

УДК 691.263.5

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ
В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ**

*А.С. КАТУЛЬСКАЯ; канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА
(Полоцкий государственный университет)*

Представлены результаты исследования, направленного на проведение сравнительного анализа влияния дефеката Слуцкого сахарорафинадного комбината, шлама водоподготовки Новополоцкой ТЭЦ, байпасной пыли ОАО «Кричевцементношифер» на физико-механические свойства гипсовых вяжущих. Выполнены исследования по определению водопоглощения, сроков схватывания гипсового вяжущего, а также прочностных характеристик гипсового камня в возрасте 7 и 28 суток. Установлено, что использование дефеката в качестве модификатора оказывает положительное влияние на сроки схватывания гипсового вяжущего и на прочность на изгиб гипсового камня; модификация свойств гипсового вяжущего шламом водоподготовки увеличивает прочностные характеристики гипсового камня до 1,7 раза; оптимальное количество байпасной пыли в составе гипсового вяжущего составляет 5% от массы вяжущего, что позволяет увеличить прочность на изгиб и сжатие гипсового камня в 1,7 раза.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, шлам водоподготовки, байпасная пыль, дефекат, водопоглощение, модификатор, сроки схватывания, прочность на изгиб, прочность на сжатие.

Введение. Разработке добавок-модификаторов гипсовых вяжущих посвящено значительное количество исследований. Основная цель введения таких добавок – повышение водостойкости, прочности и морозостойкости изделий на основе гипса, регулирование сроков схватывания, повышение водоудерживающей способности строительной смеси. Добавки существенно влияют на протекание гидратации и формирование структуры минеральных вяжущих: изменение размера и морфологии кристаллов, состояние межфазной поверхности, пористости. Основными компонентами добавок являются: гидравлическое вяжущее вещество – портландцемент любой разновидности; активные тонкодисперсные кремнесодержащие материалы; суперпластификаторы [1]; регуляторы сроков схватывания и твердения; стабилизаторы [2]. Тем не менее задача упрощения технологии и снижения энергозатрат при производстве модификаторов гипсовых вяжущих, снижения их стоимости за счет применения недефицитного сырья остается актуальной. Перспективное направление повышения экономической и технологической эффективности гипсовых вяжущих – применение добавок на основе промышленных отходов.

Основная часть. В работе [2] показано, что использование карбидного ила, получаемого от производства ацетилена в ацетиленовых генераторах при разложении карбида кальция, и биокремнезема в качестве компонентов гипсового вяжущего приводит к образованию малорастворимых низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняющих структуру материала и препятствующих проникновению влаги внутрь затвердевшего гипса.

Разработанное вяжущее обладает повышенной в 1,8...2,2 раза водостойкостью с коэффициентом размягчения до 0,91.

Отмечается [2], что вяжущее и бетоны на его основе имеют:

- меньшую в 1,5...3 раза открытую пористость;
- большую в 1,4...1,6 раза прочность на сжатие;
в 2...3 раза морозостойкость;
- в 2,5...2,7 раза водонепроницаемость;
- пониженную в 2,1...2,3 раза ползучесть;
в 3,5...3,8 раза усадку относительно исходного гипса и гипсокерамзитобетона.

Кроме того, вяжущее и бетоны на его основе не требуют специальных условий выдерживания в сравнении с другими многокомпонентными гипсовыми вяжущими.

Исследования А.Р. Гайфуллина [3] показали возможность применения для улучшения физико-механических свойств гипсового вяжущего керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака. Установлено, что при введении в оптимальных количествах добавок молотых до удельной поверхности 500 м²/кг керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака совместно с добавками извести и суперпластификатора в состав гипсового вяжущего увеличивается количество новообразованных низкоосновных гидросиликатов кальция, заполняющих поры с образованием более плотной и мелкозернистой структуры искусственного камня, при снижении общей пористости на 34,4%, объема открытых пор на 14,2%, повышении прочности в 2,5 раза, коэффициента размягчения до 0,96, а также долговечности в результате

уменьшения содержания свободной группы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и создания необходимых условий для прекращения образования и роста количества этtringита в затвердевшем искусственном камне.

В экспериментальных исследованиях, отраженных в работе [4], гипсовый камень подвергали дегидратации совместно с карбонатсодержащей добавкой из шлама водоумягчения ТЭЦ. Прочность гипсового камня по сравнению с вяжущим без добавки повысилась на 20%, а коэффициент размягчения увеличился с 0,3 до 0,55. Установлено, что наполнитель следует вводить при тонкости помола не более 10% по остатку на сите № 008. В качестве одного из вариантов предложен технологический цикл, исключаящий предварительный помол и сушку карбонатсодержащего наполнителя, что позволяет снизить энергозатраты на подготовку компонентов вяжущего и упростить технологию его производства.

В исследованиях [5] показана возможность использования шлама водоподготовки в качестве компонента гипсового вяжущего, модифицированного тонкомолотым кварцевым песком. Установлено, что при оптимальном количестве (15%) в составе гипсового вяжущего сроки схватывания остаются на уровне бездобавочных составов, не изменяется также и водопотребность. Прочностные характеристики находятся на уровне контрольных образцов, что свидетельствует о возможности использования шламовых отходов в составе гипсовых вяжущих. Отмечается, что замена части гипса на шлам водоподготовки в составе вяжущих позволит снизить объёмы данного отхода производства, не снижая физико-механических характеристик гипсовых вяжущих веществ.

В работе [6] рассматривалось влияние дефеката в условиях СВЧ-поля на основные физико-механические свойства гипсовых композиционных материалов с его использованием. Дефекат вводили в количестве 5 и 10% от массы гипсового вяжущего. Вводимый дефекат подвергали обработке в СВЧ-поле мощностью 300, 450 и 700 Вт в течение от 5 до 30 минут. Показано [6], что при обработке дефеката СВЧ-облучением происходит удаление адсорбционно-связанной воды и разложение сахаратов кальция и органических веществ, при этом увеличивается дисперсность частиц шлама и его поверхность становится химически активной. При введении активированного дефеката в условиях СВЧ-поля мощностью 450 Вт прочность композиционных гипсовых вяжущих увеличивается в 1,4 раза по сравнению с образцами, в состав которых вводили необработанный дефекат.

Аналогичные отходы образуются и на территории Республики Беларусь. Ведущим предприятием Республики Беларусь по производству сахара и готовой товарной продукции является ОАО «Слущкий сахарорафинадный комбинат». Предприятие перерабатывает около 28,4% общего объёма поступающей от сельхозпроизводителей сахарной свеклы и производит 27,5% сахара. На комбинате в процессе производства сахара на стадии заготовки и переработки сахара образуется фильтрационный осадок (дефекат) – известково-кальциевый материал, образующийся в процессе очистки диффузионного сока известью. Общий объём образующегося дефеката составляет 53829,6 т/год. Большинство отходов сахарного производства практически не утилизируются, что приводит к их накоплению. По своему химическому составу содержание карбоната кальция в дефекате составляет до 75% [7].

На предприятии ОАО «Кричевцементношифер» одним из отходов производства является байпасная пыль, образующаяся при отведении части высокотемпературных отходящих газов из вращающейся печи с целью снижения процессов настылеобразования в циклонном теплообменнике. Химический состав пыли характеризуется повышенным содержанием CaO (57,2%) [8].

На крупных предприятиях образуется значительное количество шлама водоподготовки, образующегося на водоподготовительных установках в процессе обработки воды, которая предназначена для восполнения потерь пара конденсата, сетевой воды ТЭЦ и потребителями. Качество очищенной воды, подаваемой в пароводяной цикл котлов, должно обеспечить безаварийный режим их работы, от чего во многом зависит режим работы всей ТЭЦ [9]. Хранятся такие отходы в шламоотвалах, занимающих значительные территории. Практически половина шлама водоподготовки образуется на территории Витебской области. Наиболее крупный производитель шлама – Новополоцкая ТЭЦ (11050 т/год).

Для промышленных предприятий остро стоит вопрос сокращения площадей, занятых шламоотвалами. Данная задача в проведённых исследованиях решается путём выполнения сравнительного анализа влияния сахарного дефеката, шлама водоподготовки, байпасной пыли на физико-механические свойства гипсовых вяжущих с целью определения эффективности их применения в качестве модификаторов гипсовых вяжущих.

Характеристика материалов и методика проведения исследований. Для проведения экспериментальных исследований физико-механических свойств композиций использовался гипс строительный «Тайфун Мастер» № 35 марки Г-5 III А производства ООО «Тайфун», который соответствует характеристикам ГОСТ 125 [10]. В качестве модифицирующих добавок использовались дефекат Слущкого сахарорафинадного комбината, шлам водоподготовки Новополоцкой ТЭЦ и байпасная пыль ОАО «Кричевцементношифер».

Для проведения исследований дефекат модифицировали путём термоактивации при температуре 200 °С в режиме мягкого нагрева и термоудара [11].

При мягком нагреве дефекат помещали в холодный сушильный шкаф марки «SNOL 58/350» и нагревали до заданной температуры, выдерживали в течение одного часа и охлаждали.

При режиме «термоудар» дефекат помещали в сушильный шкаф марки «SNOL 58/350», предварительно нагретый до заданной температуры, выдерживали в течение одного часа, затем охлаждали.

Термоактивированный дефекат просеивали на механических ситах марки СМ. Использовалась фракция дефеката, прошедшая через сито № 02.

Для проведения исследований дефекат растворяли при перемешивании в воде, после чего засыпали весь объём гипса.

Фильтрационный осадок вводили в количестве 5, 10, 15% от массы вяжущего вещества.

Химический состав дефеката Слуцкого сахарорафинадного комбината приведен в таблице 1.

Таблица 1. – Химический состав дефеката Слуцкого сахарорафинадного комбината

CaCO ₂	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Органические соединения
60,0...75,0%	0,2...0,7%	0,2...0,9%	0,3...1,0%	10,0... 15,0%

Шлам водоподготовки Новополоцкой ТЭЦ использовался в количестве 5, 10, 15% от массы вяжущего вещества. Основное содержащееся в шламе соединение – карбонат кальция (62,8...68,2%).

Для проведения исследований шлам высушивали в сушильном шкафу марки «SNOL 58/350» в течение 5 часов до постоянной массы при температуре 110 °С. Высушенный шлам после охлаждения размалывали и просеивали на механических ситах марки СМ. Использовалась фракция шлама, прошедшая через сито № 02.

В таблице 2 приведен химический состав шлама водоподготовки Новополоцкой ТЭЦ.

Таблица 2. – Химический состав шлама водоподготовки Новополоцкой ТЭЦ

CaCO ₃	3MgCO·MgOH·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Fe(OH) ₃	SiO ₂	CaSiO ₃	Органические соединения
62,8...68,2%	5,8...10,6%	3...9,5%	4,1...6,7%	0,5...4,7%	3,9...6,6%	4,9...8,9%

Байпасную пыль просеивали на механических ситах марки СМ. Использовалась фракция пыли, прошедшая через сито № 02. Модификатор вводили в количестве 5, 10, 15% от массы вяжущего. Химический состав байпасной пыли ОАО «Кричевцементношифер» приведен в таблице 3.

Таблица 3. – Химический состав байпасной пыли ОАО «Кричевцементношифер»

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	Cl	SO ₃	ппп
21,96	3,72	3,88	57,23	1,18	0,36	3,94	2,96	0,17	4,56	1,28

Определение физико-механических характеристик гипсовых вяжущих проводилось на стандартных образцах-балочках размером 4×4×16 см, подготовленных из теста нормальной густоты. Образцы выдерживались в нормальных условиях при температуре 20±2 °С и относительной влажности воздуха 95±5% в течение 7 и 28 суток, после чего определялась прочность образцов-балочек, высушенных до постоянной массы, на прессе гидравлическом марки ПГМ-500 МГ 4А в соответствии с ГОСТ 23789 [12].

Результаты исследований по определению физических свойств модифицированного гипсового вяжущего приведены в таблице 4.

Анализ полученных результатов позволяет установить, что при введении дефеката наступает отдаление сроков схватывания гипсового вяжущего. Так, при введении дефеката, модифицированного в режиме «мягкий нагрев», в количестве 15% от массы вяжущего вещества (состав 4), начало сроков схватывания наступает на 1 ч 57 мин, конец сроков схватывания – на 2 ч 28 мин позже, чем у контрольного образца без модификатора. При введении дефеката в количестве 15% от массы вяжущего вещества (состав 7),

активированного в режиме «термоудар», наступление начала и конца сроков схватывания отодвигается соответственно на 2 ч 7 мин и 2 ч 31 мин по сравнению с контрольными образцами. При этом образцы данного состава характеризовались максимальным уменьшением плотности на 18,5%, а показатели водопоглощения и общей пористости незначительно отличались от контрольных значений.

Снизить показатель водопоглощения позволило введение шлама водоподготовки. При введении шлама водоподготовки в количестве 5% от массы гипсового вяжущего (состав 8) позволило достичь снижения водопоглощения на 22,4% по сравнению с контрольными образцами. При введении шлама водоподготовки в количестве 10 и 15% от массы гипсового вяжущего водопоглощение снижается на 6,1 и на 14,3% соответственно.

Таблица 4. – Физические свойства модифицированного гипсового вяжущего

Номер состава	Наименование модификатора	Содержание модификатора, % от массы вяжущего вещества	Сроки схватывания, ч-мин		Плотность, м ³ /кг	Водопоглощение, %	Общая пористость, %
			начало	конец			
1	Без модификатора	0	0-3	0-12	1625	4,9	7,9
2	Дефекат*	5	0-22	0-38	1472	11,9	17,5
3	Дефекат*	10	1-14	2-10	1441	8,0	11,5
4	Дефекат*	15	2-00	2-40	1484	7,6	11,3
5	Дефекат**	5	0-55	1-35	1484	14,4	21,4
6	Дефекат**	10	1-25	1-40	1535	6,3	9,7
7	Дефекат**	15	2-10	2-43	1324	5,5	7,3
8	Шлам	5	0-8	0-15	1695	3,8	6,4
9	Шлам	10	0-6	0-15	1616	4,6	7,4
10	Шлам	15	0-5	0-13	1676	4,2	7,0
11	Байпасная пыль	5	0-6	0-14	1631	10,2	16,6
12	Байпасная пыль	10	0-8	0-17	1597	14,6	23,3
13	Байпасная пыль	15	0-12	0-22	1455	11,7	17

* – термоактивация дефеката в режиме мягкого нагрева; ** – термоактивация дефеката в режиме термоудара

В результате проведенного исследования установлено следующее:

- при введении байпасной пыли в количестве 15% от массы гипсового вяжущего (состав 13) начало сроков схватывания наступает на 9 минут позже, чем у контрольных образцов;
- конец сроков схватывания – на 10 минут.

Кроме того, введение байпасной пыли в качестве модификатора не позволяет снизить водопоглощение гипсового камня:

- при введении байпасной пыли в количестве 5% (состав 10) водопоглощение образцов увеличивается в 2 раза;
- при введении 10% – в 3 раза;
- при введении 15% – в 2,4 раза по сравнению с немодифицированными образцами.

Результаты исследований по определению механических свойств модифицированного гипсового камня приведены в таблице 5.

Анализ полученных данных показал:

- при введении дефеката в количестве 5 и 10% (состав 5 и 6) при его активации в режиме «термоудар» прочность на изгиб в возрасте 28 суток увеличивается на 9,4% по сравнению с прочностью контрольных образцов;
- введение шлама водоподготовки в качестве модификатора (состав 8) позволяет увеличить прочность на изгиб на 75% и прочность на сжатие на 56,9% по сравнению с образцами без модификатора;
- при введении байпасной пыли в количестве 5% от массы вяжущего вещества (состав 11) прочность на изгиб и сжатие увеличивается на 75 и 65,3% соответственно.

Таблица 5. – Механические свойства модифицированного гипсового камня

Номер состава	Наименование модификатора	Содержание модификатора, % от массы вяжущего вещества	Прочность в возрасте 7 сут, МПа (%)		Прочность в возрасте 28 сут, МПа (%)	
			на изгиб	на сжатие	на изгиб	на сжатие
1	Без модификатора	0	2,9 (100)	4,8 (100)	3,2 (100)	7,2 (100)
2	Дефекат*	5	2,9 (100)	4,5 (93,8)	2,7 (84,4)	5,9 (81,9)
3	Дефекат*	10	1,8 (62,1)	2,2 (45,8)	2,5 (78,1)	4,2 (58,3)
4	Дефекат*	15	0,7 (24,1)	0,8 (16,7)	1,2 (37,5)	1,4 (19,4)
5	Дефекат**	5	2,2 (75,9)	2,5 (52,1)	3,5 (109,4)	4,1 (56,9)
6	Дефекат**	10	1,0 (34,5)	1,3 (27,1)	3,5 (109,4)	1,6 (22,2)
7	Дефекат**	15	0,9 (31,0)	0,5 (10,4)	1,4 (43,8)	1,2 (16,7)
8	Шлам	5	3,3 (113,8)	7,7 (160,4)	5,6 (175,0)	11,3 (156,9)
9	Шлам	10	3,1 (106,9)	6,2 (129,2)	5,3 (165,6)	10,5 (145,8)
10	Шлам	15	3,1 (106,9)	6,0 (125,0)	3,1 (96,9)	10,2 (141,7)
11	Байпасная пыль	5	4,0 (137,9)	6,4 (133,3)	5,6 (175,0)	11,9 (165,3)
12	Байпасная пыль	10	3,4 (117,2)	6,5 (135,4)	3,6 (112,5)	11,1 (154,2)
13	Байпасная пыль	15	3,1 (106,9)	6,5 (135,4)	3,5 (109,4)	7,8 (108,3)

* – термоактивация дефеката в режиме мягкого нагрева; ** – термоактивация дефеката в режиме термоудара

Закключение. Дефекат сахарного производства может применяться как добавка-модификатор, увеличивая сроки схватывания гипсового вяжущего:

- начало схватывания до 2 ч 10 мин;
- конец схватывания до 2 ч 43 мин.

При этом дозировка должна составлять 15% от массы гипсового вяжущего, а подготовка дефеката должна включать термоактивацию в режиме «термоудар».

Применение шлама водоподготовки и байпасной пыли эффективно для повышения прочностных характеристик гипсового камня:

- при введении в состав гипсового вяжущего шлама водоподготовки в количестве 5% от массы вяжущего водопоглощение снижается на 1,1%; прочность на сжатие гипсового камня увеличивается в 1,75 раза, прочность на изгиб – в 1,6 раза;
- при дозировке байпасной пыли 5% от массы гипсового вяжущего прочность на изгиб и сжатие увеличивается в 1,7 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баженов, Ю.М. Технология сухих строительных смесей / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов. – М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2011. – 109 с.
2. Добавка для модификации гипсовых вяжущих, строительных растворов и бетонов на их основе : пат. RU 2260572 / П.А. Ефимов, А.П. Пустовгар. – Оpubл. 20.09.2005. – С. 1–7.
3. Композиционное гипсовое вяжущее с добавками извести и керамзитовой пыли / Р.З. Рахимов [и др.] // Вестн. Волгогр. гос. архитектурно-строительного ун-та. – 2013. – № 31-2. – С. 149–155.
4. Морева, И.В. Эффективные композиционные материалы на основе низкомарочного строительного гипса : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / И.В. Морева. – Иваново, 2009. – 40 с.
5. Валеев, Р.Ш. Утилизация шламовых отходов водоочистки в строительной композиции с использованием минерального наполнителя вяжущего / Р.Ш. Валеев // Вестн. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 278–280.
6. Использование дефеката, активированного СВЧ-излучением, в составе гипсовых композиционных вяжущих / М.Ю. Федорина [и др.] // Новая наука: современное состояние и пути развития. – 2016. – № 6-2. – С. 218–221.

7. Терешко, А.М. Перспективные направления использования отходов свеклосахарного производства / А.М. Терешко // Сборник материалов 72-й студенческой науч.-техн. конф., Минск, 20–28 апр. 2016 г. ; Белорус. нац. техн. ун-т, фак. горного дела и инженерной экологии. Секция «Экологический менеджмент». – Минск, 2016. – С. 97–100.
8. Шиков, Д.Н. Использование байпасной пыли [Электронный ресурс] / Д.Н. Шиков // Информационно-маркетинговый узел М-ва образования Респ. Беларусь. – Режим доступа: <http://imu.icm.by/ru/node/37062>. – Дата доступа: 08.06.2019.
9. Касимов, А.М. Экологические и экономические инструменты сокращения ущерба окружающей среде со стороны накопителей промышленных отходов / А.М. Касимов, И.В. Гуренко, И.Н. Мацевитая // Экология и промышленность. – 2013. – № 1. – С. 79–83.
10. Вяжущие гипсовые. Технические условия : ГОСТ 125-79 / Госстрой ССР. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 5 с.
11. Структура композиционных материалов на гипсовом вяжущем с использованием термоактивированного дефеката / И.В. Старостина [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 224–229.
12. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний : ГОСТ 23789-79 / Госстрой ССР. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 1987. – 10 с.

Поступила 10.06.2019

COMPARATIVE ANALYSIS OF APPLICATION OF INDUSTRIAL WASTE AS MODIFIERS OF GYPSUM BINDERS

A. KATULSKAYA, L. PARFENOVA

The paper presents studies aimed at conducting a comparative analysis of the influence of the defecate of the Slutsk sugar refinery, sludge of water treatment of the Novopolotsk TPP, and bypass dust of OJSC “Krichevcementnoshifer” on the physical and mechanical properties of gypsum binders. Studies were carried out to determine the water absorption, the setting time of the gypsum binder, as well as the strength characteristics of gypsum stone at the age of 7 and 28 days. It has been established that the use of defecate as a modifier has a positive effect on the setting time of the gypsum binder and on the flexural strength of the gypsum stone. Modification of the properties of gypsum binder by sludge water treatment increases the strength characteristics of gypsum stone up to 1.7 times. The optimal amount of bypass dust in the composition of the gypsum binder is 5% by weight of the binder, which allows to increase the bending and compressive strength of gypsum stone by 1.7 times.

Keywords: gypsum binder, water treatment sludge, bypass dust, defecate, water absorption, modifier, setting time, strength bending strength, compressive strength.