

УДК 666.913.2

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-2-284-289

ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришкова В. И.

*Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: vladgri@ukr.net*

Изучено влияние тяжелой воды (оксида дейтерия, D₂O) на процесс отверждения строительного гипса. Проведено сравнение параметров процесса отверждения (времена начала и окончательного отверждения) в обычной и тяжелой воде. Показано, что процесс отверждения в тяжелой воде в сравнении с обычной замедляется примерно на 20–30 % без потери механической прочности отливок. Обсуждаются причины отмеченных эффектов в связи с известными механизмами процесса отверждения полуводного сульфата кальция.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, тяжелая вода.

ВВЕДЕНИЕ

Строительный гипс (полуводный сульфат кальция, CaSO₄·0,5H₂O), являющийся очень важным продуктом в производстве строительных материалов, и в настоящее время всесторонне изучается, несмотря на то, что сам процесс отверждения гипса хорошо известен и достаточно подробно изучен [1, 2]. В частности, в последнее время много внимания уделяется исследованиям в области термодинамики процессов отверждения полуводного и безводного сульфата кальция [3, 4], процессам сорбции, в частности ионов свинца, на гипсе [5], процессам твердофазной рекристаллизации двухводного гипса с целью увеличения его прочности [6], использованию полуводного α-сульфата кальция в качестве водорастворимого шаблона для синтеза полых нано- и микроразмерных сферических частиц оксида цинка (ZnO) с высокой фотокаталитической активностью [7, 8].

Несмотря на то, что частично дейтерированный гипс ранее был получен и даже исследовался методом ЯМР на ядрах дейтерия для изучения движений молекул координированной тяжелой воды (двухсайтовый C2-скачок на 180° вокруг биссектрисы угла D–O–D) [9], данных по скорости отверждения полуводного гипса в тяжелой воде в литературе не обнаружено. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение отверждения полуводного строительного гипса с использованием тяжелой воды (D₂O) вместо обычной воды (H₂O) с точки зрения влияния изотопного замещения на скорость процесса отверждения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: строительный гипс марки Г5, тяжелая вода (D₂O, перегнанная, изотопное содержание дейтерия 99,8 %).

Для получения отвержденных гипсовых образцов брали навески гипса по 2,0 г к которым добавляли по 1,3 мл тяжелой или обычной дистиллированной воды. Смесь интенсивно перемешивали в ступке с помощью пестика в течение 10 с. Получившуюся гипсовую массу переносили на подложку и фиксировали время начала и окончания отверждения образца. Момент помутнения глянцевої поверхности гипсовой смеси отмечали как начало процесса отверждения. Время окончательного отверждения определялось в момент, когда образец при надавливании и легком ударе стеклянной палочкой перестает деформироваться и издает характерный «стеклянный» звук.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение процесса отверждения гипса проводилось по используемой нами методике, заключающейся в быстром замешивании гипса с водой или тяжелой водой. Время начала процесса схватывания определялось по исчезновению глянцевого блеска исходной гипсовой массы вследствие начала процесса кристаллизации двухводного сульфата кальция, а время окончания отверждения как момент потери пластичности при надавливании на гипсовую массу твердым (металлическим или стеклянным) предметом с появлением характерного «стеклянного» звука при слабом ударе. Для решения вопроса влияния изотопного замещения на время процесса отверждения (схватывания и окончательного затвердевания) использовались различные партии строительного гипса марки Г5 с началом схватывания от 4 до 10 минут (образцы 1–3) и образец гипса Г5 дополнительно выдержанный в сушильном шкафу при 170 °С в течение суток (образец 4) для разложения следовых количеств двухводного сульфата кальция в исходном промышленном образце гипса Г5.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

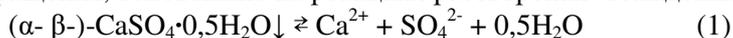
Таблица 1

Отверждения гипса в обычной и тяжелой воде

Образец гипса Г5	Начало отверждения (мин)		Окончание отверждения (мин)	
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
1	4	5	15	20
2	7	9	20	25
3	10	13	25	35
4	17	23	60	75

Из полученных результатов видно, что при использовании тяжелой воды вместо обычной наблюдается замедление как времени начала отверждения гипса, так и времени окончания этого процесса, в среднем приблизительно на 20–30 %.

Полученные результаты, разумеется, не имеют практического значения, однако интересны с точки зрения подтверждения имеющихся данных по механизмам процесса гидратации полуводного сульфата кальция. Имеющиеся в настоящее время данные по механизмам отверждения гипса обобщены, например, в относительно новой обзорной статье [10]. Общепринятая точка зрения на процесс схватывания и затвердевания полугидратов сульфата кальция (известны α - и β -полугидраты, несколько различающиеся растворимостью) включает фазовые превращения, основанные на реакциях растворения–осаждения (равновесия 1–2):



Поскольку дигидрат сульфата кальция в присутствии воды термодинамически более стабилен, чем полугидраты, то это и является движущим фактором процесса отверждения, при этом растворимость полугидратов сульфата кальция в воде при комнатной температуре выше, чем растворимость дигидрата. Это приводит к тому, что твердая фаза предшественника (полугидрата) через процесс диффузии поставляет ионы Ca^{+2} и SO_4^{-2} , необходимые для осаждения менее растворимого конечного продукта – дигидрата сульфата кальция. В процессе осаждения также выделяют несколько стадий – гелеобразование (коллоидизация), рост зародышевых кристаллов дигидрата и их окончательное срастание, сцепление и переплетение друг с другом.

В реальных цифрах, приведенных например в [11], растворимость α -полугидрата при 0 °С составляет 1,2 г и 0,9 г при 20 °С. Для β -полугидрата несколько ниже – 0,8 г при 0 °С и 0,65 г при 20 °С. При этом температурная зависимость растворимости обоих полугидратов имеет ретроградный характер (убывание с повышением температуры) и плавно спадает к значению 0,2 г при 100 °С. Тогда как растворимость дигидрата сульфата кальция практически не меняется с температурой и находится на уровне 0,17–0,21 г в диапазоне температур 0–100 °С (с очень слабо выраженным максимумом при 30–50 °С). Поскольку при 100 °С растворимости обоих полугидратов и дигидрата практически одинаковы и низки (по данным ряда других источников при 100 °С растворимость снижается до 0,067 г сульфата кальция на 100 г воды), то и процесс фазового превращения протекает крайне медленно, что хорошо подтверждает известный факт о резком замедлении процесса отверждения гипса при температурах близких к 100 °С. Очевидно, что фактор растворимости и температура играют определяющую роль в процессе отверждения полугидратов сульфата кальция.

С этой точки зрения рассмотрим исследованное в настоящей работе влияние изотопного замещения (использование тяжелой воды вместо обычной) на процесс отверждения гипса. Данных по растворимости как полугидратов, так и дигидрата сульфата кальция в тяжелой воде найти в литературе не удалось, однако хорошо известно, что растворимость большинства солей в тяжелой воде ниже в сравнении с обычной водой. Первые исследования в этом направлении были выполнены и проанализированы еще в 1948 году [12] и более ранних работах, цитируемых в этом источнике. Автор [12] показал, что имеется значительное различие в растворимости широкого ряда исследованных солей в тяжелой и обычной воде (в тяжелой растворимость ниже). Этот же автор наблюдал и значительно меньшую активность

хлорида калия в процессе транспорта ионов через мембраны и высказал предположение, что все наблюдаемые эффекты по растворимости и активности обусловлены не различием в диэлектрической постоянной воды и тяжелой воды, которые практически изодиэлектричны (при 25 °С ϵ составляет 78,54 для воды и 78,25 для тяжелой воды), как бы следовало из теории Дебая-Хюккеля, а структурными различиями тяжелой и обычной воды, большей температурной стабильностью молекулярных ассоциатов в тяжелой воде в сравнении с обычной и различиями в энергии сольватации ионов в обычной и тяжелой воде. Полученные данные были подтверждены и уточнены в значительно более поздней работе [13], где была детально изучена температурная зависимость растворимости хлорида калия в обычной и тяжелой воде.

Найденную в настоящей работе закономерность замедления процессов схватывания гипса на начальном и конечном этапах очевидно и следует объяснить именно уменьшением растворимости α - и β -полугидратов сульфата кальция (в обычном строительном гипсе β -полугидрат является преобладающим) и как следствие этого – замедление процесса диффузии ионов от полугидратов в жидкую фазу (D_2O) и замедление всего процесса в целом. Можно также предположить, что и без того более низкая растворимость конечного двухводного сульфата кальция не сильно понижается в тяжелой воде, так как в противном случае это привело бы к ускорению второй стадии – а именно образованию и росту зародышевых кристаллов двухводного сульфата кальция и их окончательной кристаллизации.

Точное определение растворимости дигидрата и особенно полугидратов сульфата кальция в тяжелой, как и в обычной, воде представляет нетривиальную задачу [14] и в данной работе не могло быть однозначно выполнено, но может представлять интерес для специалистов в данной области химии.

Качественное исследование прочностных свойств полученных образцов гипсовых отливок с использованием тяжелой воды вместо обычной показало, что прочность отливок не снижается. Количественное изучение прочностных свойств гипсовых отливок на основе тяжелой воды на сжатие и изгиб предполагается в дальнейшем в отдельном исследовании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обнаружен эффект замедления процессов отверждения полуводного сульфата кальция (строительного гипса) при замене обычной воды на тяжелую (оксид дейтерия).
2. Показано, что времена схватывания и окончательного твердения увеличиваются в среднем на 20–30 % без потери механической прочности отливок.
3. Обсуждены возможные причины обнаруженного эффекта в рамках известных к настоящему времени механизмов процесса отверждения гипса.

Список литературы

1. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

2. Попов К. Н. Строительные материалы и изделия: учебник для вузов / К. Н. Попов, М. Б. Каддо. – М.: Высшая школа, 2005. – 438 с.
3. Dehydration Pathways of Gypsum and the Rehydration Mechanism of Soluble Anhydrite γ -CaSO₄ / Y. Tang, J. Gao, Ch. Liu, [et al.] // ACS Omega. – 2019. – Vol. 4. – № 4. – P. 7636–7642.
4. Voigt W. Solubility of anhydrite and gypsum at temperatures below 100°C and the gypsum-anhydrite transition temperature in aqueous solutions: a re-assessment / W. Voigt, D. Freyer // Front. Nucl. Eng. – 2023. – Vol. 2. – P. 1208582. doi: 10.3389/fnuen.2023.1208582.
5. Calcium Sulfate Hemihydrate Whiskers Obtained from Flue Gas Desulfurization Gypsum and Used for the Adsorption Removal of Lead / X. Wang, L. Wang, Y. Wang [et al.] // Crystals. – 2017. – Vol. 7. – P. 270. doi:10.3390/cryst7090270.
6. Mechanism of gypsum hardening / V. Petropavlovskaya, T. Novichenkova, A. Pustovgar [et al.] // XXVII R-S-P Seminar 2018, Theoretical Foundation of Civil Engineering, MATEC Web of Conferences. – 2018. – Vol. 196. – P. 04096. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819604096>.
7. Alpha-calcium sulfate hemihydrate used as a water-soluble template for the synthesis of ZnO hollow microspheres / J. Li, L. Wu, C. Jia [et al.] // Materials Chemistry Frontiers. – 2022. – P. IF 7. DOI:10.1039/d1qm01659h.
8. α -Calcium Sulfate Hemihydrate Nanorods Synthesis: A Method for Nanoparticle Preparation by Mesocrystallization / Q. Chen, C. Jia, Y. Li [et al.] // Langmuir. – 2017. – Vol. 33. – № 9. – P. 2362–2369. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00013>.
9. Water dynamics in deuterated gypsum, CaSO₄·2D₂O, investigated by solid state deuterium NMR / C. Tobar, R. Cordova, T. Solomon [et al.] // J. Magn. Reson., Journal of Magnetic Resonance. – 2020. – Vol. 310. – P. 106640. doi: 10.1016/j.jmr.2019.106640.
10. Ishikawa K. Bone Substitute Fabrication Based on Dissolution-Precipitation Reactions / K. Ishikawa // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 1138–1155. doi:10.3390/ma3021138.
11. Ishikawa K. Calcium phosphate cement. In: Bioceramics and Their Clinical Application / K. Ishikawa – Kokubo T., Ed.; – New York: CRC Press, 2008. – P. 438–463.
12. Noonan E. C. Solubility of Salts in Deuterium Oxide / E. C. Noonan // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – Vol. 70, № 9. – P. 2915–2918. <https://doi.org/10.1021/ja01189a026>.
13. Sunier A. A. The solubility of potassium chloride in ordinary and heavy water / A. A. Sunier, J. Baumbach // J. Chem. Eng. Data. – 1976. – Vol. 21, № 3. – P. 335–336. <https://doi.org/10.1021/je60070a011>.
14. Лебедев А. Л. Растворимость гипса в воде (25 °С) / А. Л. Лебедев, В. Л. Косоруков // Геохимия. – 2017. – № 2. – С. 171–177.

EFFECT OF HEAVY WATER ON GYPSUM CURING

Grishkovets V. I.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia
E-mail: vladgri@ukr.net*

The influence of heavy water (deuterium oxide, D₂O) on the process of gypsum curing was studied. The parameters of the curing process (start and final curing times) in normal and heavy water were compared. It is shown that the curing process in heavy water in comparison with ordinary water slows down by about 20–30 % without loss of mechanical strength of castings. The reason for these effects is discussed in connection with the known mechanisms of the curing process of semi-aqueous calcium sulfate.

The regularity of slowing down the processes of gypsum setting at the initial and final stages found in this work is obviously and should be explained by the decrease in the

solubility of α - and β -semihydrates of calcium sulfate and, as a consequence, by slowing down the diffusion of ions from semihydrates into the liquid phase and slowing down the whole process. It can also be assumed that the already lower solubility of the final dihydrated calcium sulfate is not greatly reduced in heavy water, because otherwise it would lead to acceleration of the second stage – namely, the formation and growth of nucleated crystals of calcium sulfate dihydrate and their final crystallization.

Qualitative study of the strength properties of the obtained samples of gypsum castings using heavy water instead of ordinary water showed that the strength of castings does not decrease.

Keywords: binder materials, gypsum, heavy water, deuterium oxide.

References

1. Butt Yu. M., Sychev M. M., Tamashev V. V., *Chemical technology of knitting materials: the textbook for high schools*, 472 p. (High school, Moscow, 1980). (In Russ.).
2. Popov K. N., Kaddo M. B., *Building materials and products: a textbook for high schools*, 438 p. (High school, Moscow, 2005). (In Russ.).
3. Tang Y., Gao J., Liu Ch., Chen X., Zhao Y., Dehydration Pathways of Gypsum and the Rehydration Mechanism of Soluble Anhydrite γ -CaSO₄, *ACS Omega*, **4**, (4), 7636 (2019).
4. Voigt W., Freyer D., Solubility of anhydrite and gypsum at temperatures below 100°C and the gypsum-anhydrite transition temperature in aqueous solutions: a re-assessment, *Front. Nucl. Eng.*, **2**, 1208582 (2023). doi: 10.3389/fnuen.2023.1208582.
5. Wang X., Wang L., Wang Y., Tan R., Ke X., Zhou X., Geng J., Hou H., Zhou M., Calcium Sulfate Hemihydrate Whiskers Obtained from Flue Gas Desulfurization Gypsum and Used for the Adsorption Removal of Lead, *Crystals*, **7**, 270 (2017).doi:10.3390/cryst7090270.
6. Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Pustovgar A., Buryanov A., Petropavlovskii K., Mechanism of gypsum hardening, *XXVII R-S-P Seminar 2018, Theoretical Foundation of Civil Engineering MATEC Web of Conferences*, **196**, 04096 (2018), <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819604096>
7. Li J., Wu L., Jia C., Chen Q., Song Z., Guan B., Alpha-calcium sulfate hemihydrate used as a water-soluble template for the synthesis of ZnO hollow microspheres, *Materials Chemistry Frontiers*, IF 7 (2022). DOI:10.1039/d1qm01659h.
8. Chen Q., Jia C., Li Y., Xu J., Guan B., Yates Z. M., α -Calcium Sulfate Hemihydrate Nanorods Synthesis: A Method for Nanoparticle Preparation by Mesocrystallization, *Langmuir*, **33**, 9, 2362 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00013>.
9. Tobar C., Cordova R., Solomon T., Palombo K., Olivares G., Helston J., Luo W., Cizmeciya D., Benesi A., Water dynamics in deuterated gypsum, CaSO₄·2D₂O, investigated by solid state deuterium NMR, *J. Magn. Reson., Journal of Magnetic Resonance*, **310**, 106640 (2020). doi: 10.1016/j.jmr.2019.106640.
10. Ishikawa K., Bone Substitute Fabrication Based on Dissolution-Precipitation Reactions, *Materials*, **3**, 1138 (2010). doi:10.3390/ma3021138.
11. Ishikawa K., Calcium phosphate cement. In: *Bioceramics and Their Clinical Application*; pp. 438–463 (Kokubo T., Ed.; CRC Press: New York, NY, USA, 2008).
12. Noonan E. C., Solubility of Salts in Deuterium Oxide; *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, (9), 2915 (1948). <https://doi.org/10.1021/ja01189a026>.
13. Sunier A. A., Baumbach J., The solubility of potassium chloride in ordinary and heavy water, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, (3), 335 (1976). <https://doi.org/10.1021/je60070a011>.
14. Lebedev A. L., Kosorukov V. L., Solubility of gypsum in water (25 °C), *Geochemistry*, (2), 171 (2017). (In Russ.).