

УДК 691.263.5

**КОМПЛЕКСНАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ ДОБАВКА
НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО****А.С. КАТУЛЬСКАЯ; канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА
(Полоцкий государственный университет)**

Представлены результаты исследований двухкомпонентной минеральной добавки на основе промышленных отходов для гипсового вяжущего. Рассмотрены составы комплексной добавки при сочетании двух компонентов: байпасная пыль и дефекат, байпасная пыль и шлам водоподготовки. Показано влияние комплексной добавки на микроструктуру гипсового камня. Определены сроки схватывания гипсового вяжущего, а также показатели водопоглощения и прочностные характеристики гипсового камня в возрасте 7 и 28 суток. Установлено, что совместное введение байпасной пыли и шлама водоподготовки позволяет увеличить прочность на изгиб, прочность на сжатие. Установлено, что введение дефеката в сочетании с байпасной пылью замедляет сроки схватывания гипсового вяжущего, обеспечивая тем самым снижение водопоглощения и прочности на сжатие.

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

Введение. Материалы и изделия из гипса на сегодняшний день – одни из наиболее востребованных на строительном рынке. Высокий спрос объясняется следующими преимуществами: хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, пожаробезопасностью, сравнительно низкой плотностью, экономичностью, а также их применение способствует поддержанию комфортного микроклимата в помещениях. Однако по сравнению с цементными составами имеются и некоторые недостатки: низкая прочность и водостойкость, недостаточная морозостойкость, ограничивающие область применения материалов и изделий из гипса условиями эксплуатации с относительной влажностью воздуха не более 60%.

Неводостойкость гипса объясняется [1] высокой растворимостью двугидрата сульфата кальция, его высокой проницаемостью и расклинивающим действием молекул воды при проникновении в межкристаллические полости. Для повышения водостойкости гипсовых изделий используются различные подходы, включая: введение минеральных и модифицирующих добавок, уплотнение, пропитку и обмазку веществами, препятствующими проникновению влаги. Одним из эффективных способов повышения водостойкости гипсовых вяжущих является введение в его состав минеральных добавок, вступающих с ним в химическое взаимодействие с образованием водостойких и твердеющих в воде продуктов как в результате химической реакции с гипсовым вяжущим, так и вследствие собственной гидратации. В этой связи несомненный интерес представляют собой отходы промышленности, содержащие в своем составе соединения, способные к такому взаимодействию. Применение отходов в производстве строительных материалов позволяет снизить объемы их хранения, а также улучшить экологическую ситуацию в промышленных регионах. Разработка на основе промышленных отходов комплексной минеральной добавки, обеспечивающей повышение водостойкости и физико-механических характеристик гипсового вяжущего, выступает как актуальная задача, подтверждающая необходимость данного исследования.

Основная часть. Изучению вопросов повышения водостойкости гипсовых вяжущих и механизму их твердения, посвящены работы А.В. Волженского. Разработанное им гипсоцементнопуццолановое вяжущее (ГЦПВ), состоит из 50–80% строительного гипса, 15–25% портландцемента и 10–25% гидравлической добавки [2]. Полученное вяжущее является быстротвердеющим (начало 4 мин, конец 20 мин) и водостойким ($K_p = 0,75–0,85$), имеет марки по прочности 100, 150. Бетоны на ГЦПВ на основе строительного гипса имеют марки 150, 200 с прочностью до 8 МПа через 2 часа [2]. Механизм структурообразования описан следующим образом: при затворении водой ГЦПВ происходит гидратация полуводного гипсового вяжущего и схватывание, а выделяющиеся кристаллы двугидрата сульфата кальция создают каркас первоначальной структуры. Портландцемент и гидравлические добавки способствуют формированию новообразований, которые являются связкой, цементирующей крупные кристаллы двугидрата сульфата кальция и защищающей их от взаимодействия с водой [2].

Автором [3], Н.В. Чернышевой, получены составы водостойких гипсовых композиционных материалов с применением техногенного сырья. Предложены и исследованы новые для строительного материаловедения виды минеральных добавок – отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, существенно отличающиеся от традиционно применяемого кварцевого сырья. Опытным путем установлены отношения между минеральной добавкой и портландцементом, обеспечивающие оптимальные ус-

ловия твердения композиционного гипсового вяжущего (КГВ). Показано, что разработанное КГВ обладает высокими показателями предела прочности на сжатие (22 МПа), коэффициент размягчения составляет 0,8. Экспериментально доказано, что минеральная добавка активно участвует в процессе гидратации, способствуя тем самым формированию нано- и микроразмерных низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняющих структуру и обеспечивающих повышение прочности и водостойкости затвердевшего гипсоцементного камня.

Композиционные гипсовые вяжущие различаются по своим физико-механическим характеристикам в зависимости от вида гипсового вяжущего и гидравлической активности минеральной добавки. Так, в работе [4] представлены результаты исследований вяжущего, состоящего из гипсовой штукатурки, таурита марки «ТС-D» и кремнезёмсодержащей добавки. Содержание комплексной добавки из таурита и кремнезёма составляло 1% от массы гипсового вяжущего. Подобраны составы композиционного гипсового вяжущего, обеспечивающие показатели предела прочности на сжатие 5,4 МПа, коэффициент размягчения – 0,45. Показано [4], что введение добавок способствовало интенсификации процесса гидратации и образованию более плотной мелкопористой структуры, что увеличило площадь контакта между кристаллическими новообразованиями и улучшило долговечность гипсовой матрицы. Отмечается [4], что задача минеральных добавок заключается в изменении скорости выращивания кристаллов, их морфологии и кристаллографических разновидностей.

Влияние минеральной добавки на основе промышленных отходов – керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака – на свойства гипсового вяжущего представлены в работе [5]. Показано, что введение керамзитовой пыли в количестве 20% и доменного шлака в количестве 30% от массы вяжущего вещества в комплексе с известью и пластификатором позволило получить гипсовый камень с более плотной и мелкозернистой структурой в отличие от состава без модификаторов, с пределом прочности на сжатие 30 МПа. Исследования показали, что в результате взаимодействия извести с керамзитовой пылью и гранулированным доменным шлаком образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, которые заполняют поры, дополнительно укрепляя контакты срастания кристаллов двуводного гипса, ограничивая тем самым возможность проникновения к ним воды и их растворения.

Эффективность композиционного гипсового вяжущего с минеральной добавкой керамзитовой пыли и отсевов мелкозернистого бетона в количестве 20% от массы гипсового вяжущего исследована в работе [6]. Авторами установлено, что отсева мелкозернистого бетона выступают в качестве пуццолановой добавки. Данные отходы содержат продукты гидратации цемента, которые включают гидросиликаты кальция группы CSH_2 , гидроксид кальция, непрореагировавшие частицы цемента, которые могут выступать как центры кристаллизации новообразований, что способствует увеличению прочности на сжатие затвердевшего гипсового вяжущего до 28,1 МПа.

Цель предлагаемого нами исследования – изучение структуры и физико-механических свойств гипсового вяжущего с минеральной двухкомпонентной добавкой двух составов, включающих байпасную пыль и дефекат, байпасную пыль и шлам водоподготовки.

Характеристика материалов и методика проведения исследований. Для проведения экспериментальных исследований использовался гипс строительный «Тайфун Мастер» № 35 марки Г-5 ША производства ООО «Тайфун» по ГОСТ 125 [7]. В качестве компонентов минеральной добавки использовались: байпасная пыль ОАО «Кричевцементношифер», дефекат Слуцкого сахарорафинадного комбината, шлам водоподготовки Новополоцкой ТЭЦ.

Для проведения исследований шлам водоподготовки, дефекат и байпасная пыль просеивались через механическое сито № 02. Размер частиц, подготовленных проб материалов, определялся при помощи метода лазерной дифракции, основанном на принципе рассеяния электромагнитных волн, на лазерном дифрактометре гранулометрического состава вещества фирмы Fritsch (Analysette 22 Micro Tec, Германия). Удельную поверхность определяли на приборе ПСХ-12 и NOVA2200. Действие прибора ПСХ-12 основано на измерении удельной поверхности порошковых материалов методом по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка и соответствующих ей среднemasсовых размеров частиц. Определение удельной поверхности на приборе NOVA2200 основано на методе БЭТ и включает две стадии: оценку по изотерме адсорбции емкости монослоя и расчет удельной поверхности с использованием молекулярной площади газа. В таблице 1 представлен фракционный состав и показатели удельной поверхности материалов.

В составе дефеката преобладают частицы (61,7%) размером 10–20 и 20–50 мкм, удельная поверхность дефеката составляет 10 м²/г. Шлам водоподготовки имеет более высокую удельную поверхность, составляющую 20 м²/г; 64,59% – это частицы размером 5–10 и 10–20 мкм. Байпасная пыль представлена более крупными частицами, размер которых 20–50 и 50–100 мкм, их количество составляет 72,35%, удельная поверхность – 8 м²/г.

Таблица 1. – Фракционный состав и удельная поверхность материалов

Наименование материала	Выход фракций (мкм), %										Удельная поверхность, м ² /г
	0,05–1,0	1–2	2–3	3–4	4–5	5–10	10–20	20–50	50–100	100–200	
Дефекат	3,90	0,94	1,57	0,82	0,80	10,34	27,33	34,37	19,19	0,74	10
Шлам водоподготовки	6,90	1,89	1,10	2,03	2,98	30,33	34,26	20,50	0,01	0,00	20
Байпасная пыль	3,24	1,32	1,52	1,32	1,45	5,00	13,17	32,45	39,90	0,63	8

Изучение микроструктуры и химического анализа промышленных отходов и образцов гипсового камня проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония). Химический состав материалов представлен в таблице 2.

Таблица 2. – Химический состав материалов

Наименование материалов	Оксидный состав, %							
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	K ₂ O	SO ₃
Дефекат	81,1	4,63	0,99	8,84	4,44	–	–	–
Шлам водоподготовки	92,85	4,82	0,78	1,55	–	–	–	–
Байпасная пыль	70,17	–	3,16	14,26	–	5,02	3,31	4,56

Для проведения исследований дефекат модифицировали путём термоактивации при температуре 200 °С в режиме мягкого нагрева и термоудара [8]. 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 SNOL 58/350, предварительно нагретый до заданной температуры, выдерживали в течение одного часа, затем охлаждали. Термоактивированный дефекат просеивали на механических ситах. Для проведения исследований дефекат растворяли при перемешивании в воде, после чего засыпали гипс.

Шлам водоподготовки Новополоцкой ТЭЦ предварительно высушивали в сушильном шкафу SNOL 58/350 в течение пяти часов до постоянной массы при температуре 110 °С. Высушенный шлам после охлаждения размалывали и просеивали на механических ситах.

Определение физико-механических характеристик гипсового вяжущего с комплексной добавкой проводилось на стандартных образцах-балочках размером 4×4×16 см, подготовленных из теста нормальной плотности. Образцы выдерживались в нормальных условиях при температуре 20±2 °С и относительной влажностью 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 [8].

Для проведения исследований приняты следующие дозировки компонентов минеральной добавки: байпасная пыль в количестве 5% от массы гипсового вяжущего и дефекат сахарного производства в количестве 5%, 10 и 15% от массы гипсового вяжущего; байпасная пыль в количестве 5% от массы гипсового вяжущего и шлам водоподготовки в количестве 5%, 10 и 15% от массы гипсового вяжущего.

Дозировка байпасной пыли 5% от массы гипсового вяжущего была определена в ранее проведённых исследованиях, при данной дозировке байпасной пыли получены наибольшие значения прочности на изгиб и сжатие гипсового камня в возрасте 28 суток по сравнению с контрольными составами 5,6 и 11,9 МПа соответственно.

Результаты исследований по определению физических характеристик гипсового камня с комплексной добавкой приведены в таблице 3, из которой видно, что при введении байпасной пыли в сочетании с дефекатом максимальное снижение водопоглощения на 16,3% по сравнению с контрольными образцами без добавок достигнуто для состава 3 (см. таблицу 3) при дозировке компонентов минеральной добавки от массы гипсового вяжущего, составляющей: 5% байпасная пыль и 15% дефекат. Водопоглощение образцов гипсового камня с комплексной добавкой на основе байпасной пыли и шлама

водоподготовки снижается на 51% (состав 5, см. таблицу 3) по сравнению с бездобавочным составом при следующем сочетании компонентов: 5% – байпасная пыль, 5% – шлам водоподготовки; на 34,7% (состав 7, см. таблицу 3) при введении 5% байпасной пыли и 15% шлама водоподготовки. Установлено, что введение байпасной пыли в состав гипсового вяжущего в сочетании с дефекатом позволяет значительно отдалить наступление начала и конца сроков схватывания.

Таблица 3. – Физические свойства гипсового камня с комплексной добавкой

Номер состава	Состав комплексной добавкой	Дозировка компонентов, % от массы гипсового вяжущего	Сроки схватывания, ч-мин		Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Общая пористость, %
			начало	конец			
1	Без модификатора	0	0-3	0-12	1625	4,9	7,9
2	Байпасная пыль+дефекат	5+5	0-19	0-59	1496	7,2	10,8
3	Байпасная пыль+дефекат	5+10	0-16	1-21	1559	4,1	6,4
4	Байпасная пыль+дефекат	5+15	0-19	1-48	1500	11,0	16,5
5	Байпасная пыль+шлам	5+5	0-10	0-15	1621	2,4	3,9
6	Байпасная пыль+шлам	5+10	0-6	0-13	1476	7,3	10,8
7	Байпасная пыль+шлам	5+15	0-12	0-16	1641	3,2	5,3

На рисунке 1 представлена микроструктура гипсового камня без добавок, с комплексной минеральной добавкой, включающей байпасную пыль и дефекат, а также байпасную пыль и шлам водоподготовки. Микроструктура образцов гипсового камня без добавок (рисунок 1, а) представлена удлиненными игольчатыми кристаллами двуводрата сульфата кальция, хаотично и неупорядоченно расположенными в матрице. Кристаллы имеют призматическую, пластинчатую форму. Структура гипсового камня характеризуется пористостью, с размером пор до 10 мкм.



Рисунок 1. – Микроструктура гипсового камня в возрасте 28 суток при увеличении 2000 крат: гипсовый камень без добавок (а); гипсовый камень с добавкой байпасной пыли 5% и дефеката 15% (б); гипсовый камень с добавкой байпасной пыли (5%) и шлама водоподготовки 15% (в)

В присутствии комплексной добавки на основе байпасной пыли и дефеката кристаллы двуводрата сульфата кальция изменили свою форму и размер, появились кристаллические сростки, характеризующиеся уменьшенной длиной и увеличившейся шириной по сравнению с кристаллами двуводрата сульфата кальция гипсового камня без добавок. В микроструктуре гипсового камня отчетливо видны частицы дефеката сферической формы, которые заполняют пространство между укрупненными кристаллами дву-

гидрата сульфата кальция, дополнительно уплотняя и упрочняя его структуру (рисунок 1, б). Данные электронно-микроскопического анализа показывают, что в присутствии комплексной добавки на основе байпасной пыли и шлама водоподготовки кристаллы двуводрата сульфата кальция не изменили свою форму и размер, но в отличие от гипсового камня без добавок микроструктура характеризуется меньшей пористостью (рисунок 1, в).

Результаты исследований по определению механических свойств гипсового камня с комплексной добавкой представлены в таблице 4.

Таблица 4. – Механические свойства гипсового камня с комплексной добавкой

Номер состава	Состав комплексной добавки	Дозировка компонентов, % 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 (100,0)	4,8 (100,0)	3,2 (100,0)	7,2 (100,0)
2	Байпасная пыль+дефекат	5+5	3,8 (123,7)	5,5 (112,7)	3,6 (111,1)	6,9 (95,8)
3	Байпасная пыль+дефекат	5+10	3,1 (106,5)	5,1 (105,9)	3,1 (96,8)	5,6 (77,8)
4	Байпасная пыль+дефекат	5+15	3,2 (109,4)	5,1 (105,9)	5,6 (142,8)	5,5 (76,4)
5	Байпасная пыль+шлам	5+5	3,8 (123,7)	5,7 (115,8)	3,1 (96,8)	5,4 (75,0)
6	Байпасная пыль+шлам	5+10	2,9 (100,0)	5,4 (111,1)	3,2 (100,0)	7,3 (98,6)
7	Байпасная пыль+шлам	5+15	3,2 (109,4)	4,9 (102,0)	4,9 (134,7)	9,3 (122,6)

Данные электронно-микроскопического анализа получили подтверждение при определении механических свойств гипсового камня. Экспериментально установлено, что введение в гипсовое вяжущее байпасной пыли в количестве 5% и дефеката в количестве 15% от массы гипсового вяжущего (состав 4, см. таблицу 4) приводит к увеличению прочности на изгиб образцов гипсового камня в возрасте 28 суток на 42,8%, но при этом прочность на сжатие уменьшилась на 23,6%. Введение байпасной пыли в комплексе со шламом водоподготовки (состав 7, см. таблицу 4) позволяет увеличить прочность на изгиб и на сжатие в возрасте 28 суток на 34,7% и на 22,6% соответственно.

Заключение. Проведённые исследования показали, что комплексная минеральная добавка на основе байпасной пыли в количестве 5% от массы гипсового вяжущего и шлама водоподготовки в количестве 15% от массы гипсового вяжущего позволяет получить гипсовый камень с более плотной структурой. Введение добавки обеспечивает повышение показателя прочности на сжатие до 9,3 МПа и снижение водопоглощения на 34,7%. Комплексная добавка на основе байпасной пыли в количестве 5% от массы гипсового вяжущего и дефеката в количестве 10% от массы гипсового вяжущего позволяет отдалить наступление сроков начала и конца схватывания, а также снизить водопоглощение на 16,3%, но при этом происходит снижение показателя прочности на сжатие в 1,3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белякова, Н.А. Повышение водостойкости строительного гипса / Н.А. Белякова, В.Н. Рубцова, Е.А. Осипова // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : материалы Всероссийской науч.-метод. конф., Оренбург, 1–3 февр. 2017 г. – Оренбург : Оренбургский гос. ун-т, 2017. – С. 573–579.
2. Волженский, А.В. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М. : Стройиздат, 1971. – 318 с.
3. Чернышева, Н.В. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Н.В. Чернышева. – Белгород, 2014. – 40 с.
4. Study of modified gypsum binder / N. Kondratieva [et al.] // Construction and building materials – 2017. – № 149. – С. 535–542.
5. Влияние добавки извести на физико-механические свойства композиционных гипсоизвестковопуццолановых вяжущих / М.И. Халлилуин [и др.] // Известия КГАСУ. – 2015. – № 4. – С. 304–311.

6. Использование кремнеземсодержащих промышленных отходов в технологии композиционных гипсовых вяжущих / И.В. Старостина [и др.] // Вестник Белгород. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19. – № 13. – С. 304–311.
7. Вяжущие гипсовые. Технические условия : ГОСТ 125-79 / Госстрой СССР. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 5 с.
8. 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.
9. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний : ГОСТ 23789-2018 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – М. : Стандартинформ, 2018. – 16 с.

Поступила 23.12.2019

COMPLEX MINERAL ADDITIVE BASED ON INDUSTRIAL WASTE FOR GYPSUM BINDERS

A. KATULSKAYA, L. PARFENOVA

The paper presents the results of studies of a two-component mineral additive based on industrial waste for a gypsum binder. The compositions of the complex additive are considered with the combination of two components: bypass dust and defecate, bypass dust and sludge of water treatment. The effect of a complex additive on the gypsum stone microstructure is shown. The timing of setting of a gypsum binder, as well as water absorption and strength characteristics of gypsum stone at the age of 7 and 28 days are determined. It was found that the combined introduction of bypass dust and sludge of water treatment can increase bending strength, compressive strength. It was found that the introduction of defecate in combination with bypass dust slows down the setting time of the gypsum binder, provide reduction in water absorption and times compression strength.

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