

Дребезгова М.Ю., инж.,
Чернышева Н.В., д-р техн. наук, проф.,
Шаталова С.В., магистр, инж.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КОМПОЗИЦИОННОЕ ГИПСОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА*

mdrebezgova@mail.ru

В данной статье для проектирования водостойких композиционные гипсовые вяжущие предложены новые виды энергетически насыщенных за счет геологических и техногенных процессов тонкодисперсные минеральные добавки, существенно отличающиеся от традиционно применяемого кварцевого сырья – отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, нанодисперсный порошок кремнезема, мел и исследована возможность их совместного использования.

Ключевые слова: композиционные гипсовые вяжущие, многокомпонентные минеральные добавки, эксплуатационные характеристики.

Для повышения эффективности технологий возведения объектов архитектурно-строительного назначения, необходимо создание композитов нового поколения, обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики – прочность, водостойкость и морозостойкость, отвечающих требованиям по долговечности, энергоэффективности, экологичности и при этом создающих комфортность среды обитания. Предпочтительными для этих целей, по сравнению с другими вяжущими, являются композиционные гипсовые вяжущие (КГВ), положительные свойства которых (хорошая огнестойкость, звукоизолирующие свойства, разный уровень марочной прочности, низкие значения плотности и теплопроводности и др.) позволяют применять их в архитектурно-строительных системах, особенно при возведении малоэтажных зданий, и внести в реализацию национальной программы «Доступное и комфортное жилье» реальный вклад [1–4]. Изготовление и применение КГВ требуемого качества возможно за счет введения минеральных пустотловых добавок, которые снижают концентрацию CaO в гипсоцементной системе, твердеющей без опасных внутренних напряжений. В результате сложных физико-химических процессов, происходящих в процессе твердения КГВ, образуются новые гидратные соединения (по сравнению с гипсовым вяжущим), влияющие на основные свойства вяжущего и приближающие его к портландцементу [5–10].

В ранее выполненных исследованиях [11] была обоснована возможность получения КГВ с использованием отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (отходов MMC), отличающихся полиминеральным составом и наличием реакционно-способных разновидностей основного пордообразующего минерала –

кварца, в качестве минеральной добавки. Но, несмотря на потенциальные возможности указанного вяжущего, необходимо обеспечение еще более высоких эксплуатационных характеристик – прочности и водостойкости, обеспечивающих комфортную среду обитания человека, что возможно только при использовании многокомпонентных систем.

Исходя из вышеизложенного, необходимо научное обоснование и создание составов высокоэффективных КГВ с учетом особенностей сырьевых компонентов, а также их совместимости, для обеспечения требуемых эксплуатационных характеристик архитектурно-строительных систем

Основная часть. В работе для проектирования водостойких КГВ предложены новые виды энергетически насыщенных за счет геологических и техногенных процессов тонкодисперсные минеральные добавки, существенно отличающиеся от традиционно применяемого кварцевого сырья – отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, нанодисперсный порошок кремнезема (НДП), мел и исследована возможность их совместного использования.

Крупнотонажные отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов отличаются полиминеральным составом с содержанием в них кварца различной степени кристалличности более 70 %. Химический состав отходов MMC (в % по массе) : SiO₂ – 77,7; Al₂O₃ – 0,7; Fe_{о6} – 10,2; MgO – 2,26; CaO – 1,67; SO₃ – 0,127; CO₂ – 3,63; P₂O₅ – 0,025.

Исследовали нанодисперсный порошок кремнезема, полученный из природных гидротермальных источников вулканогенных областей путем концентрирования с применением ультрафильтрационных мембран с последующей крио-

химической вакуумсублимационной сушкой золей кремнезема, способом – разработанным профессором Потаповым В.В. [12] Средний диаметр частиц нанодисперсного порошка составил 7,6 нм, удельная поверхность, определенная путем низкотемпературной адсорбции азота на порометре ASAP-2010 N (Micromeritics) 156000 м²/кг, насыпная плотность – 35 кг/м³, средний дзета-потенциал (ζ) поверхности наночастиц – -35,0 мВ. Химический состав НДП кремнезема (в % по массе): SiO₂ – 99,7; Al₂O₃ – 0,173; CaO – 0,034; Na₂O – 0,034; K₂O – 0,069.

Мел технический дисперсный марки МТД-2 с остатком на сите № 014 не более 0,8 %, содержанием CaCO₃ не менее 96 %, применяли в качестве микронаполнителя

В исследованиях устанавливали возможность и эффективность применения нано- и микродисперсных минеральных добавок (НДП и мела) для обеспечения еще более высоких эксплуатационных характеристик известного КГВ с отходами MMC. Помол отходов MMC осуществляли в лабораторной шаровой мельнице. Ранее было установлено [11], что для получения КГВ удельная поверхность отходов MMC не должна

превышать 600 м²/кг, поэтому в работе их помол осуществляли до S_{уд}=500 м²/кг (рис. 1).

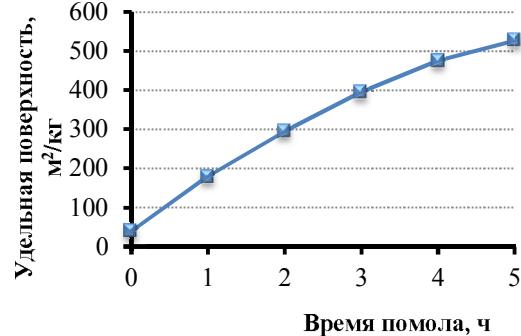


Рис. 1. Кинетика помола отходов MMC

Анализ гранулометрического состава применяемых минеральных добавок показал: тонкоМолотые до S_{уд}=500 м²/кг отходы MMC имеют гетерогенную гранулометрию с полимодальным распределением частиц размером от 134,5 до 0,22 мкм, с наличием трех ярко выраженных пиков в области средних и мелких частиц (8,16...0,74 мкм) с достаточно большим их массовым соотношением (до 40 %) и развитой шероховатой поверхностью, что способствует уплотнению микроструктуры твердеющей матрицы (рис. 2).

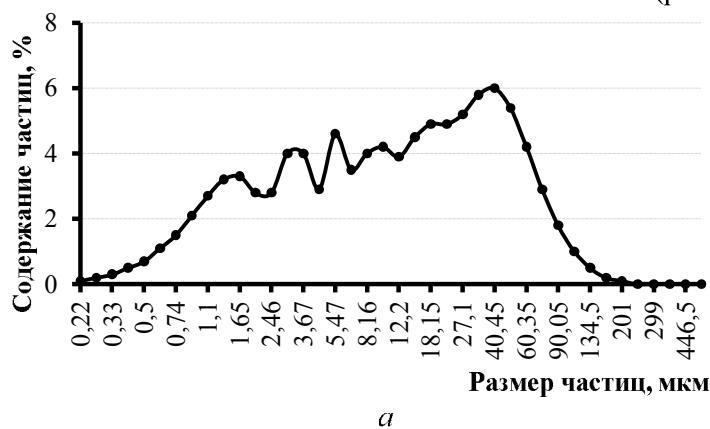


Рис. 2. Распределение частиц (а) отходов MMC и морфология их поверхности (б)

Нанодисперсный порошок кремнезема (НДП) имеет полимодальное распределение частиц размером 5–100 нм (рис. 3).

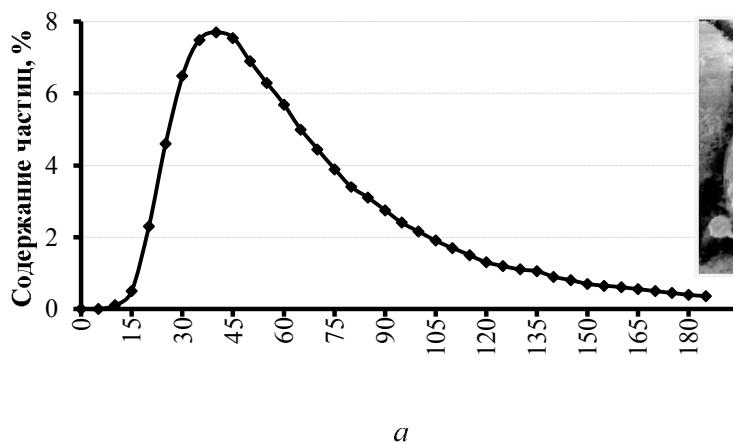
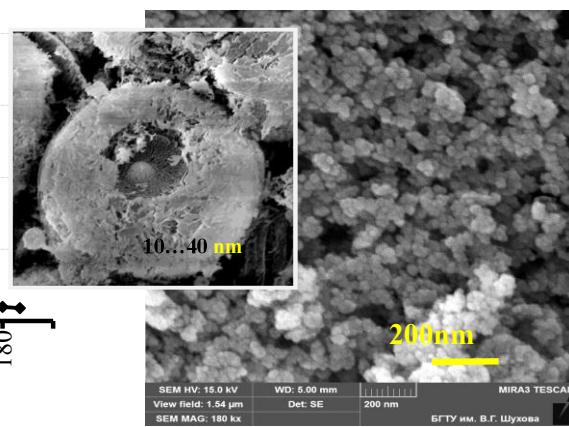
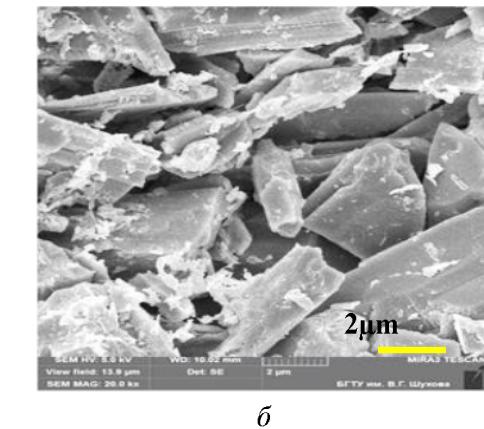


Рис. 3. Распределение частиц (а) НДП и морфология их поверхности (б)



Сферическая форма их частиц с пористо-сетчатой структурой и полостями в центральной части, а также хлопьями толщиной 0,1–0,2 мкм, обуславливает их высокую пущолановую активность и уникальную способность мгновенно связывать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием малорастворимых гидросиликатов кальция.

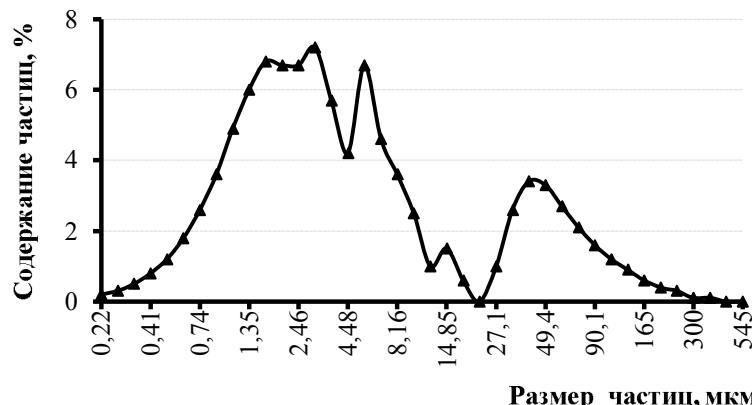
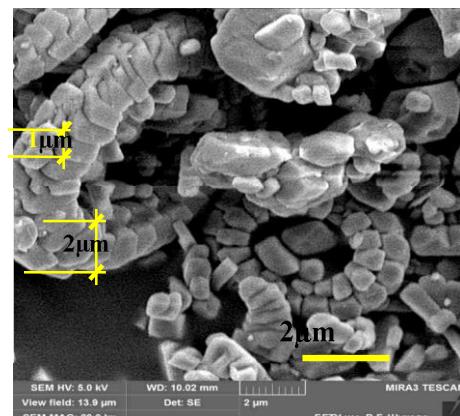


Рис. 4. Распределение частиц (а) мела и морфология их поверхности (б)

Пористая микроструктура и пространственное строение частично поврежденных кольцевидных и трубчатых образований мела, сложенных из сегментов размерами 1...5 мкм правильной формы. Множество активных центров в зоне разлома повышают его активность, что способствует росту прочности КГВ и подтверждается результатами исследования их физико-механических свойств.

Тонкодисперсный мел имеет прерывистую гранулометрию частиц размером 14,85...0,74 мкм и 165...27,1 мкм с наличием ярко выраженных пиков на графике, что способствует уплотнению твердеющей матрицы КГВ (рис. 4).



Опытным путем подбирали количество НДП в составе КГВ при условии, чтобы на пятые сутки концентрация CaO в водных суспензиях полуводного гипса, портландцемента и активных минеральных добавок (отходы MMC + НДП), не превышала 1,1 г/л, а на седьмые сутки была менее 0,85 г/л, в соответствии с ТУ 21-31-62-89 «Гипсоцементно-пущолановое вяжущее» (табл. 1).

Таблица 1

Изменение концентрации CaO в водной суспензии КГВ

№ п/п	Материалы, г				Концентрации CaO в р-ре, г/л, через:	
	Гипс	ПЦ	Отходы MMC	НДП	5 суток	7 суток
1	4	2,5	1,25	-	1,149	1,031
2	4	2,5	2,5	-	1,113	0,865
3	4	2,5	2,5	0,075	1,088	0,847
4	4	2,5	2,5	0,123	1,083	0,834

Было установлено, что дополнительное введение в состав КГВ с отходами MMC (на Г-5, при соотношении ПЦ/отходы MMC=1:1) нанодисперсного порошка в количестве 0,45 % (по массе), способствует дальнейшему снижению концентрации CaO в растворах до требуемых пределов (через 5 суток составила 1,088 г/л; через 7 суток – 0,847 г/л) и стабильности затвердевшего вяжущего что подтверждается результатами исследования их физико-механических свойств.

Происходит ускорение начальной стадии твердения КГВ, повышение его активности (в 2...3 раза) и прочности (до 40 %) затвердевших образцов в 28 суточном возрасте, причем зависимость прочности от массового процента НДП

кремнеземаносит немонотонный характер (рис. 5).

В работе исследовали влияние мела на свойства КГВ с отходами MMC (на Г-5). Была установлена оптимальная дозировка мела (1,5 % от массы КГВ), выступающего в качестве центров кристаллизации и микронаполнителя, уплотняющего структуру и позволяющего повысить прочность вяжущего (на 15...20 %) в ранние сроки твердения (рис. 6).

Опираясь на полученные результаты исследований, приготовление водостойкого КГВ осуществляли в несколько этапов. Первоначально получали минеральный модификатор вяжущего (ММВ). Для этого в лабораторной шаровой мель-

нице отходы ММС мололи до $S_{уд}=500$ м²/кг, а затем домалывали (5, 10 и 15 мин), совместно с ПЦ (в соотношении 1:1) и мелом (1,5 % от массы

КГВ) и определяли оптимальное время его приготовления.

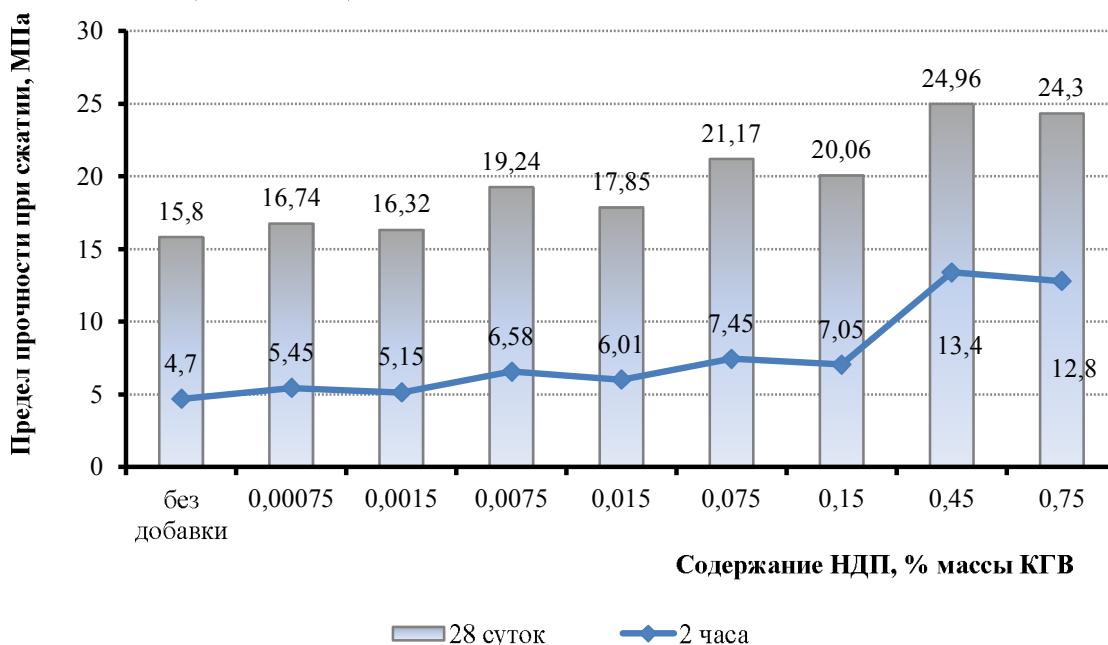


Рис. 5. Изменение прочности КГВ от содержания НДП кремнезема

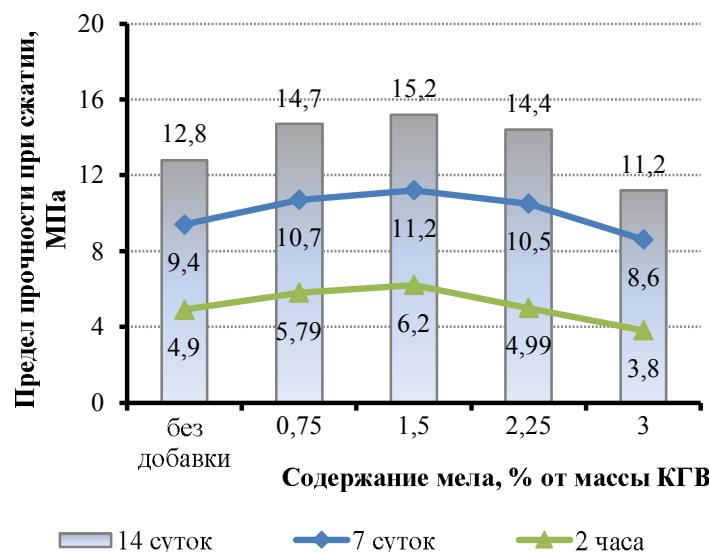


Рис. 6. Изменение прочности КГВ от содержания мела

В результате проведенных исследований было установлено, что при домоле компонентов ММВ в течение 5 мин наблюдается повышенное содержание крупных частиц бинарной минеральной добавки с развитой шероховатой поверхностью, что связано с разрушением породообразующих минералов отходов ММС и мела (рис. 7-а).

Увеличение времени домола ММВ до 10 мин способствует уменьшению размеров и некоторому усреднению его зерен за счет постепенного истирания и измельчения мела, портландцемента, и крупных частиц отходов ММС полиминерального состава, выступающих своеобразными дополнительными мелющими телами. Наблюдаются частичное агрегирование частиц (рис. 7-б).

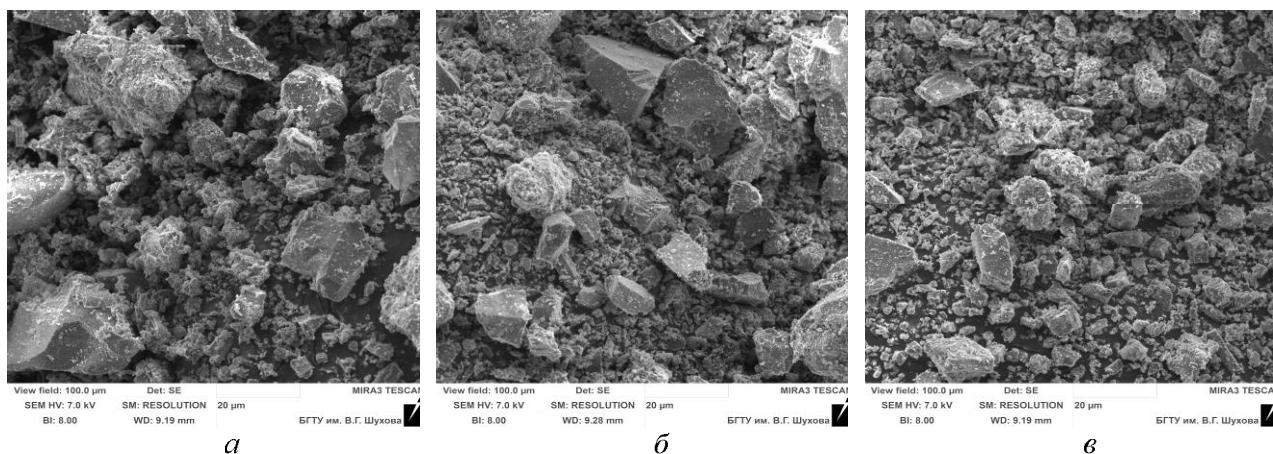


Рис. 7. Морфология поверхности, размер и характер частиц ММВ, полученные при помоле компонентов в течение: а – 5 мин; б – 10 мин; в – 15 мин

При домоле в течение 15 мин происходит прирост удельной поверхности ММВ за счет более тонкого измельчения зерен мела, портландцемента и отходов MMC (представленных кварцем различного генезиса), значительно сокращается количество крупных включений. Измельченные частицы компонентов ММВ собираются в отдельные скопления в виде цепочек, агрегатов шарообразной формы, и наблюдается более выраженное вторичное агрегирование частиц (рис. 7-в).

Домол ММВ в течение 10 и 15 мин является неэффективным из-за повышенного содержания мелких частиц и их вторичного агрегирования, способствующего повышению водопотребности бетонной смеси и увеличению энергозатрат. Наиболее целесообразным является совместный домол ММВ в течение 5 мин, что согласуется с данными по прочности (табл. 2).

Показатели свойств минерального модификатора вяжущего

Время помола, мин	Удельная поверхность, м ² /кг	Удельная поверхность на приборе Сорби-М (4-точечный метод БЭТ), м ² /г	Средний размер частиц, мкм	НГ	Предел прочности при сжатии МПа, через	
					7 суток	28 суток
5	357	2,3±0,2	5,4	0,29	22,3	36,2
10	392	2,6±0,2	5,1	0,30	21,5	34,3
15	439	2,9±0,2	4,8	0,31	19,8	31,2

Полученное соотношение компонентов вяжущего было положено в основу расчета состава КГВ (% по массе): гипсовое вяжущее – 68,05, портландцемент – 15, тонкомолотые отходы MMC – 15, НДП кремнезема – 0,45, мел – 1,5.

На следующем этапе исследований для повышения эффективности КГВ в течение 3 мин осуществляли совместное перемешивание ММВ с гипсовым вяжущим, включающим β -полугидрат сульфата кальция (Г-5) и α -полугидрат сульфата кальция (Г-16). Определяли их гранулометрический состав, рациональное соотношение и влияние на физико-механические свойства затвердевшего КГВ (рис. 8). Было выявлено, что у КГВ, содержащего в составе гипсового вяжущего 70 % Г-5 и 30 % Г-16 наблюдаются

наибольшее смещение графика в сторону уменьшения размеров частиц с увеличением количества более тонкой фракции, с наличием четырех ярко выраженных пиков: 1 – в области частиц 13,4...16,3 мкм; 2 – 7,34...8,97 мкм; 3 – 4,92...6,01 мкм и 4 – 1,81...3,3 мкм.

Повышение содержания частиц размерами 8,97...1,81 мкм, уплотняющих структуру, приводит к снижению объема пустот между ними, ускорению процесса структурообразования искусственного гипсоцементного камня и увеличению предела прочности на сжатие в ранние сроки твердения до 20 %, со значениями в 28 суточном возрасте до 26,0 МПа (табл. 3).

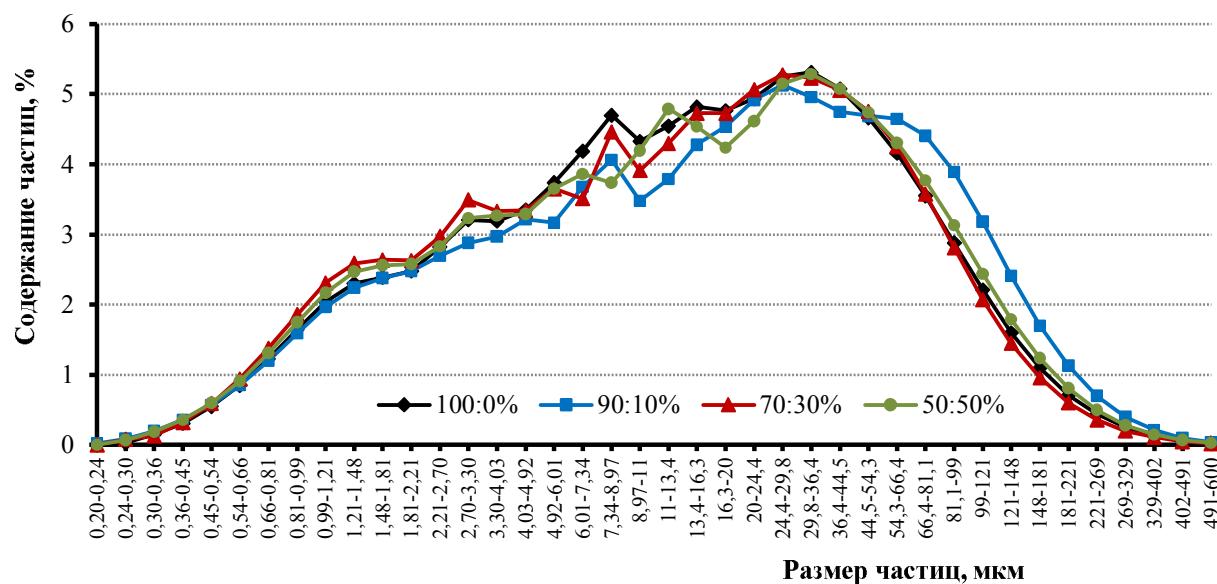


Рис. 8. Гранулометрический состав КГВ с различным соотношением Г-5 и Г-16

Составы и основные свойства гипсовых вяжущих и КГВ

№ п/п	Состав гипсовых вяжущих и КГВ на их основе, % по массе:					В/Вяж	Расплыв, м	Сроки схватывания мин, с		Прочность на сжатие, МПА, в сроки			Кр					
	ГВ		Ц	MMC	НДП			начало	конец	2 ч	7 сут	28 сут						
	Г-5	Г-16						начало	конец	2 ч	7 сут	28 сут						
1	100	-	-	-	-	-	0,5	0,180	6-30	10-30	5,9	-	-	0,34				
2	70	-	15	15	-	-	0,5	0,175	6-30	9-00	5,4	10,5	16,4	0,76				
3	68,05	-	15	15	0,45	1,5	0,5	0,100	4-00	4-30	6,3	7,1	17,2	0,78				
4	61,25	6,80					0,5	0,115	4-15	4-55	7,3	8,0	18,6	0,82				
5	47,64	20,41					0,46	0,115	5-45	6-15	7,7	9,0	26,0	0,89				
6							0,5	0,145	6-20	6-50	7,5	8,4	21,6	0,87				
7							0,55	0,200	7-30	8-00	5,2	6,8	14,2	0,85				
8	34,02	34,02					0,5	0,190	7-00	7-30	6,8	7,3	17,1	0,82				

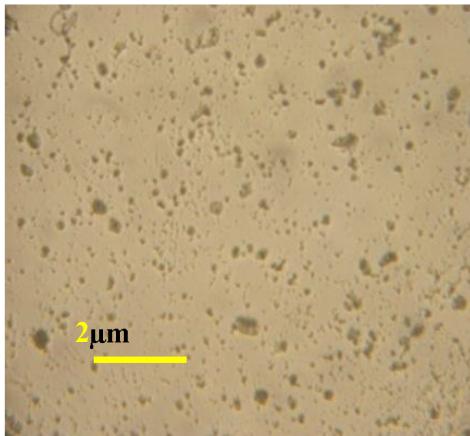


Рис. 9. Распределение частиц НДП в водной суспензии

На третьем этапе исследований оптимизацию состава и структуры КГВ осуществляли путем дополнительного введения в его состав НДП кремнезема (0,45 % от массы КГВ). Перемешивание (3 минуты) осуществляли в необходимом для

приготовления гипсоцементной смеси объеме воды с помощью ультразвукового лабораторного смесителя (рис. 9), что способствует равномерному распределению компонентов КГВ и оптимизации их гранулометрического состава, а также ускорению процесса структурообразования. Затем полученную суспензию НДП кремнезема смешивали с предварительно подготовленным КГВ, включающим рациональное количество β-полугидрата сульфата кальция (Г-5), α-полугидрата сульфата кальция (Г-16) и ММВ. Время перемешивания полученной гипсоцементной смеси должно составлять не менее 30 с. Отдельное приготовление суспензии НДП кремнезема решает вопрос сохранности свойств КГВ при хранении, а также позволяет использовать стандартное оборудование для приготовления бетонных смесей на КГВ.

Выводы. Таким образом, достигнутый уровень физико-механических показателей полученного КГВ соответствует требованиям к вяжущим, применяемым для объектов архитектурно-строительного назначения: коэффициент водостойкости составляет 0,82...0,89 со значениями предела прочности при сжатии до 26 МПа. При этом, ценным свойством активных минеральных добавок (отходов ММС и НДП кремнезема) является их пущолановая активность, которая интенсифицирует процесс гидратации клинкерных минералов, способствуя связыванию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющемуся при гидратации C_3S , оптимизирует структуру гипсоцементного камня. Более крупные частицы активной минеральной добавки отходов ММС выступают в качестве центров кристаллизации, а также выполняют роль микронаполнителя. Частицы мела выполняют роль микронаполнителя и выступают в качестве центров кристаллизации, способствуя ускорению гидратации алюминатов и образованию с ними различных соединений в начальные сроки твердения, а также повышая раннюю прочность и улучшая эксплуатационные характеристики затвердевшего гипсоцементного камня. Совместное введение в состав КГВ а- и β -полугидрата сульфата кальция (Γ -5 и Γ -16) способствует более раннему структурообразованию гипсоцементного камня.

*Работа выполнена в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М.: Изд. АСВ, 2006. 526 с.
- Коровяков В.Ф. Перспективы производства и применения в строительстве водостойких гипсовых вяжущих и изделий // Строительные материалы. 2008. № 3. С. 65–67.
- Гончаров Ю.А., Дубровина Г.Г., Губская А.Г., Бурьянов А.Ф. Гипсовые материалы и изделия нового поколения. Оценка энергоэффективности. Минск: Колорград, 2016. 336 с.
- Рахимов Р.З., Халиуллин М.И. Состояние и тенденции развития промышленности гипсовых строительных материалов // Строительные материалы. 2010. № 12. С. 44–46.

Информация об авторах

Дребезгова Мария Юрьевна, инженер.

E-mail: mdrebezgova@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

5. Бурьянов А.Ф. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. Москва: Изд-во Де Нова, 2012. 196 с.

6. Коровяков В.Ф., Бурьянов А.Ф. Научно-технические предпосылки эффективного использования гипсовых материалов в строительстве // Жилищное строительство. 2015. № 12. С. 38–40.

7. Муртазаев С.А.Ю., Чернышева Н.В., Аласханов А.Х., Сайдумов М.С. Использование композиционных гипсовых вяжущих на техногенном сырье в производстве стеновых материалов // Труды Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова, Грозный, 2011. № 11. С. 169–176.

8. Lesovik V.S., Tschermschowa N.W., Drebezgova M.Y. Nanodisperse кремнезёмсодержащее сырьё для повышения эффективности быстротвердеющих композиционных вяжущих (Nanodisperse kiesel säure haltige Rohstoffe zur Verbesserung der Effizienz schneller härten der Bindemittel mischungen) // 2. Weimar Gypsum Conference—Weimar, 26–27 März, 2014. P. 259 – 266.

9. Murtazaev S.A.Y., Saidumov M.S., Lesovik V.S., Chernysheva N.V., Bataev D.K.S. Fine-grainedcellular concrete creep analysis technique with consideration for carbonation // Modern Applied Science. 2015. Т. 9. № 4. С. 233–245.

11. Tschermschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.B., Drebesgowa M.J. Gipshaltige kompositbindemittel – zukunft des ökologischen bauens* В сборнике: 19-te INTERNATIONALE BAUSTOFFTAGUNG IBAUSIL (Weimar, 16-18 сентября 2015 г.), Weimar: Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität, 2015. С. 699–706.

12. Дребезгова М.Ю., Евсюкова А.С., Чернышева Н.В., Потапов В.В. К вопросу управления процессами структурообразования композиционных гипсовых вяжущих // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, члена-корреспондента РААСН, д-ра техн. наук, проф. В. С. Лесовика (Белгород, 15–16 марта 2016 г.), Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. Ч. 1. С. 263 – 268.

Чернышева Наталья Васильевна, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.
E-mail: Chernysheva56@rambler.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Шаталова Светлана Вячеславовна, магистр.
E-mail: Chernysheva56@rambler.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в августе 2017 г.

© Дребезгова М.Ю., Чернышева Н.В., Шаталова С. В., 2017

Drebezgova M.Yu., Chernysheva N.V., Shatalova S.V.
COMPOSITE GYPSUM BENDING WITH MULTICOMPONENT MINERAL ADDITIVES
OF DIFFERENT GENESIS

In this article, new types of finely dispersed mineral additives energetically saturated due to geological and technogenic processes, which differ significantly from the traditionally used quartz raw materials - waste of wet magnetic separation of ferruginous quartzites, nanodisperse silica powder, chalk and the possibility of their joint use was investigated.

Keywords: composite gypsum binders, multicomponent mineral additives, performance characteristics.

Information about the authors

Drebezgova Maria Yuryevna, engineer.
E-mail: mdrebezgova@mail.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Chernysheva Nataliy Vasilevna, DSc, Professor.
E-mail: Chernysheva56@rambler.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Shatalova Svetlana Vyacheslavovna, engineer.
E-mail: Chernysheva56@rambler.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in August 2017

© Drebezgova M.Yu., Chernysheva N.V., Shatalova S.V., 2017