V МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

КАЗАНЬ, 08-10 сентября 2010

УДК 536.2
ББК Н113.6

МАТЕРИАЛЫ V МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО - ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ»/ Под научной редакцией А.Ф. Бурьянова
Отпечатано в типографии «Алвиан»,
115183, Москва, ул. Генерала Белова, д. 26.
2010г., 290 стр.

Сборник содержит труды V Международной научно-практической конференции. В нем рассматривается широкий круг научных и практических проблем, связанных с теоретическими разработками, исследованиями, практическим опытом производства и применения гипсовых вяжущих и изделий.

Предназначен для специалистов научных, проектных, производственных и строительных организаций, а также преподавателей, студентов, магистров, аспирантов и докторантов строительных ВУЗов.

Авторы предоставленных к опубликованию докладов несут ответственность за достоверность приведенных в них сведений. Доклады публикуются в авторской редакции.

© Российская Гипсовая Ассоциация

ISBN 5-9900311-1-4

ГАСНТИ 67.03.05 Тираж 500 экз.

Уважаемые участники конференции!

Рад приветствовать Вас на гостеприимной земле Татарстана! На Пятой международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий».

Республика Татарстан по праву считается одним из лидеров по развитию строительного комплекса. Из года в год руководство Татарстана последовательно занимается решением проблем строительной отрасли, в том числе и в сфере производства строительных материалов. Татарстан обладает развитой базой, которая включает более 500 предприятий. В целом промышленность строительных материалов в республике является самодостаточной и на основе имеющейся минерально-сырьевой базы обеспечивает строительный комплекс необходимыми материалами и изделиями.

В республике имеется три предприятия по переработке гипсового камня. Они играют важную роль, выпуская экологически чистые строительные материалы, которые с каждым годом находят все более широкое применение не только при возведении жилых домов, но и в строительстве объектов социального назначения. С их помощью решается задача повышения качества и удешевления строительства.

Современные вызовы социально-экономического развития требуют поиска и реализации инновационных инструментов эффективного и устойчивого экономического роста. Именно этим объясняется высокая представительность конференции, на которую собрались представители федеральных органов власти, специалисты городов Приволжского федерального округа, а также российские и международные эксперты по вопросам повышения эффективности.

Уверен, что Пятая международная конференция по гипсу окажет заметное влияние на повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий в строительстве, наметит практические меры по их внедрению на территории всей Российской федерации, а также поможет наладить прочные партнерские отношения с целью достижения нового качества в развитии строительной индустрии.
Хочу пожелать всем участникам успешной и плодотворной работы.

М.Ш. Хуснуллин
Министр строительства, архитектуры и жилищно-коммунального хозяйства Республики Татарстан

08.09. 2010

ОРГАНИЗАТОРЫ

Российская Гипсовая Ассоциация

Российское научно-техническое общество строителей

Московский государственный строительный университет

ВНИИСТРОМ им. П.П. Будникова

Научно-исследовательский институт строительной физики

ГУП «НИИМосстрой»

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

14050, Московская обл.,
П. Красково, ул. К. Маркса,117
ВНИИСТРОМ им. П.П. Будникова
Телефоны: (495) 557-30-11, (8442) 49-34-80

gips@rescom.ru
rosgips@rosgips.ru

www. rosgips.ru

СПОНСОРЫ

Генеральные спонсоры

Официальные спонсоры

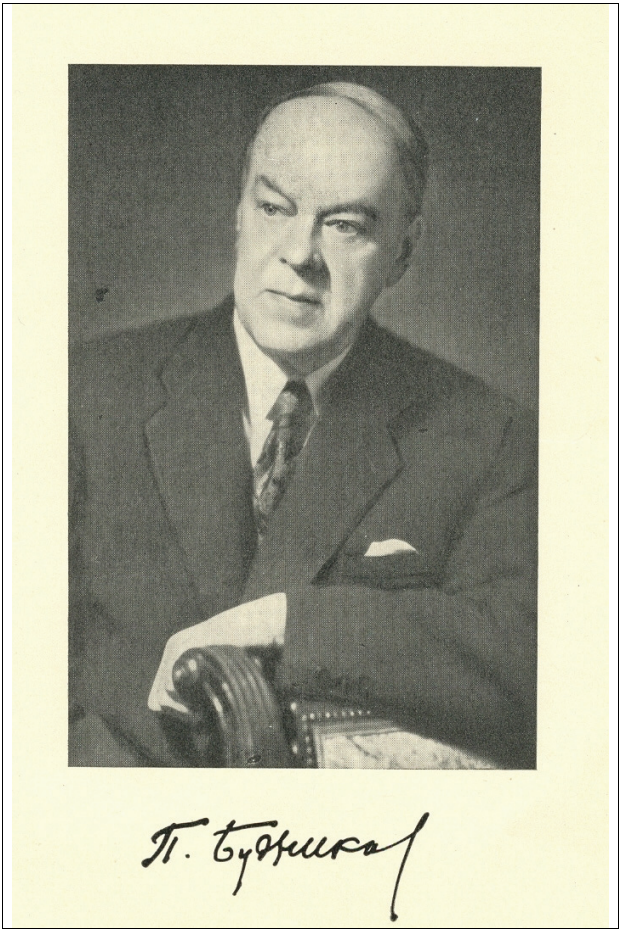
Группа
компаний
“АЛТЫН”

ОАО "Рубежанский
картонно-тарный
комбинат”

Спонсоры

Генеральный информационный спонсор

Петр Петрович Будников – выдающийся ученый, талантливый организатор, прекрасный педагог.



125- летию со дня рождения посвящается

О РАСШИРЕНИИ НОМЕНКЛАТУРЫ ГИПСОВЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рахимов Р.З., Халиуллин М.И.
Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Республика Татарстан располагает одним из крупнейших в России месторождений гипсового сырья, которое является одной из разновидностей национального богатства республики. Начиная с 70-х годов прошлого столетия в ведущих технически развитых странах наблюдается бум по развитию производства и применения строительных материалов на основе гипсового сырья, которые отличаются низкими энергозатратами на производство и экологической безопасностью по сравнению с цементными. По утверждению западных специалистов расширение объемов производства и применения гипсовых материалов позволило их странам добиться революционных успехов в повышении производительности труда в строительной отрасли. С учетом этого в доперестроечные времена разрабатывались Российская и Республиканская программы по развитию производства и применения гипсовых строительных материалов, которые, однако, не были реализованы. Определенный сдвиг в этом направлении происходит в последнее десятилетие в целом по России и в Татарстане.

На Аракчинском гипсовом заводе повышена марочная прочность производимого строительного гипса и освоено производство гипсокартона.

Вместе с тем Россия в целом и Татарстан, в частности, существенно отстает от других технически развитых стран как по объемам, так и по номенклатуре производимых и применяемых гипсовых строительных материалов. По объемам производства на душу населения в 5-6 раз, а по номенклатуре материалов на их основе в десятки раз. В ФРГ производство гипсовых вяжущих составляет 25-27% от общего объема минеральных вяжущих, что позволяет снизить объемы использования портландцемента, производство которого связано с высокими энергозатратами и выбросами побочных продуктов в окружающую среду. В России объем производства гипсовых вяжущих в общем объеме производства минеральных вяжущих составляет около 5%.

В Республике Татарстан из гипсового сырья производится незначительный объем строительного гипса марок Г-5 – Г-4 и гипсокартонных листов. При этом Республика Татарстан отстает от ряда регионов России по объемам и номенклатуре производимых гипсовых строительных материалов (Московской, Свердловской областей, Краснодарского края и др.). Даже значительная часть относительно небольшого объема производства строительного гипса отправляется в другие регионы России для производства сухих строительных смесей. В

другие регионы России поставляется и более 70% добываемого в РТ гипсового камня.

Известная в мире номенклатура гипсовых материалов включает весьма широкий перечень. Организация в Республике Татарстан производства хотя бы части широкой номенклатуры гипсовых материалов, производимой в других странах и регионах России, позволит приблизиться в определенной мере к мировым достижениям повышения технико-экономической эффективности строительной индустрии.

Номенклатура строительных материалов, которую можно производить на основе местного гипсового сырья включает следующие разновидности:

- плиты, профильные и малые архитектурные изделия для внутренней отделки зданий, получаемые распиловкой и обработкой природного гипсового камня;
- гипсовые вяжущие – строительный, высокопрочный, формовочный, медицинский, гипсоангидритовые и ангидритовые вяжущие, многофазовые и композиционные гипсовые, гипсоангидритовые и ангидритовые вяжущие низкой водопотребности, разработанные на кафедре строительных материалов Казанского ГАСУ и в Московском ГСУ, отличающиеся повышенной прочностью и водостойкостью [1];
- строительные изделия на основе гипсовых вяжущих - стеновые и перегородочные изделия, подоконные плиты, санитарно-технические кабины, панели и блоки с вентиляционными каналами, плиты и панели перекрытий и покрытий, отделочные, архитектурно - декоративные, акустические, огнезащитные материалы и изделия, конструкционно-теплоизоляционные, теплоизоляционные и акустические материалы и изделия;
- сухие строительные смеси - штукатурные, шпаклевочные, монтажные, для устройства полов.

В ведущих зарубежных технически развитых странах производство гипсовых вяжущих включает основные виды: строительный гипс, ангидритовые и гипсоангидритовые вяжущие, высокопрочный гипс. Гипсовой промышленностью России производится 95% строительного гипса и около 5% - высокопрочного гипса.

Ангидритовые, гипсоангидритовые и смешанные гипсовые вяжущие производятся в незначительных объемах.

Последние от строительного гипса отличаются повышенными показателями механических свойств, водостойкости и долговечности. Разработки их и материалов на их основе в нашей стране велись с 40-х

годов прошлого столетия в различных НИИ, вузах, в том числе в Казанской высшей строительной школе.

Кафедра строительных материалов Казанского государственного архитектурно-строительного университета в течение последних двух десятилетий ведет систематические исследования в части повышения физико – технических свойств вяжущих на основе и с применением гипсового сырья и разработку строительных материалов и изделий на их основе. Часть разработок защищена патентами на изобретения.

В результате проведенных исследований разработаны составы и технология изготовления:

- многофазовых и композиционных гипсовых, гипсо-ангидритовых и ангидритовых вяжущих низкой водопотребности, обладающих повышенной прочностью (марки до 400-500) и водостойкости, сухих строительных смесей и изделий на их основе [2, 3];

- газо – и пеногипсовых конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных материалов [4].

Развитие производства и применения перечисленных выше вяжущих позволяет обеспечить не только собственные потребности Республики Татарстан, но и экспорт в другие регионы России и страны.

Кроме того, это позволит снизить потребности строительного комплекса Республики Татарстан в портландцементе, который полностью ввозится из других регионов и зарубежных стран.

На предприятиях строительной индустрии РТ выпущены опытно-промышленные партии разработанных материалов.

Литература

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей ред. А.В.Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 2004. 488 с.

2. Халиуллин М.И., Алтыкис М.Г., Рахимов Р.З. Композиционное ангидритовое вяжущее повышенной водостойкости// Строительные материалы». 2000, №12, с.34-36.

3. Алтыкис М.Г., Халиуллин М.И., Морева И.В., Рахимов Р.З. Сухие растворные смеси для высококачественной отделки зданий и сооружений// Известия вузов. Строительство». 2002, №4 , с. 60-63.

4. Халиуллин М.И., Алтыкис М.Г., Рахимов Р.З. Теплоизоляционный и стеновые материалы на основе пеногипсобетонов// Журнал «Строительные материалы». 1998, №9, с.29.

ФТОРАНГИДРИТОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СВЕРХЛЕГКИХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Серебрякова Н.Н., Бурьянов А.Ф., Маева И.С., Кеведо Р., Ижевский государственный технический университет, ВНИИСТРОМ им. П.П. Будникова

Техногенный ангидрит (фторангидрит) является отходом производства плавиковой кислоты из флюорита посредством обработки его серной кислотой. Фторангидрит при активации известными химическими соединениями способен проявлять вяжущие свойства[1]. Применение фторангидрита в качестве вяжущего для приготовления легких бетонов [2] позволяет уменьшить стоимость изделий в несколько раз за счёт отсутствия клинкерных составляющих в составе материала и упростить технологию производства.

При проектировании и строительстве зданий актуальным является вопрос снижения массы отдельных конструкций и всего здания в целом [3]. В конструкциях зданий должны применяться экологически безопасные, низкоэнергоемкие строительные материалы, изготавливаемые по малозатратным технологиям на базе преимущественного использования продуктов переработки техногенных отходов и местных природных сырьевых ресурсов [4, 5]. Применяемые для теплоизоляции строительных конструкций плиты из пенополистирола обеспечивают необходимые теплофизические свойства, но в тоже время они имеют недостатки, ограничивающие их широкое использование, такие как низкая прочность, горючесть, недостаточная прочность в нем химических связей, обуславливающее его химическую деструкцию в процессе эксплуатации. Эти недостатки в значительной степени можно снизить или устранить, используя пенополистирол в виде вспученных

гранул в качестве заполнителя в легких бетонах, известных по работам [6, 7] и бесцементную матрицу.

Таким образом, разработка легких бетонов на основе ангидритовой матрицы с применением вспученных грану пенополистирола является одним из приоритетных направлений, которое позволяет решать одновременно экологические проблемы и получать энергосберегающие технологии производства эффективных теплоизоляционных материалов.

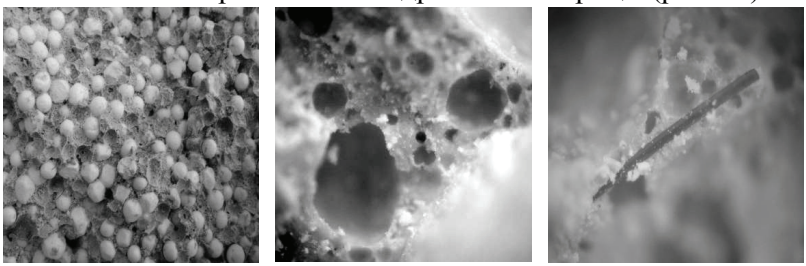
Используемый фторангидрит - порошкообразный отход производства ООО «Галоген» при производстве плавиковой кислоты, содержит в своем составе, согласно [8], более 92 % безводного сульфата кальция $CaSO_4$. Фторангидрит подвергался помолу до удельной поверхности 2800 $см^2/г$.

Для приготовления ангидритового теплоизоляционного композиционного материала в качестве легкого заполнителя использовались шарообразные вспененные пенополистирольные гранулы размером от 2 до 5мм и плотностью 15 $кг/м^3$.

В качестве армирующей добавки в состав разрабатываемого композита добавлялось «рубленное» базальтовое волокно длиной 10 – 12 мм и средним диаметром 4,5 мкм. Исходное базальтовое волокно состоит из волокон длиной 70 - 120 мм. Базальтовые волокна обладают высокой прочностью и химической стойкостью в щелочной среде, которая преобладает в составе ангидритового композита.

Основной проблемой получения качественного полистиролбетона на ангидритовой вяжущей матрице является оптимизация соотношения между его плотностью и необходимой прочностью в проектном возрасте. Одним из условий формирования более прочных контактов в данной системе является создание промежуточных слоев из тонких пленок, обеспечивающих хорошую агдезию [9, 10] полистирольных гранул к вяжущей матрице посредством применения поверхностно-активных добавок.

При проведении экспериментов в качестве такой добавки использовалась смола древесная омыленная (СДО) [11] в количестве 0,3 %. Кроме того, СДО выступает в качестве пластифицирующей и воздухововлекающей добавки, способствуя улучшение удобоукладываемости смеси и повышению пористости ангидритовой матрицы (рис. 1а).



а) б) в)

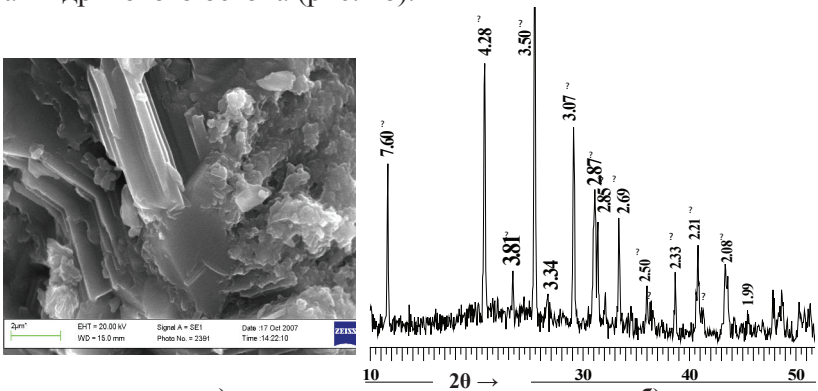
Рис. 1. Структура скола полистиролбетона - (а), поризованная структура ангидритовой матрицы - (б), характер сцепления фторангидритовой матрицы с базальтовым волокном - (в) при 200-кратном увеличении

Дополнительная поризация ангидритовой матрицы в составе пенополистольной бетонной смеси достигается за счет химического взаимодействия активатора твердения с компонентами фторангидрита, обеспечивая вспучивание ангидритовой матрицы (рис. 1б). При этом отмечается снижение средней плотности, повышение паро- и газопроницаемости и улучшение адгезии органического заполнителя с минеральной матрицей.

Изучение микроструктуры полистиролбетона на ангидритовом вяжущем на поляризационном микроскопе МИН-8 показало, что микроструктура его характеризуется хорошей адгезией ангидритовой матрицы к вспененным полистирольным гранулам и базальтовому волокну (рис. 1в).

Анализ микроструктуры под растровым электронным микроскопом EVO 50 фирмы ZEISS показал в ангидритовой матрице наличие кристаллических новообразований традиционной структуры с пластинчатым гипсом и наличием

аморфной фазы (рис. 2а). Присутствие двуводного гипса подтверждается рентгенофазовым исследованием ангидритового бетона (рис. 2б).



а) б)

Рис. 2. Микроструктура ангидритовой матрицы - (а), рентгенограмма ангидритовой матрицы в полистиролбетоне - (б)

Как видно из рентгеновского спектра в ангидритовой матрице наряду с отражениями ангидрита $CaSO_4$ (d_α, Å = 3.50; 2.85; 2.33) присутствуют сильные отражения, соответствующие двуводному гипсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (d_α, Å = 7.60; 4.28; 3.07; 2.87; 2.69; 2.21).

Механические испытания образцов с размерами 100x100x100 мм показали достижение средней плотности 690 кг/м^3 при прочности на сжатие до 1,86 МПа.

Водопоглощение полистиролбетона при этом не превышало 8 %, коэффициент размягчения составил 0,68. Анализ водородного показателя среды в свежеприготовленной полистиролбетонной смеси показал величину pH › 11, что предопределяет возможность использования для армирования стальной арматуры в полистиролбетоне.

Учитывая, что каждая гранула пенополистирола покрыта ангидритовой матрицей, необходимо ожидать отсутствие химической деструкции полистирола в процессе длительной эксплуатации полистиролбетона и повышение его пожарной

безопасности вследствие выделения двуводным гипсом при термическом воздействии паров воды.

Полученный легкий бетон имеет марку по плотности D700, обладает хорошей паро- и газопроницаемостью, пожаробезопасен, предотвращает деструкцию полистирола при эксплуатации и имеет достаточную прочность для приготовления изделий в виде теплоизоляционных плит и блоков.

Таким образом, использование фторангидрита в качестве вяжущей матрицы в полистиролбетоне позволяет существенно снизить стоимость получаемого материала за счет исключения дорогостоящего портландцемента из состава композита и улучшить экологическую обстановку в местах расположения отвалов.

Литература

1. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. Гос. Изд-ство литературы по строительным материалам, Москва, 1954. – 92 с.
2. Серебрякова Н.Н., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Мачюлайтис Р. Полистиролбетон на основе фторангидрита // Строительные материалы, № 11, 2008. – С. 70 - 72.
3. Журба О.В. Легкие бетоны на основе регенерированного пенополистирольного сырья. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Улан-Удэ, 2007. – 18 с.
4. Ходжаев Н., Яковлев Г.И., Тулаганов Б., Низамова Ю., Алиев А. Теплоизоляционный пеноарболит // Тезисы докладов Межвузовской научно-технической конференции с участием зарубежных ученых «Теплоизоляционные строительные материалы: состояние и развитие». Ташкент – Самарканд, 2007. - С. 159-172.
5. Plechanova T.A., Kerienė Ja., Gailius A., Yakovlev G.I. Structural, physical and mechanical properties of modified

wood-magnesia composite. In: Construction and Building Materials, Vol. 21, Is. 9, 2007, pp. 1833-1838.
6. Звездов А.И., Ярмаковский В.Н. Легкие бетоны нового поколения в современном строительстве. // Журнал «Строительный эксперт». № 16, 2005.
7. Laukaitis A., Zuraukas R., Keriene J. The effect of foam polystyrene granules on cement composite properties // Cement & Concrete Composites 27 (2005), p. 41-47.
8. ТУ 6-00-05807960-88-92. Нейтрализованный отход производства фтористого водорода (фторангидрит). Технические условия.
9. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смигла В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. – 278 с.
10. Журба О.В., Архинчеева Н.В., Щукина Е.Г., Константинова К.К. К вопросу об адгезии цемента к пенополистиролу. // Межд. науч.- практ. Интернет-конф. Проблемы и достижения строительного материаловедения. Сб. докл., Белгород, 2005. - С. 74-77.
11. ТУ 13-0281078-02-93 Смола древесная омыленная (СДО). Технические условия.

МНОГОФАЗОВЫЕ ГИПСОВЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НЕРАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА И ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ГИПСА

Клименко В. Г., Елистраткин М.Ю., БГТУ им. В.Г. Шухова

По данным «Инфомайн» производство модифицированных сухих строительных смесей (ССС) на основе гипса в последние годы является одним из наиболее динамично развивающихся секторов рынка строительных материалов [1]. Если в 2004 году на их долю в общероссийском выпуске ССС приходилось менее 25 %, то по итогам 2008 года – уже более 40 %. Большинство ССС, выпускаемых в России, на 95 % состоят из композиций вяжущих веществ (портландцемент, гипс, известь), различных минеральных и органических наполнителей и добавок. Около трети мирового производства строительного гипса составляет многофазовый гипс [2]. Он содержит α- и β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, растворимый ангидрит (β-$CaSO_4$ III) в количестве от 30 до 60 мас. %, а также нерастворимый ангидрит ($CaSO_4$ II) с температурой образования от 300 до 700^oC и выше. Регулируя соотношение отдельных фаз, достигают желательных свойств.

Для дальнейшего наращивания объемов применения сухих гипсовых смесей в нашей стране значительный практический интерес представляет расширение их номенклатуры, в том числе за счет использования в составах нерастворимого ангидрита, и получения вяжущих с изменяющимся фазовым составом. В настоящее время, при получении ССС, отечественные производители не используют высокообжиговые модификации гипса ($CaSO_4$ II, эстрих-гипс). Кроме того, сведения о влиянии различных фаз сульфата кальция на свойства вяжущих веществ часто противоречивы и не систематизированы, отсутствуют критерии проектирования составов таких вяжущих, что затрудняет их производство. Все это и определяет актуальность работ по получению отечественных ангидритосодержащих многофазовых гипсовых вяжущих и ССС на их основе.

Цель работы. Расширение номенклатуры и повышение эффективности гипсовых ССС за счет использования многофазовых гипсовых систем, содержащих нерастворимый ангидрит и продукты термообработки гипса.

Научная гипотеза работы. Промежуточные высокоактивные фазы сульфата кальция могут выступать в качестве активаторов твердения нерастворимого ангидрита, т.к. они имеют большую, чем у двуводного гипса растворимость, поляризуют молекулы воды, изменяя кислотность среды, содержат одноименные с $CaSO_4$ II ионы; являются центрами кристаллизации вторичного двуводного гипса.

В связи с этим, с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического и потенциометрического методов анализа изучены природ-

ные гипсы различных месторождений, а также техногенные гипсы – гипс марки х.ч., цитрогипс, витаминный гипс, воскресенский фосфогипс; продукты их термообработки и повторной гидратации.

Нерастворимый ангидрит получали обжигом гипса в муфельной печи при 300…800 ^{o}C; остальные модификации – обжигом в сушильном шкафу изотермически при 160 ^{o}C. В качестве активаторов твердения $CaSO_4$ II в работе использован β-$CaSO_4$ III и продукты термообработки гипса (Гх), содержащие β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и β-обезвоженный полугидрат сульфата кальция, с количеством остаточной гидратной воды, масс. %: 0,7 ($Г_{0,7}$); 1,6 ($Г_{1,6}$); 3,5 ($Г_{3,5}$); 5,8 ($Г_{5,8}$). Физико-механические характеристики вяжущих веществ изучались по стандартным методикам.

Анализ научно-технической литературы и исследования, выполненные нами ранее, позволили предложить при проектировании многофазовых гипсовых систем (МГС) следующие основные параметры: кислотно-основные характеристики сульфата кальция (pH, pCa), его генезис, фазовый состав, количество гидратной воды. Регулировать эти параметры можно, изменяя температуру и время обжига гипсового сырья и его гранулометрию.

На начальном этапе работы потенциометрическим методом, позволяющим определить области существования всех форм сульфата кальция, исследованы продукты термообработки гипсового сырья различного генезиса [3]. Получены зависимости величины pH суспензий сульфата кальция от температуры термообработки гипса, позволяющие прогнозировать их каталитическую активность. Минимумы на кривых изменения кислотности соответствуют участкам максимальной активности сульфата кальция, а максимумы характеризуют область устойчивого существования тех или иных его форм. Абсолютное значение pH суспензий сульфата кальция зависит от генезиса гипса, природы и количества примесей, режима термообработки.

Установлено, что в зависимости от преобладания сорбционных центров кислотной или основной природы, продукты термообработки гипса можно разделить на две группы. Первую группу составляют продукты термообработки гипса в интервале температур 100…500°C, с преобладающими электроноакцепторными свойствами поверхности. Вторую группу составляют продукты термообработки гипса в интервале 500…1100°C, с преобладающими электронодонорными свойствами. Соотношение кислотно-основных центров у продуктов термообработки техногенных и природных гипсов различно, особенно в интервале температур 200…500°C.

При соприкосновении с водой продукты термообработки двуводного гипса по-разному поляризуют молекулы воды, изменяя кислотность среды. Можно выделить два типа поляризации молекул воды. Если поляризация воды происходит за счет свободных орбиталей иона Ca^{+2}, образующихся при неполном разрыве водородных связей, то суспензия вяжущего подкис-

ляется. В случае поляризации воды ионами SO_4^{2-}, образующимися при полном разрыве водородных связей, суспензии вяжущего приобретают щелочную среду.

Устойчивые фазы сульфата кальция поляризуют воду за счет неподеленных электронных пар групп SO_4^{2-}, с отрывом ионов H^+ по схеме:

$$2CaSO_4 + 2H\text{-}OH \rightarrow Ca(HSO_4)_2 + Ca(OH)_2.$$

Активные фазы сульфата кальция поляризуют воду за счет свободных орбиталей ионов Ca^{+2} с отрывом ионов OH^- по схеме:

$$2CaSO_4 + 2H\text{-}OH \rightarrow (CaOH)_2SO_4 + H_2SO_4.$$

За счет образования слабых электролитов, в первом случае, в суспензиях уменьшается концентрация ионов SO_4^{2-}, а во втором – ионов Ca^{+2}. Поэтому, активаторы, являющиеся донорами электронных пар, должны содержать избыток ионов SO_4^{2-} и щелочную среду, а активаторы, являющиеся акцепторами электронных пар – избыток ионов Ca^{2+} и кислую среду.

Процессы, происходящие при гидратации и твердении гипсовых вяжущих, наглядно и информативно отображаются на кинетических кривых изменения pH и pCa. Форма кинетических кривых изменения pH и pCa зависит от фазового состава сульфата кальция, который определяется температурой и продолжительностью термообработки гипса и количеством остаточной гидратной воды. Различные фазы сульфата кальция имеют разную форму кинетических кривых pH и pCa. Предложен потенциометрический метод контроля процессов гидратации и твердения вяжущих веществ, основанный на исследовании кинетики изменения pH и pCa твердеющих гипсовых систем.

Для выяснения влияния генезиса гипсового сырья на дефектность кристаллической решетки и свойства продуктов его термообработки предложен способ и показатели (показатель совершенства структуры (Kg) и показатель идентичности (Ki)), позволяющие ранжировать гипсовое сырье с учетом генезиса и структурных характеристик и прогнозировать свойства гипсовых вяжущих и материалов на их основе [4]. Установлено, что для природных гипсов Kg = 0,42–0,46, а для техногенных гипсов – 0,560–0,903. Чем выше значение Kg, тем менее совершенна кристаллическая структура гипса. Величина Ki зависит от размеров микроблоков структуры гипсового сырья. Для крупнокристаллических гипсов Ki = 0,612–0,746, для мелкокристаллических гипсов – 0,312–0,488. При получении гипсовых вяжущих нужно стремиться к тому, чтобы Kg их был как можно ближе к Kg природного гипса, а Ki находился в интервале 0,38–0,41. В этом случае вяжущие вещества имеют наибольшую прочность.

Выявлен характер влияния количества остаточной гидратной воды у продуктов термообработки природных гипсов на свойства гипсовых систем, что позволило выбрать оптимальные параметры термообработки гипсового сырья для получения продуктов с определенным соотношением фаз

сульфата кальция и заранее заданными свойствами при проектировании составов ангидритовых вяжущих.

Установлено, что максимальную прочность имеют продукты термообработки природного гипса с количеством гидратной воды 0,8–1,5 и 5,5–6,6 мас. %. Первые – на 85–90 мас. % состоят из β-$CaSO_4$·III, а вторые – содержат 80 мас. % β-$CaSO_4$·0,5H_2O и 20 мас. % двуводного гипса. Показано, что продукты термообработки гипса с количеством остаточной гидратной воды 2,0–3,5 мас. % гидратируются не полностью, имеют удлиненные сроки схватывания и более низкую прочность. Прочность гипсовых вяжущих зависит от температуры термообработки, количества и природы примесей и в меньшей степени от генезиса гипсового сырья. Продукты термообработки гипса, соответствующие участкам подъема pH на потенциометрических кривых, имеют близкие значения механической прочности на сжатие. На участках падения величины pH продукты термообработки гипса скачкообразно увеличивают свою прочность.

Улучшение характеристик монофазных вяжущих наблюдается для температур термообработки соответствующих максимумам на потенциометрических кривых. Обжиг сульфата кальция при более высоких или более низких температурах ухудшает характеристики вяжущих. Все фазовые переходы сульфата кальция происходят в области максимальной концентрации положительных сорбционных центров. Поэтому при проектировании комбинированных вяжущих необходимо подбирать такие вещества, которые имели бы на своей поверхности избыток отрицательных сорбционных центров.

Исследования свойств продуктов термообработки гипсового сырья различного генезиса, позволили предложить их в качестве активаторов твердения $CaSO_4$ II. Практически все ангидритогипсовые композиции в зависимости от состава, имеют по два максимума прочности. Первый максимум соответствует количеству добавки продуктов термообработки 20–30 мас. % и связан с оптимальным количеством активатора твердения ангидрита. Второй максимум прочности связан с оптимальным количеством An II в составе гипсового вяжущего. Небольшие добавки An II в составе гипсовых вяжущих, гидратируются полностью до двуводного гипса, улучшая структуру материала. Для гипсов различного генезиса величина и количество максимумов прочности не постоянны.

Установлено, что прочностные характеристики ангидритовых вяжущих максимальны при количестве добавки Гх 30 мас. %. Поэтому для изучения активирующей способности продуктов термообработки гипса в качестве базового выбран состав 30 мас. % Гх + 70 мас. % $CaSO_4$ II.

Самым активным по отношению к $CaSO_4$ II является сульфат кальция, содержащий 3,5 мас. % гидратной воды (табл. 1). Он состоит из β-$CaSO_4$·0,5H_2O и β-обезвоженного полугидрата сульфата кальция в соот-

ношении 1:1 и имеет состав $CaSO_4 \cdot 0{,}3H_2O$ ($Г_{3,5}$). Величина pH ангидритовое вяжущее с таким активатором 10,1.

Таблица 1

Характеристики ангидритовых вяжущих, активированных продуктами термообработки гипса, состава 30 мас. % Гх + 70% масс. $CaSO_4$ II

№ состава	Фаза сульфата кальция	Rсж, 7 сут, МПа		Кр	Массовая доля		Величина показателя вяжущих	
		сухие	Водонасыщенные		ДГ	An II	*K*g	*K*i
1.	$CaSO_4$III	24,0	11,4	0,475	66,0	26,7	0,253	0,320
2.	$Г_{0,7}$	33,0	17,2	0,521	66,0	26,7	0,047	0,218
3.	$Г_{1,6}$	29,5	16,5	0,560	57,9	34,8	0,025	0,122
4.	$Г_{3,5}$	38,0	17,0	0,447	81,7	11,0	0,266	0,340
5.	$Г_{5,8}$	35,0	15,2	0,434	74,0	18,7	0,207	0,320
6.	$Г_{9,9}$	20,0	8,5	0,425	65,0	27,7	0,067	0,145

Показатель совершенства структуры (Kg) ангидритовых вяжущих, активированных продуктами термообработки сульфата кальция, меньше Kg исходного природного гипса. Причем, его величина зависит от количества остаточной гидратной воды у продуктов термообработки гипса. Самое маленькое значение Kg = 0,025 у ангидритового вяжущего, активированного сульфатом кальция состава $CaSO_4 \cdot 0{,}123H_2O$ ($Г_{1,6}$). По отношению к ангидриту он имеет более низкую активирующую способность. Такое вяжущее характеризуется удлиненными сроками схватывания, меньшей прочностью и содержит около 35 мас. % не гидратированного $CaSO_4$ II.

Самое большое значение Kg = 0,266 имеет ангидрит, активированный сульфатом кальция состава $CaSO_4 \cdot 0{,}3H_2O$ ($Г_{3,5}$). Количество не гидратированного $CaSO_4$ II в нем минимально и составляет 11 мас. %, а количество $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ максимально – 81,7 мас. %. Прочность вяжущего также максимальна. Высокая активность двуводного гипса, получаемого гидратацией сульфата кальция, содержащего 3,5 мас. % гидратной воды, подтверждается низким значением Kg, равным 0,17. Этот продукт имеет нейтральную или слабокислую реакцию среды, большую интенсивность и площадь основных рефлексов двуводного гипса на рентгенограммах. Структура затвердевшего материала мелкокристаллическая (Ki = 0,26).

Повышенную каталитическую активность продуктов термообработки гипса с количеством остаточной гидратной воды 3,5 мас. % можно объяснить условиями его гидратации. Ангидритовое вяжущее с таким активатором представляет собой трехфазную систему, состоящую из β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, β-обезвоженного полугидрата сульфата кальция и $CaSO_4$II. При контакте с водой β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ быстро гидратируется до двуводного гипса. Переход β-обезвоженного полугидрата сульфата кальция в двуводный гипс проходит через образование β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, что

подтверждается наличием двух максимумов на кинетических зависимостях pCa. Двуводный гипс, образующийся при гидратации β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, имеет низкую растворимость (2,05 г/л) и быстро формирует центры кристаллизации. Фазы сульфата кальция – β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, β-обезвоженного полугидрата сульфата кальция и β-$CaSO_4$ III, имеющие более высокую растворимость (6,37-7,4 г/л), чем двуводный гипс, насыщают раствор ионами Ca^{+2} и SO_4^{2-}. Произведение концентраций ионов Ca^{+2} и SO_4^{2-} становится > $ПР_{(CaSO4)}=2{,}5 \cdot 10^{-5}$ и сульфат кальция кристаллизуется. Этот процесс увеличивает скорость растворения и гидратации $CaSO_4$ II.

Меньшую прочность имеет нерастворимый ангидрит, активированный β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, β-обезвоженного полугидрата сульфата кальция и β-$CaSO_4$ III. В первом случае, в системе образуется много центров кристаллизации, но не достаточна концентрация ионов Ca^{+2} и SO_4^{2-} из-за низкой растворимости двуводного гипса. Во втором случае, в системе наблюдается высокая концентрация ионов Ca^{+2} и SO_4^{2-}, но отсутствует достаточное количество центров кристаллизации.

Таким образом, лучшим активатором нерастворимого ангидрита, позволяющим получить ангидритовое вяжущее с механической прочностью на сжатие 35–40 МПа, является продукт термообработки природного гипса с количеством остаточной гидратной воды 3,5 мас. %. За счет особенностей фазового состава, выражающихся в формировании на начальном этапе гидратации трехфазовой системы, состоящей из $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и $CaSO_4$ II, и поляризации воды с отрывом ионов OH^-, он обеспечивает оптимальные условия растворения и гидратации нерастворимого ангидрита, и кристаллизации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Полученное ангидритовое вяжущее рекомендуется использовать при получении сухих строительных смесей и материалов на их основе.

Литература

1. Семенов А.А. Российский рынок гипса: текущее состояние и перспективы развития [Текст] / А.А. Семенов // Строительные материалы – 2009. – февраль. – С. 79–81.

2. Шульце, В., Тишер В., Эттель В.П. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих [Текст] / В. Шульце, В. Тишер, В.П. Эттель.– М.: Стройиздат, 1990.– 240 с. (Перевод с немецкого к.т.н. Т.Н. Олесовой, под редакцией д.т.н., проф. М.М. Сычева).

3. К л и м е н к о, В.Г. Влияние температурно-временных условий дегидратации природного гипса на его свойства [Текст] / В.Г. Клименко, А.С. Погорелова // Изв. вузов. Строительство. – 2005.– № 6.– С. 29–33.

4. К л и м е н к о, В.Г. Рентгенофазовый анализ гипсового сырья различного генезиса и продуктов его термообработки [Текст] / В.Г. Клименко, А.В. Балахонов // Изв. вузов. Строительство. – 2009.– № 10.– С. 26–31.

РЕАКЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНГИДРИТА

Pflug, Chr.; Riechert, F.; Fischer, H.-B., Веймарский строительный университет

Введение и постановка задачи

Уже несколько десятилетий самонивелирующие эстрихи на основе вяжущего сульфата кальция успешно используются в строительстве. В качестве вяжущего в основном применяют термический ангидрит из REA гипса, альфа-полугидрат и природный ангидрит. Кроме этих вяжущих также используется синтетический ангидрит, получаемый в результате производства фтористой кислоты.

Исходными материалами для производства являются плавиковый шпат и серная кислота, которые во вращающихся печах при повышенных температурах образуют плавиковую кислоту. Побочным продуктом этой реакции является «фтористый» ангидрит. Способ нейтрализации «кислого» кускообразного фторангидрита заключается в измельчении его в шаровой мельнице совместно с обожжённой или гашенной известью, Часто добавляется также ускоритель K_2SO_4.

В зависимости от режима работы печей на разных заводах реактивность синтетического ангидрита может значительно отличаться. В этой работе мы исследовали два синтетических ангидрита с разных заводов. Полученные на основе этих ангидритов самонивелирующие полы имели различные показатели прочности.

Целью настоящей работы является выяснение роли вяжущего в потере прочности.

Тонкость помола и распределение частиц

Для исследования полученный кускообразный ангидрит подвергался измельчению. С каждого ангидрита были получены две пробы: грубая и тонкая фракция, обозначение указано в таб. 1:

тонкий помол: $D_{50\%} \sim 4\ \mu m$, $R_{90\mu m} < 1\ \%$
грубый помол: $D_{50\%} \sim 25\ \mu m$, $R_{90\mu m} > 30\ \%$

Тонкость помола ангидрита характеризуется их удельной поверхностью (таб.1). Методами адсорбции азота (метод BET) и BLAINE (лишь для сравнения) была доказана большая удельная поверхность пробы B.

Эффект помола в шаровой мельнице характеризуется также следующим распределением частиц (рис.1). При одинаковой интенсивности и длительности помола, ангидриты отличаются по их размалываемости. Величина $D_{50\%}$ грубого помола ангидрита пробы A соответствует около 14 мкм, а для

пробы B – 5 мкм. При сравнении распределения частиц обеих проб можно установить, что до 25 мкм доля соответствующих фракций пробы B всегда выше. Это характерно как для тонкого, так и для грубого помола.

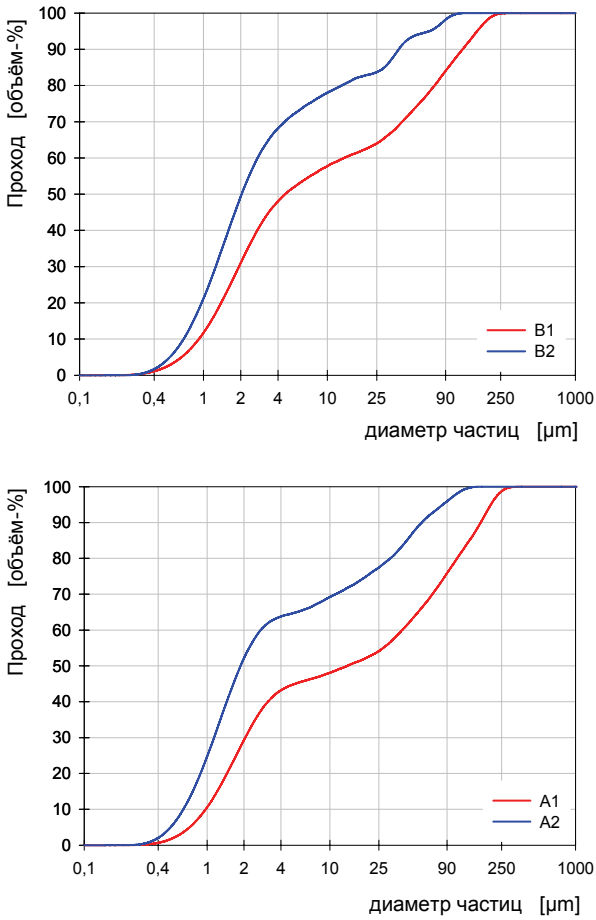


Рис. 1
Распределение частиц двух ангидритов A и B – объём в зависимости от общего количества прохода

Также были проведены электронномикроскопические исследования . При этом можно наглядно обнаружить выше описанные различия (рис. 2). После грубого помола проба A отличается присутствием очень крупных частиц. Ангидрит B имеет более плавный переход от мелких частиц к

более крупным. В этой пробе почти нет частиц свыше 20 мкм. Более сильная агломерация характерна для ангидрита А, особенно на поверности сверхкрупных частиц. Такая же тенденция наблюдается и у тонкомолотых ангидритов.

Таблица 1
Удельная поверхность ангидритов по методам BET и BLAINE

	Удельная поверхность [см^2 / г]			
	ангидрит А		ангидрит В	
	грубый помол	тонкий помол	грубый помол	тонкий помол
	А 1	А 2	В 1	В 2
метод BET	14 700	31 300	15 400	32 800
метод BLAINE	5 300	10 800	6 300	11 500

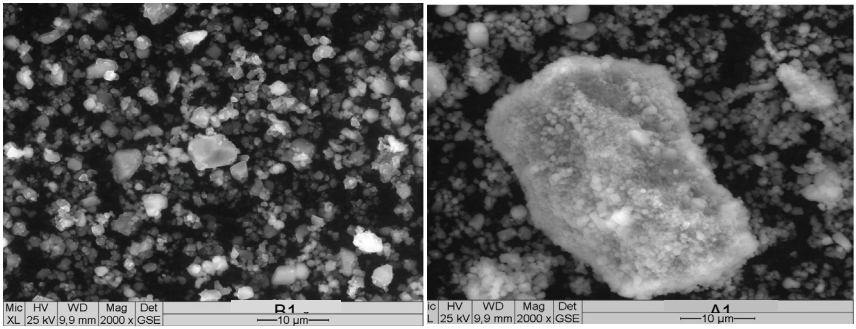


Рис. 2
Электронномикроскопические снимки после грубого помола. (слева ангидрит В, справа ангидрит А)

Гидратация и химический состав

Гидратационная способность чистых ангидритов оценивается при помощи степени гидратации. Ангидритовое тесто, полученное по водопотребности, после необходимой выдержки при 100 % влажности воздуха подвергалось сушке при 40 °C. Кристаллизационную воду удалили путём прокаливания при 350 °C. Полноту гидратации (степень гидратации) определили с помощью следующего уравнения:

$$\text{полнота гидратации (ПГ)} = \frac{m_{\text{воды}}(t)}{m_{\text{воды}}(\max)} \; 100\ \%$$

где

$m_{\text{воды}}(t)$ - масса связанной воды в момент t

$m_{\text{воды}}(\max)$ - масса максимального количества связанной воды

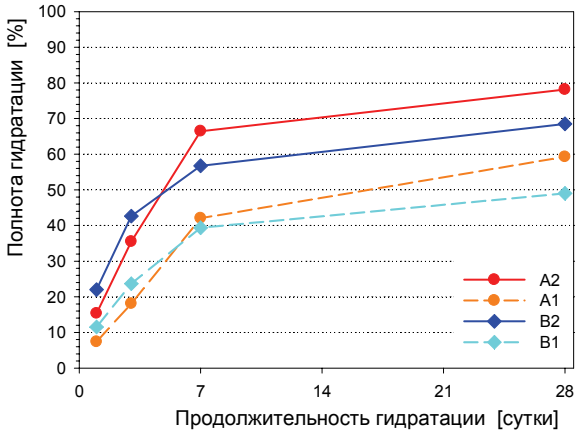


Рис. 3
Процесс гидратации ангидритов (без добавок) в зависимости от тонкости помола

Как и ожидалось у обоих ангидритов процесс гидратации происходит быстрее при тонком помоле. При сравнении ангидритовых проб было замечено, что в первые три дня проба А гидратирует медленнее, чем вторая проба. А при более поздних сроках (7 и 28 суток) ситуация меняется.

Пониженная реактивность ангидрита А была доказана также при помощи кривых электропроводности. Для этого была получена суспензия: 1 г ангидрита ввели в 100 мл дист. воды. Измерение электропроводности проводилось в течение 24 часов при 20 °C в закрытом сосуде. Перемешивание было обеспечено при помощи электромагнитной мешалки.

В таких суспензиях электропроводность зависит от количества растворённых ионов, что и характеризует процесс растворения. Результаты таких исследований (рис. 4) показали, что ангидрит В растворяется быстрее и при этом выделяется больше ионов. Размол ангидрита В на этот

процесс влияет незначительно. Тонкость помола имеет большее влияние у ангидрита А.

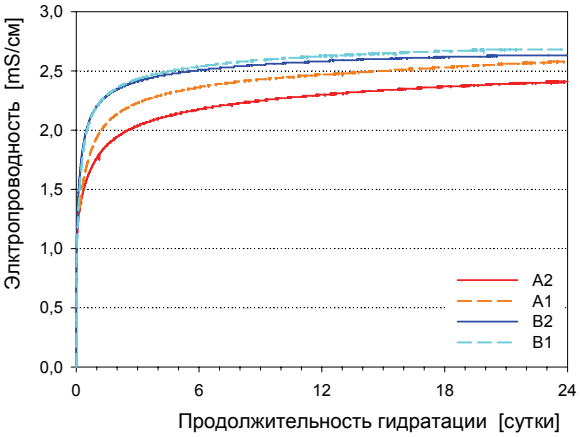


Рис. 4
Изменение электропроводности водных суспензий ангидритов

Неожидан был тот факт, что электропроводность при тонком помоле была ниже по отношению к крупной фракции. Этот, на первой взгляд противоречивый результат можно объяснить следующим образом: добавленная для нейтрализации $Ca(OH)_2$ находится на поверхности частиц, чем её больше, тем выше электроводность. При помоле возникают новые поверхности с «кислым» характером, происходит процесс химического взаимодействия с гашённой известью. При этом образуются менее растворимые соединения и электропроводность снижается.

Это объяснение подтверждается результатами определения значений pH раствора (таб. 2).

Таблица 2
pH раствора разных ангидритов

	Значение pH	
	грубый помол	тонкий помол
ангидрит А	12,36	12,13
ангидрит В	12,31	12,14

По химическому составу были выявлены только некоторые отличия между ангидритами (таб. 3). Ангидрит В содержит больше Al_2O_3 , а для ангидрита А характерно повышенное содержание щелочей и MnO_2. Особенное отличие представляет содержание оксидов фосфора в обеих ангидритах. Так как фосфатные составляющие в системах сульфата кальция воздействуют в качестве замедлителя, можно преполагать, что пониженная полнота гидратации ангидрита А связанна именно с этим.

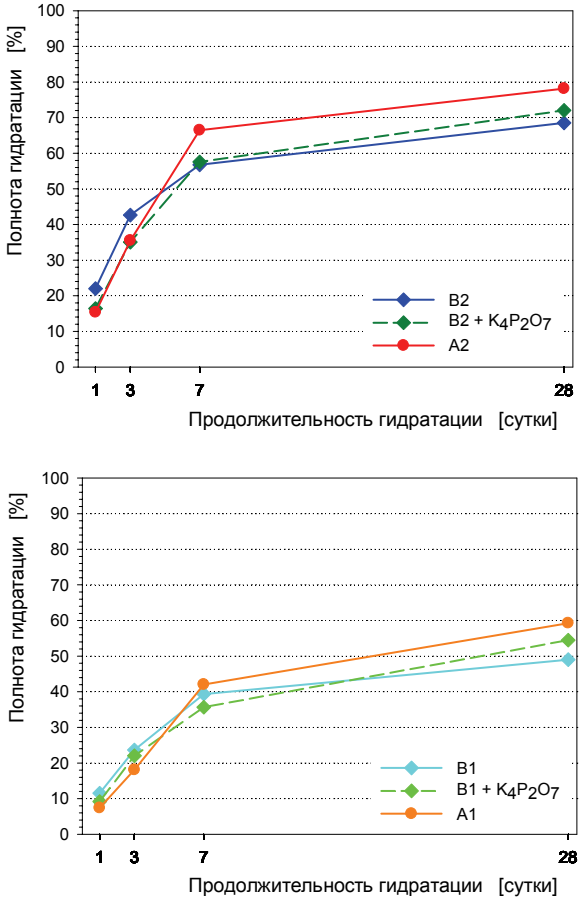


Рис. 5
Влияние пирофосфата калия на процесс гидратации ангидритов при тонком (верхнее изображение) и грубом (нижнее изображение) помолах

Таблица 3
результат химического анализа двух ангидритов

	Содержание [%]											
	H_2O	$CaSO_4$	CaF_2	$Ca(OH)_2$	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MnO_2	P_2O_5
A	0,08	96,8	1,65	0,89	0,03	0,10	0,04	0,08	0,04	0,06	0,010	0,014
B	0,23	95,5	2,49	0,70	0,02	0,18	0,14	0,07	0,01	0,02	0,002	0,001

Для подтверждения этого предположения мы исследовали влияние пирофосфата калия $K_4P_2O_7$ на процесс гидратации ангидрита B. С этой целью вовремя помола было добавлено 0,03 % $K_4P_2O_7$. Проведенные опыты (тонкий помол – рис. 5) показали, что действительно в первые три дня гидратации скорость реакции замедляется до уровня ангидрита A. При более поздних сроках это различие практически исчезает. При грубом помоле влияние фосфата на гидратационный процесс незначительно.

Заключение

В результате проведенных опытов выявлены причины различия реактивности двух ангидритов. Содержание фосфатов в ангидрите A обуславливает замедление процесса гидратации в первые сутки. Кроме того, ангидрит A поддаётся хуже размолу. При одинаковой интенсивности и продолжительности размола у ангидрита A было зафиксировано менее плавное распределение частиц

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КЕРАМЗИТОВОЙ ПЫЛИ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ

Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Гайфуллин А.Р.
Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Строительные материалы на основе гипсового сырья отличаются низкими энергозатратами при производстве и лучшими экологическими показателями по сравнению с цементными материалами аналогичного назначения.

Одним из актуальных направлений, позволяющим расширить номенклатуру и область применения материалов на основе гипсовых вяжущих, является повышение их водостойкости.

В работах А.В. Волженского, А.В. Ферронской и др., показано, что наиболее эффективным способом решения проблемы повышения водостойкости строительных материалов на основе гипсовых вяжущих является введение в состав вяжущего комплекса гидравлических и активных минеральных добавок [1, 2]. А.В. Ферронской, В.Ф. Коровяковым впервые разработано новое поколение водостойких композиционных гипсовых вяжущих, которые получают смешиванием гипсового вяжущего с органо-минеральным модификатором [2, 3].

Рядом исследователей показана эффективность использования для получения гипсовых вяжущих повышенной водостойкости тонкомолотого керамзита или керамзитовой пыли в составе комплексной гидравлической добавки [3, 4].

Утилизация керамзитовой пыли, которая собирается в системах пылеочистки при производства керамзитового гравия (пылеосадительных камерах, циклонах, фильтрах) является достаточно серьезной проблемой. На крупных керамзитовых заводах ежесуточно образуется до 7-8 т керамзитовой пыли. В дальнейшем этот отход добавляют к сырой глине и возвращают в производство, но чаще вывозят в отвалы.

Исследователями Уфимского государственного нефтяного технического университета рассмотрено совместное введение добавок извести и керамзитового наполнителя, полученного помолом керамзитового гравия [4], в МГСУ - совместное введение добавок портландцемента и керамзитовой пыли – отхода производства керамзита [3].

Целью настоящей работы явилась разработка составов композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости с применением керамзитовой пыли в качестве активной минеральной добавки, а также штукатурной гипсовой сухой смеси повышенной водостойкости на основе разработанного вяжущего.

В качестве вяжущего для проведения работы применялся строительный гипс Г5БII производства ООО «Аракчинский гипс», произведенный по ГОСТ 125-79.

В качестве компонента комплексной гидравлической добавки применялась известь негашеная третьего сорта производства ООО «Казанский завод силикатных стеновых материалов».

В качестве тонкомолотого активного минерального компонента комплексной гидравлической добавки применялась керамзитовая пыль – отход производства керамзита, отобранная на заводах керамзитового гравия Республики Татарстан, размолотая до удельной поверхности 150, 300 и 500 $м^2$/кг.

Проведены исследования влияния добавки керамзитовой пыли различного минералогического состава (с различным содержанием глинистых минералов и аморфной фазы) при различной удельной поверхности, вводимой совместно с известью на основные показатели физико-технических свойств гипсового вяжущего.

Результаты рентгенофазового анализа исходных проб керамзитовой пыли, выполненные на кафедре минералогии и петрографии КГУ и в Аналитико-технологическом сертификационном испытательном центре ЦНИИгеолнеруд показали, что во всех образцах содержатся кристаллическая и аморфная фазы, относящиеся к минералам исходной глины и продуктам ее обжига.

Получены зависимости, характеризующие влияние количества и удельной поверхности добавки керамзитовой пыли различного минералогического состава, вводимой совместно с известью, на основные физико – технические свойства гипсового вяжущего.

С помощью рентгенофазового анализа модельных образцов искусственного камня, полученных при твердении составов: известь – молотая керамзитовая пыль различных проб, установлено образование низкоосновных гидросиликатов кальция (рис.1). Образование аналогичных продуктов при твердении гипсового камня с введением комплексной гидравлической добавки, включающей известь и молотую керамзитовую пыль, обеспечивает повышение прочностных показателей и водостойкости.

Установлено, что эффективность действия керамзитовой пыли как активной минеральной добавки повышается с увеличением в ее составе количества аморфной фазы и уменьшением суммарного количества глинистых минералов (рис.1, 2, 3).

Оптимальная величина удельной поверхности молотой керамзитовой пыли, при которой достигаются наибольшие показатели физико – технические свойства гипсового вяжущего, составляет 500 $м^2$/кг

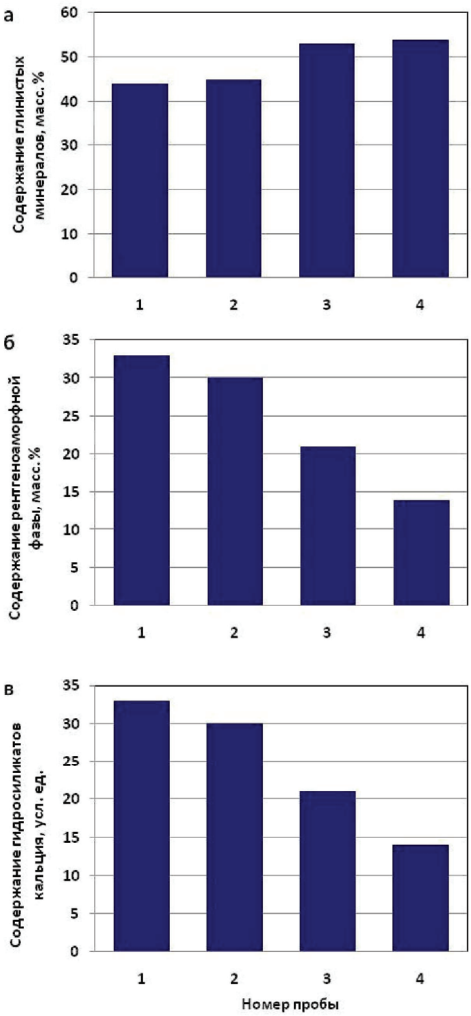


Рис. 1. Данные фазового состава по результатам рентгенографического анализа исходных проб керамзитовой пыли (а, б) и модельных образцов искусственного камня состава: известь – керамзитовая пыль (в):
а - содержание глинистых минералов в исходных пробах керамзитовой пыли; б – содержание ренгеноаморфной фазы в исходных пробах керамзитовой пыли; в – содержание гидросиликатов кальция в модельных образцах искусственного камня состава: известь – керамзитовая пыль.

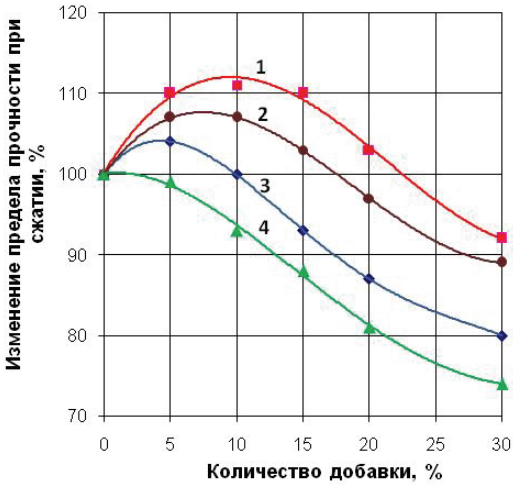


Рис. 2. Влияние количества добавки молотой керамзитовой пыли различного минерального состава при удельной поверхности 500 м^2/кг на изменение прочности при сжатии гипсового камня на основе композиционного гипсового вяжущего:
1 - проба №1; 2 - проба №2; 3 - проба №3; 4 - проба №4

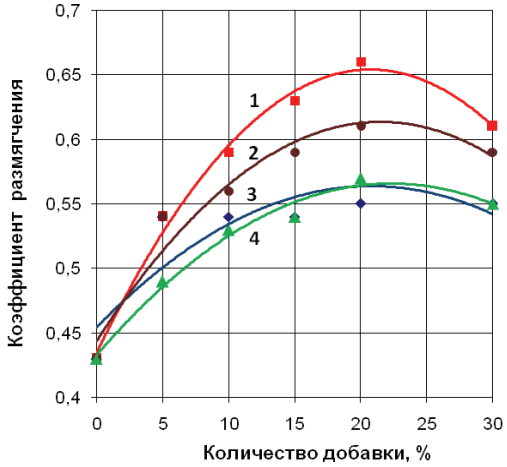


Рис. 3. Влияние количества добавки молотой керамзитовой пыли различного минерального состава при удельной поверхности 500 м^2/кг на коэффициент размягчения гипсового камня на основе композиционного гипсового вяжущего:
1 - проба №1; 2 - проба №2; 3 - проба №3; 4 - проба №4

Установлено, что при введении комплексной добавки, включающей известь в количестве 4-6% от массы гипсового вяжущего и керамзитовую пыль с оптимальной удельной поверхностью 500 $м^2$/кг в количестве 10-30% от массы вяжущего, в зависимости от минералогического состава, коэффициент размягчения повышается до значений более 0,6, что соответствует гипсовым материалам повышенной водостойкости [2].

В зависимости от минерального состава керамзитовой пыли ее введение в количестве 5-20% от массы строительного гипса совместно с известью не приводит к снижению прочностных показателей гипсового камня. При введении до 10% керамзитовой пыли с относительно небольшим содержанием глинистых минералов и наиболее высоким содержанием аморфной фазы (проба №1) увеличение прочности гипсового камня составляет более 10% по сравнению с контрольным составом.

Увеличение в составе комплексной гидравлической добавки содержания извести свыше 6% и керамзитовой пыли свыше 30%, вследствие постепенного увеличения водопотребности, вызывает снижение показателей прочности и коэффициента размягчения гипсового вяжущего.

На основе разработанного композиционного гипсового вяжущего получена штукатурная гипсовая сухая смесь повышенной водостойкости.

В качестве водоудерживающей добавка для получения штукатурной сухой смеси применялась высокомолекулярный полиэтиленоксид (PEO-S) производства ОАО «Казаньоргсинтез».

В качестве добавки замедлителя схватывания применялась лимонная кислота по ГОСТ 908-79 производства ЗАО «Белгородский завод лимонной кислоты «Цитробел»».

Испытания растворных смесей и растворов на основе осуществлялось по ГОСТ 5802-86, ТУ 5745-001-61804221-2009. Подвижность штукатурных растворных смесей составляла 12-13 см по глубине погружения конуса СтройЦНИИЛа.

Определение коэффициента размягчения осуществлялось по ТУ 21-0284757-90.

Показатели основных физико – технических свойств разработанных штукатурных гипсовых сухих смесей повышенной водостойкости представлены в таблице.

Таблица

Показатели основных физико – технических свойств
штукатурных гипсовых сухих смесей повышенной водостойкости

Наименование свойств	Показатели свойств разработанных штукатурных гипсовых сухих смесей	Средние показатели свойств промышленных аналогов
Начало схватывания, мин	30 - 90	30-120
Водоудерживающая способность, %	98	не менее 95
Прочность при сжатии, МПа	5 - 7	4-7
Прочность сцепления с основанием, МПа	0,5 - 0,6	0,4 - 0,8
Коэффициент размягчения	0,65 - 0,7	0,3 - 0,45

По показателям основных физико- технических показателей штукатурные гипсовые сухие смеси повышенной водостойкости отвечают нормативным требованиям, соответствуют или превосходят существующие аналоги.

Разработанные композиционные гипсовые вяжущие повышенной водостойкости являются конкурентоспособными в ценовом отношении, благодаря применению в их составе активной минеральной добавки - отхода промышленности строительных материалов керамзитовой пыли при снижении расхода более дорогостоящего строительного гипса.

Литература

1. Волженский А.В., Роговой М.И., Стамбулко В.И., Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие материалы и изделия, М.: Госстройиздат, 1960. - 162 с.

2. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей ред. А.В.Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 488 с.

3. Баженов Ю.М., Коровяков В.Ф., Денисов Г.А. Технология сухих строительных смесей. - М: Издательство АСВ, 2003. – 96 с.

4. Разработка конструкций гипсобетонных блоков повышенной долговечности для объектов жилищно – гражданского строительства: отчет о НИР (заключ.) : 946-83 / Уфимский нефтяной институт ; рук. Парфенов В.И.; исполн.: Капитонов С.М. [и др.]. – Уфа., 1983. – 108 с. – № ГР 01830063394. – Инв. № 02840916932.

ГИПСОШЛАКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Мирсаев Р.Н., Ахмадулина И.И., Бабков В.В., Недосеко И.В., Юнусова С.С., Гаитова А.Р.
ОАО «Полиэф», Уфа, Управление капитального строительства Республики Башкортостан,Уфимский государственный нефтяной технический университет

Промышленность строительных материалов Республики Башкортостан и смежных регионов ежегодно потребляет сотни тысяч тонн доменных гранулированных шлаков Магнитогорского, Нижнетагильского, Ашинского и Белорецкого металлургических комбинатов в традиционной технологии производства шлакопортландцемента. Данные шлаки, относящиеся большей частью к нейтральным и слабокислым (усредненный химический и фазовый состав приведен в табл. 1, 2), могут быть с большей эффективностью использованы при получении низкоэнергоемких безобжиговых известковошлаковых (ИШВ) и сульфатношлаковых (СШВ) вяжущих с применением в качестве активаторов твердения известьсодержащих и сульфатосодержащих отходов ряда предприятий химической промышленности [1]. Усредненный химический состав известьсодержащих и сульфатных отходов приведен в табл. 3, 4.

В технологии производства ИШВ представляет значительный интерес замена дорогостоящей извести известьсодержащими отходами. В частности, на ОАО «Сода» (г. Стерлитамак, РБ) имеется значительные накопления многотоннажных дисперсных отходов с содержанием гидроксида кальция в пределах 5-35 % (табл. 3). Это, прежде всего, твердые остатки содового производства (ТОС), мелкие остатки гашения извести (МОГ) и цементная пыль (ЦП).

При смешивании отхода со шлаком наряду с активатором – известью и состав сырьевой смеси вносится определенное количество инертной фазы – наполнителя (карбонаты или др.), что, безусловно, снижает активность вяжущего. Поэтому, повышение содержания известьсодержащего отхода в составе сырьевой смеси до достижения оптимальной концентрации извести, с одной стороны, содействует повышению активности получаемого смешанного вяжущего, а с другой – торможению прироста прочности из-за неизбежного повышения концентрации вносимой инертной фазы. Следовательно, для каждого из названных отходов, необходимо определение их оптимальных концентраций в составе вяжущей композиции, в зависимости от требуемой марочности.

Экспериментальные исследования показывают, что при использовании достаточно богатых по содержанию извести (25-35 %, кривые 2, 3 рис. 1) мелких остатков гашения извести (МОГ, ОАО "Сода") при их содержа-

нии в сырьевой смеси до 40-50 % и помоле вяжущего до $S_{уд}$ = 3500 $см^2/г$ достигается получение ИШВ с прочностью на сжатие до 15-25 МПа по результатам испытаний стандартных образцов (балочки 4х4х16 см) нормально-влажностных условий твердения.

Применительно к низкоконцентрированным по извести дисперсным отходам (ЦП, ТОС) СШВ, безусловно, являются более предпочтительным вариантом вяжущего по сравнению с ИШВ, так как в состав СШВ известь входит в достаточно малой концентрации (до 1-2 % по $CaO_{акт}$) и достижение данной концентрации (в отличие от ИШВ) не сочетается с внесением большого количества инертной фазы отхода. При этом оптимальная концентрация сульфатного компонента в составах СШВ должна определяться тем, что, во-первых, сульфата кальция должно быть достаточно для максимального связывания содержащихся в составе шлака алюминатов, а во-вторых, его не должно быть более необходимого количества для решения первой задачи, так как это обусловит повышение содержания инертной фазы в вяжущем и снизит его активность. Эксперименты показывают, что концентрация ЦП и ТОС составляет в сульфатно-шлаковых композициях оптимальных составов около 10 %, а МОГ около 5 % (рис. 1, кривые 5, 6). При этом следует отметить, что использование фосфогипса вместе с известьсодержащими отходами позволяет произвести эффективную нейтрализацию фосфогипса от кислых примесей (P_2O_5, F) уже на стадии приготовления вяжущего без дополнительных дорогостоящих технологических операций, связанных с промывкой и обезвоживанием фосфогипса, необходимых при производстве на его основе гипсового вяжущего.

В изученных составах сульфатно-шлаковых вяжущих наиболее дорогостоящим компонентом является доменный гранулированный шлак, так как его получение связано с определенными затратами на строительство и эксплуатацию установок грануляции (не учитывая существенных затрат на помол гранулированного шлака, как самого трудноразмалываемого ингредиента в составе вяжущего), остальные же компоненты вяжущего являются отходами сопутствующих производств и соответственно затраты на их получение ничтожно малы и связаны только их транспортировкой к месту переработки. Поэтому, учитывая большую потребность строительной индустрии, связанную с постоянно возрастающими объемами строительства объектов малой и средней этажности, в дешевых вяжущих композициях низких и средних марок имеется необходимость производства шлаковых вяжущих с пониженным содержанием доменного шлака и, соответственно, повышенным содержанием отходов производства, которые также необходимы в дорожном, сельскохозяйственном и ряде других областей строительства [2]. При этом, повышение содержания извести или известьсодержащих отходов в составах шлаковых вяжущих приводит к неизбежному ухудшению их свойств, связанному не только со спадом прочности, но также и с неравномерностью изменения объема, низкой водостойко-

стью и рядом других отрицательных моментов, присущих вяжущим с повышенным содержанием извести в их составах. Таким образом, с технической точки зрения особый интерес представляют вяжущие с повышенным содержанием сульфатного компонента в составе сырьевой смеси, который в данном случае используется не только в качестве активатора, но и как наполнитель смешанного вяжущего.

Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют о возможности получения вяжущих М 50-100 при содержании фосфогипса в его составе на уровне 50-75 %. При этом следует отметить, что показатели водостойкости данных вяжущих ($К_р$ = 0,6-0,7) (рис. 3) значительно превосходят соответствующие показатели стандартных гипсовых и ангидритовых вяжущих, что позволяет рекомендовать их для использования в подстилающих слоях дорожных одежд, фундаментных и стеновых конструкциях, эксплуатирующихся при повышенной влажности окружающей среды.

С целью снижения капитальных и текущих затрат для производства изделий массового назначения значительный интерес представляет применение способа полусухого прессования. Исследования показали, что прессование жестких смесей (водотвердое отношение В/Т = 0,15-0,2), содержащих 70-80 % фосфогипса и 20-30 % сульфатно-шлакового вяжущего под давлением 5-20 МПа, дает возможность получать стеновые и перегородочные изделия с пределом прочности при сжатии 5 МПа и более. Организация производства изделий на основе фосфогипса способом полусухого прессования не требует больших капитальных вложений, при этом возможно использование оборудования, выпускаемого отечественными предприятиями машиностроения для прессования грунтоблоков и других подобных изделий, а также применение простаивающих технологических линий на заводах по производству силикатного кирпича [3]. Технологический процесс производства отличается простотой и включает в себя дозирование исходных компонентов (фосфогипс с естественной влажностью, подсушенный фосфогипс, нейтрализующая добавка, шлаковое вяжущее), приготовление формовочной смеси и формование изделий в пресс-формах под давлением. Технология изготовления мелкоштучных стеновых изделий на сульфатно-шлаковой основе апробирована в г. Уфа на установке РК-250 для формования грунтоблоков.

В настоящее время также возможно и целесообразно существенное увеличение выпуска стеновых изделий на гипсовой и гипсошлаковой основах на базе как природного сырья, так и промышленных отходов [4]. Кроме того, расширение производства низкомарочных изделий позволит оптимизировать структуру потребления строительных материалов и более рационально использовать высокомарочные изделия.

Литература

1. Бабков В.В., Комохов П.Г., Недосеко И.В. и др. Сульфатно-шлаковые вяжущие на основе сырья и отходов Урало-Башкирского региона.// Цемент. - 1993 - № 4. - С. 40-42.
2. Бабков В.В., Недосеко И.В., Мирсаев Р.Н. Опыт производства и применения гипсовых вяжущих в Республике Башкортостан.// Тр. Второй всероссийской конференции «Гипс и его применение». – Уфа, 2003. - С. 196-200.
3. Мирсаев Р.Н., Бабков В.В., Юнусова С.С., Недосеко И.В. Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий. М.: Химия. 2004. 173с.
4. Опыт производства и эксплуатации гипсовых стеновых изделий /Мирсаев Р.Н., Бабков В.В., Недосеко И.В., Печенкина Т.В. // Москва: Строительные материалы – 2008. - № 3. - С. 78-81.

Таблица 1 - Химический состав шлаков, мас.%

Шлаки	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	FeO	Fe_2O_3	$\frac{MnO}{TiO_2}$
Ашинский	37,20	10,00	33,40	16,05	0,78	0,47	-	1,30
Белорецкий	37,00	16,00	39,30	3,00	0,62	1,00	-	1,00
Магнитогорский	35,68	14,32	40,09	5,54	1,17	-	0,84	0,80
Нижнетагильский	36,00	13,60	36,90	7,20	0,60	0,80	-	0,80

Таблица 2 - Модульные характеристики шлаков

Шлаки	Модуль основности	Модуль активности	Коэффициент качества
Ашинский	0,98 … 1,20	0,20 … 0,39	1,23
Белорецкий	0,78 … 1,00	0,38 … 0,51	1,58
Магнитогорский	0,90 … 1,05	0,40 … 0,45	1,66
Нижнетагильский	0,97 … 1,27	0,30 … 0,42	1,6

Таблица 3 - Химический состав известьсодержащих отходов ОАО «Сода»

Отход	Содержание основных окислов, масс. %							активных CaO+MgO	Cl^-
	SiO_2	CaO	MgO	K_2O+Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3		

Твердый остаток содового производства	5-12	40-50	1,8-2,6	0,2-1	2,8-4,7	1-3	1-5	5-12	3-12
Мелкие отходы гашения извести	2-4,5	58-62	1-2,5	0,15-0,25	2	1,3-4	2-3	22-35	0,3-0,5
Цементная пыль	13-15	42-45	2-3	1-1,5	3-6	2,5-4	0,7	6-7	0,3-0,5

Таблица 4 - Химический состав сульфатных отходов, мас.%

Продукт	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	R_2O_5	MgO	F
Фосфогипс	0,39	0,12	36,4	0,08	51,92	1,52	0,42	0,15	0,48
Гипсовая мелочь АО "Сода"	-	0,24	32	-	46,76	-	0,42	-	-

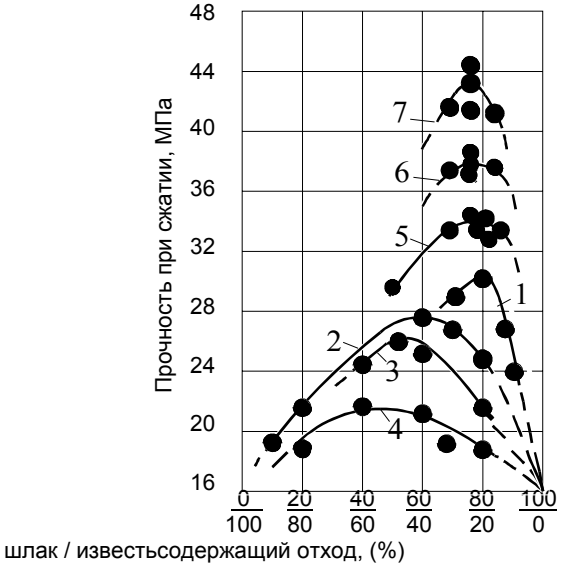


Рис. 1. Зависимости прочности образцов шлаковых вяжущих нормально-влажностных условий твердения на основе Магнитогорского доменного гранулированного шлака от содержания в сырьевой смеси отходов-активаторов: 1- ИШВ на бездобавочной гашеной извести (акт. *CaO*+*MgO*=59%) при удельной поверхности S=3500 см^2/г; 2 – тоже, на известесодержащем отходе МОГ, акт. *CaO*+*MgO*=35%; 3 - тоже на МОГ, акт. *CaO* + *MgO* = 23%; 4 - тоже на ТОС, акт. *CaO* + *MgO* = 7%; 5 - СВШ составов Ш : ФГ : МОГ - (50...83) : (45...12) : 5% при S=3500 см^2/г; 6 - тоже, S=4500 см^2/г; 7 - тоже, S=5800 см^2/г.

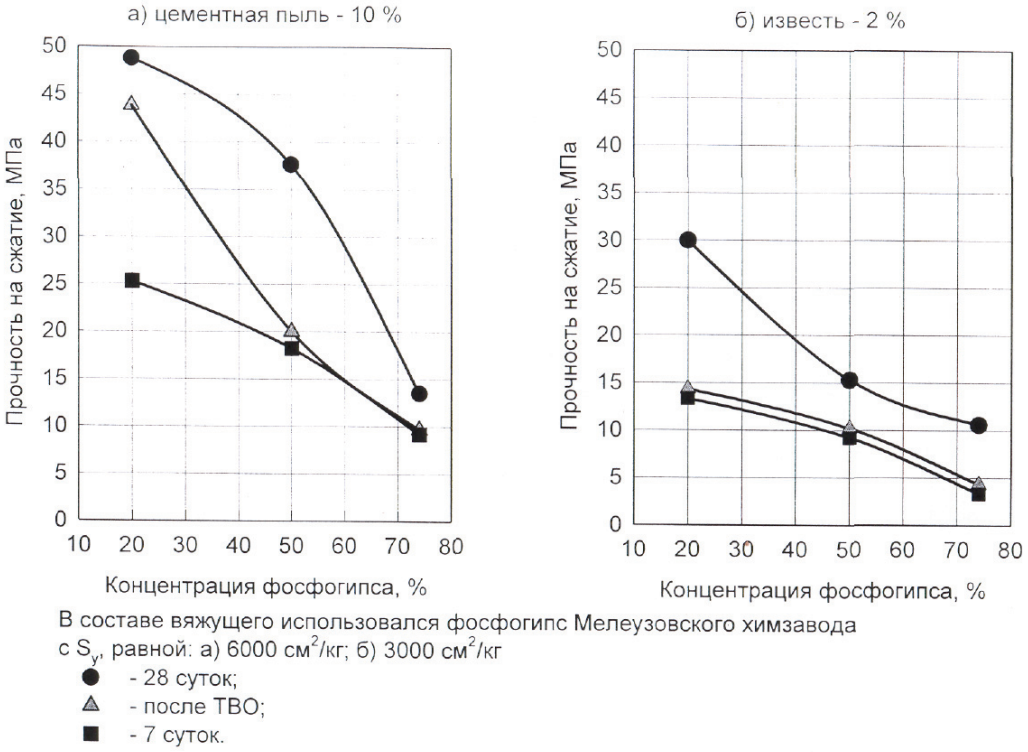


Рис. 2. Прочностные характеристики СШВ с повышенным содержанием сульфатного компонента при использовании шлака Нижнетагильского металлургического комбината (S_y=4000 см^2/г)

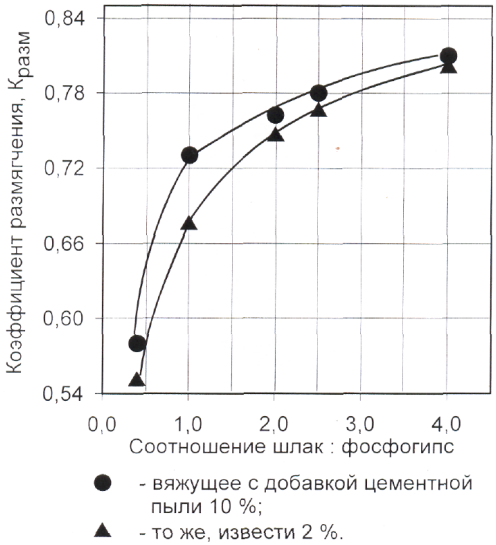


Рис. 3. Зависимости водостойкости цементного камня на основе СШВ от содержания нейтрализованного фосфогипса

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ НА ТВЕРДЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Панферова А.Ю., Трунилова Д.С., Шленкина С.С. Гаркави М.С.,
Магнитогорский государственный технический университет

Обеспечение строительства эффективными, ресурсосберегающими, экологически чистыми материалами и изделиями является главной задачей промышленности строительных материалов. Одним из путей успешного решения этой задачи является расширение применения в строительстве материалов и изделий из вяжущих на основе сульфата кальция (гипсовых и ангидритовых). Их положительной особенностью является разнообразная номенклатура, что позволяет широко использовать их как в новом строительстве, так и при реконструкции и модернизации старых зданий и сооружений.

Поскольку свойства материалов определяются их структурой, то за счет ее направленного изменения можно добиться существенного улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов. Среди относительно новых модификаторов структуры гипсовых и ангидритовых материалов следует отметить ультрадисперсные добавки с нанометровыми размерами, которые способны существенно улучшить физико-технические свойства. Ультрадисперсные модификаторы с нанометровыми размерами могут быть введены в состав композиции в виде нанотрубок и пластинок нанометровой толщины, которые способны стимулировать кристаллизацию новообразований за счет структурной ориентации по своей поверхности [1]. В качестве таких модификаторов структуры различных композиционных материалов широко используются гидросиликаты магния, как естественного, так и искусственного происхождения [2].

Среди природных гидросиликатов магния особого внимания заслуживают широко распространенные хризотил и тальк, близкие по своему химическому составу.

Природный хризотил – это минерал группы серпентина с трубчатой волокнистой структурой и представляет собой слоистый силикат. Для хризотила характерны два вида пор – цилиндрические капилляры внутри волокон и капилляры между волокнами радиусом 13…20 нм. Тальк представляет собой распространенный минерал подкласса слоистых силикатов с частицами пластинчатой формы [3].

Целью данной работы является изучение влияния добавок хризотила и талька на твердение и физико-механические свойства вяжущих на основе сульфата кальция – строительного гипса и ангидритового цемента. Выбор данных вяжущих обусловлен различием в механизме и скорости их твердения.

В данной работе использовался гипс строительный β – модификации марки Г4 производства Челябинского гипсового завода, из которого готовилось тесто с В/Г = 0,48, и природный ангидрит Порецкого месторождения (Чувашия) с содержанием сульфата кальция 85,47%. В качестве активатора твердения применялась воздушная известь в количестве 3% от массы ангидрита. Водотвердое отношение при изготовлении ангидритовых образцов составляло 0,45.

Выполненное электрофизическое исследование процесса твердения гипсового вяжущего с добавками хризотила (0,2% от массы вяжущего) и талька (0,2% от массы вяжущего) показало, что эти добавки практически не изменяют характера твердения исследуемой системы (рисунки 1 и 2).

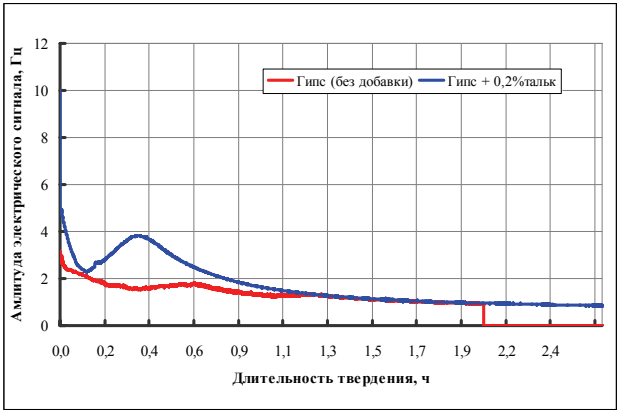


Рис. 1. Кинетика изменения электрического сигнала при твердении гипсового вяжущего с добавкой талька

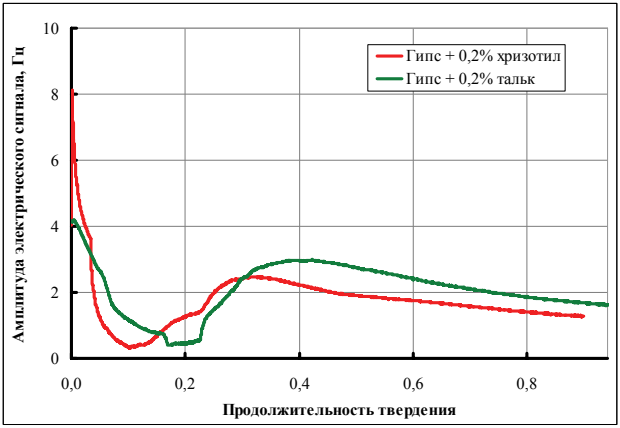


Рис. 2. Кинетика изменения электрического сигнала при твердении гипсового вяжущего с добавками хризотила и талька

Следует отметить, что амплитуда электрического сигнала в системах с добавками хризотила и талька значительно выше, что связано с увеличением числа носителей заряда. Это обусловлено большим количеством поверхностных активных центров на указанных добавках. На этих центрах осуществляется диссоциативная адсорбция молекул воды, что и проводит к возрастанию числа свободных носителей заряда и соответственному росту амплитуды электрического сигнала. При этом происходит и ускорение формирования структуры гипсового камня и увеличение его прочности на 10% (рисунок 3).

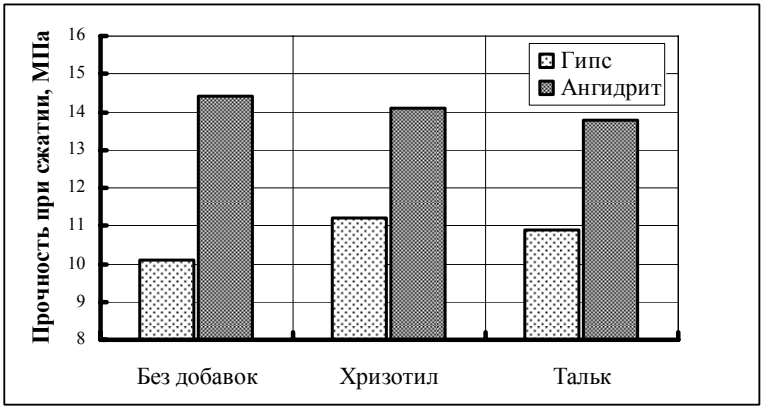


Рис. 3. Влияние гидросиликатов магния на прочность гипсового (в сухом состоянии) и ангидритового камня (в возрасте 7 суток)

Как следует из данных рисунка 3 введение малых добавок хризотила и талька в состав ангидритового вяжущего не приводит к росту прочности образующегося искусственного камня. Однако, как показано в работе [4], при больших дозировках гидросиликатов магния (до 6,5 % от массы вяжущего) происходит увеличение прочности ангидритового камня более, чем на 50%.

Повышение прочности связано, с одной стороны, со структурированием межфазных граничных слоев, образующихся на контакте вяжущей дисперсии и наполнителя. Согласно [1], при определенном содержании наполнителя осуществляется фазовый переход вяжущей дисперсии из объемного в пленочное состояние, образуются граничные слои с ориентированной структурой вяжущего. Структура искусственного камня становится однородной и плотной, что сопровождается ростом его прочности. С другой стороны, повышение прочности может быть связано с увеличением числа зародышей двуводного гипса, которые образуются на активных поверхностных центрах гидросиликатов магния [5]. При этом происходит увеличением плотности нарастания кристаллов новообразованного дву-

водного гипса на минеральной подложке из гидросиликатов магния, что и приводит к приросту прочности ангидритового камня.

Следует отметить, что при использовании мелкодисперсных гидросиликатов магния, которые представляют собой природные наносистемы (тубулярного и пластинчатого строения) происходит не просто структурирование межфазных граничных слоев, а имеет место изменение их структуры на наноуровне. Это приводит к направленной кристаллизации двуводного гипса и образованию упорядоченной структуры вяжущей дисперсии. Аналогичный эффект имеет место при введении в ангидритовое вяжущее углеродных нанотрубок [1].

Таким образом, проведенные исследования показали, что ведение в вяжущие системы на основе сульфата кальция в качестве минерального наполнителя гидросиликатов магния способствует уплотнению структуры искусственного камня и повышению его прочности.

Литература

1. Яковлев Г.И. и др. Поризованные ангидритовые композиции, модифицированные углеродными наноструктурами // Технологии бетонов. – 2007. - №6. – С. 20-22.

2. Голубева О.Ю., Гусаров В.В. Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита. Получение и перспективы применения для полимерных нанокомпозитов // Физика и химия стекла. – 2007. – т. 33, № 3. – С. 334-340.

3. Иванов В.В., Чемякина Н.А. Использование хризотилового волокна в пенобетонах // Экспозиция. – 2007. - №9 (29). – С. 6-7.

4. Трунилова Д.С., Шленкина С.С., Гаркави М.С. Особенности твердения ангидрита в присутствии извести и асбеста // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Строительство и архитектура. -2010. - №15. – С. 54-55.

5. Дистлер Г.И. Электрическая структура реальных поверхностей твердых тел и формирование граничных слоев с особыми свойствами, обеспечивающими передачу дальнодействующего влияния твердых тел // Исследования в области поверхностных сил. – М., 1967. – С. 245-261.

ВЛИЯНИЕ СУПЕР - И ГИПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ВОДОПОТРЕБНОСТЬ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАТВЕРДЕВШЕГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО ВЯЖУЩЕГО

Василик П.Г., ЗАО «ЕвроХим-1», Бурьянов А.Ф., Гонтарь Ю.В., Чалова А.И., ВНИИСТРОМ им. П.П. Будникова

Комплексное вяжущее на основе гипса все больше и больше находит применение при производстве напольных покрытий – самовыравнивающихся полов. Возможность применения в таких составах строительного ß-гипса резко снижает себестоимость конечного продукта. Кроме того, материалы на таком вяжущем отличаются более высокой водостойкостью (1).

Пластификаторы работают со всеми компонентами системы гипс/цемент/минеральные добавки. Поэтому тип пластификатора необходимо подбирать с учётом свойств минералов, составляющих систему.

Ввиду актуальности проблемы была проведена исследовательская работа по сравнению влияния пластификаторов разных типов и на сокращение водопотребности и на повышение прочности, как на сжатие, так и на изгиб при постоянной подвижности раствора.

В работе использованы следующие материалы:

1. Гипсовое вяжущее Г5 (ООО «Волма-Воскресенск», г. Воскресенск)
2. CEM II/A-K(Ш-П) 32,5Б – портландцемент быстротвердеющий с комплексной минеральной добавкой – шлак (11%) + пуццолан (8%) (ЗАО «Мальцовский портландцемент», г. Фокино)
3. Винная кислота Т-040 (Bonollo S.p.A., Италия)
4. Melment F15G сульфомеламинформальдегид (BASF Construction Polymers GmbH, Германия)
5. Melflux 1641 – поликарбоксилатный эфир 2-го поколения (BASF Construction Polymers GmbH, Германия)
6. Melflux 2651- поликарбоксилатный эфир 3-го поколения (BASF Construction Polymers GmbH, Германия)
7. Melflux 5581- поликарбоксилатный эфир 4-го поколения (BASF Construction Polymers GmbH, Германия)
8. VP STQ 6- новый поликарбоксилатный эфир 5-го поколения (BASF Construction Polymers GmbH, Германия)

На базе указанных материалов приготовлен контрольный состав, содержащий гипсовое вяжущее в количестве 79.9% по массе, быстротвердеющий портландцемент с комплексной минеральной добавкой 20% и винную кислоту -0,1%. Фазовый состав гипса представлен в таблице №1.

Фазовый состав гипсового вяжущего чрезвычайно важен при производстве сухих строительных смесей. (2)

Цемент был выбран быстротвердеющий с высоким содержанием активных минеральных добавок. Это позволило приблизить скорости роста кристаллогидратов гипса и продуктов гидратации цемента, что уменьшило внутренние напряжения в матрице конечного материала. А наличие пуццоланоактивной добавки в цементе обеспечило связывание свободного Са и уменьшение образования эттрингита и расширения системы.

Винная кислота является кислотным замедлителем как для гипса, так и для цемента. При этом эффективность данного замедлителя при щёлочном pH очень высока (3)

Определена подвижность раствора по методике EN 12607 с использованием латунного цилиндра с внутренним диаметром 30мм и высотой 50мм.

Таблица №1. «Минералогический состав гипса ООО «Волма-Воскресенск»

Минерал	Содержание в %
Дигидрат $CaSO_4*2H_2O$	0,2
Полуводный $CaSO_4*0,5H_2O$	82,4
Ангидрид $CaSO_4$	5,4
Доломит $CaMg(Co_3)_2$	7
Кварц SiO_2	2,5
Брусит $Mg(OH)_2$	1,5
Остальное	1

Подобрано водотвёрдое отношение таким образом, чтобы растекаемость раствора была постоянной и составляла 14 см. Для сравнения с контрольным составом были приготовлены опытные композиции сухих смесей с использованием пластификаторов разных типов (Таблица №2)

Дозировки химических добавок были взяты с избытком, для получения максимального эффекта по снижению водопотребности.

Эффективные же дозировки начинаются для Melment F 15 G от 0,5 %, а для гиперпластификаторов торговой марки Melflux с 0,04% от массы вяжущего.

Из приготовленных растворных смесей вышеуказанных составов были отформованы образцы-балочки размером 4х4х16 см, которые испытаны на прочность при сжатии по ГОСТ 31376-2008 «Смеси сухие строительные на гипсовом вяжущем. Методы испытания». Результаты испытаний отображены в таблице №3, диаграммы №1,2.

Таблица №2. «Водопотребность различных составов при постоянной подвижности раствора (14 см по EN 12607)».

Состав	**Содержание, %**	**В/Т**
Контрольный		
Гипс	79.9	0.54
Цемент	20	
Винная кислота	0.1	
№1 Контрольный + Melment F 15 G		
Гипс	78.5	0.35
Цемент	20	
Винная кислота	0.1	
Melment F 15 G	1.4	
№2 Контрольный + Melflux 1641F		
Гипс	79.5	0.32
Цемент	20	
Винная кислота	0.1	
Melflux 1641F	0.4	
№3 Контрольный + Melflux 2651F		
Гипс	79.5	0.31
Цемент	20	
Винная кислота	0.1	
Melflux 2651F	0.4	
№4 Контрольный + Melflux 5581F		
Гипс	79.5	0.29
Цемент	20	
Винная кислота	0.1	
Melflux 5581F	0.4	
№5 Контрольный + VP STQ 6		
Гипс	78.5	0.26
Цемент	20	
Винная кислота	0.1	
VP STQ 6	1,4	

Таблица №3. «Прочность при сжатии и изгибе образцов с различными пластификаторами на 7 сутки по ГОСТ 31376-2008»

Состав	В/Т отношения	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа
Контрольный	0,54	5,52	16,34
№1 Контрольный + Melment F 15 G	0,35	2,90	25,50
№2 Контрольный + Melflux 1641F	0,32	5,00	23,20
№3 Контрольный + Melflux 2651F	0,31	4,80	25,20
№4 Контрольный + Melflux 5581F	0,29	4,90	28,70
№5 Контрольный + VP STQ 6	0,26	5,85	31,40

Диаграмма №1 «Влияние различный добавок и В/Т на прочность на изгиб образцов из комплексного вяжущего»

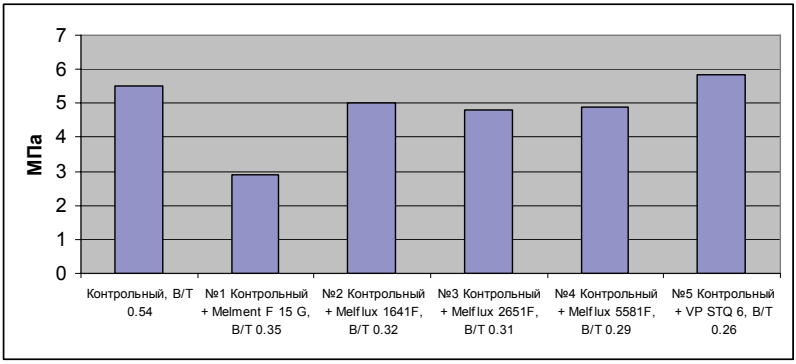
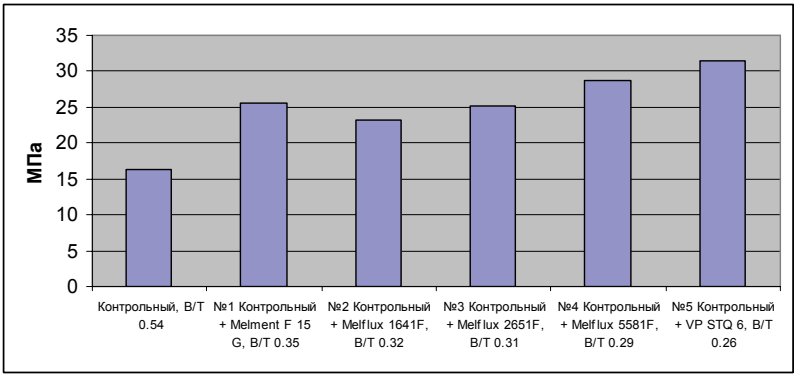


Диаграмма №2 «Влияние различный добавок и В/Т на прочность сжатия образцов из комплексного вяжущего»



Для напольных покрытий важными показателями являются, как прочность на сжатие, так и прочность на изгиб (DIN 18560). Как видно из результатов составы №1-4 показали более низкую прочность на изгиб, чем контрольный.

При изгибе на балку действует сразу две силы: растяжение и сжатие.

Прочность при сжатии возрастает при использовании как сульфомеламинформальдегидного пластификатора Melment F15 G при снижении В/Т до 0,35, так и при использовании поликарбоксилатов Melflux 1641 и Melflux 2651 (В/Т 0,32 и 0,31 соответственно), В тоже время, прочность на изгиб образцов при использовании суперпластификатора Melment F15 G ниже и контрольного и составов №2,3. Это говорит о значительном снижении прочности на разрыв. Снижение прочности на разрыв возможно происходит в следствии изменений в кристаллической структуре материала- нарушается процесс сращивания кристаллогидратов.

Прочность на разрыв можно повысить как введением в состав редиспергируемых порошков, так и за счёт армирования высокомодульным волокном (4)

Применение редиспергируемого порошка удобно, но для получения высокого упрочнения на разрыв дозировки этой добавки должны быть достаточно велики – более 2 % от массы всей системы. Это приводит к повышенному воздухововлечению, необходимости введения антивспенивателя, что вместе даёт сильное удорожание рецептуры.

Использование же волокна в напольных составах не всегда возможно - это связано с трудностями как при введении в смесь, так и при перемешивании готового раствора.

Выход был найден в новом материале BASF Constructin Polymers VP STQ6. Как видно из результатов исследования данный пластификатор положительно влияет как на прочность на сжатие, так и на прочность на изгиб, что позволяет получить напольное покрытие с более высокими показателями по трещиностойкости.

Литература

1. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. Эксплуатационные свойства бетонов на основе композиционного гипсового вяжущего. /Строительные материалы, 1998, №6
2. Василик П.Г. Голубев И.В. Новые эфиры целлюлозы для производства гипсовых штукатурок./ Строительные материалы, 2009, №1

3. Голубев И.В. Василик П.Г. Модифицирующие добавки для ССС на основе гипсовых вяжущих /2-ой международный семинар «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» Уфа, 2004
4. М.И. Халиуллин, М.Г.Алтыкис, Р.З.Рахимов, Эффективные сухие гипсовые смеси с добавками полимерных волокон УДК 691.55 Казанская государственная архитектурно-строительная академия

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ В КАЧЕСТВЕ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩИХ ДОБАВОК В ШТУКАТУРНЫХ ГИПСОВЫХ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Гайфуллин А.Р., Халиуллин М.И., Балапаев А.А., Балапаева А.В.
Казанский государственный архитектурно-строительный университет

При изготовлении сухих строительных смесей может применяться до тридцати пяти видов модифицирующих добавок. Одним из необходимых компонентов штукатурных сухих смесей является водоудерживающая добавка, в качестве которой часто применяются эфиры целлюлозы [1].

В работе исследовано влияние менее дорогих, по сравнению с традиционными добавками эфиров целлюлозы, добавок производства ОАО «Казаньоргсинтез» – полиэтиленоксидов с различными молекулярными массами на основные физико-технические свойства штукатурных гипсовых сухих смесей, с целью определения возможности их применения в качестве водоудерживающей добавки.

В качестве вяжущего вещества использовался строительный гипс Г5БII производства ООО «Аракчинский гипс» произведенный по ГОСТ 125-79, в качестве замедлителя сроков схватывания – лимонная кислота по ГОСТ 908-79 производства ЗАО «Белгородский завод лимонной кислоты «Цитробел»», в качестве водоудерживающей добавки полиэтиленоксиды производства ОАО «Казаньоргсинтез» PEO-S (высокомолекулярный), ПЭГ35 и ПЭГ 9 (низкомолекулярные).

Для сравнения рассмотрена водоудерживающая добавка эфира целлюлозы Mecellose FMC 7150, применяющаяся в базовых промышленно производимых составах штукатурных гипсовых сухих смесей.

Результаты проведенных исследований (рис. 1-3) показывают, что эффективность применения рассмотренных полиэтиленоксидов, как водоудерживающих добавок возрастает с увеличением их молекулярной массы.

Установлено, что наиболее эффективной является добавка высокомолекулярного полиэтиленоксида PEO-S.

При введении добавки PEO-S до 2,5% по массе водопотребность гипсовой растворной смеси незначительно увеличивается, что связано с увеличением вязкости системы, сроки схватывания несколько замедляются.

При введении оптимального количества добавки PEO-S 1,5-2% по массе водоудерживающая способность растворной смеси увеличивается с 91% до 98-98,5%, прочность сцепления гипсового раствора на отрыв с кирпичным основанием, увеличивается в 3 раза по сравнению с контрольным составом без введения добавок, приближаясь к показателям смесей с введением оптимального количества эфира целлюлозы (рис. 1, 2).

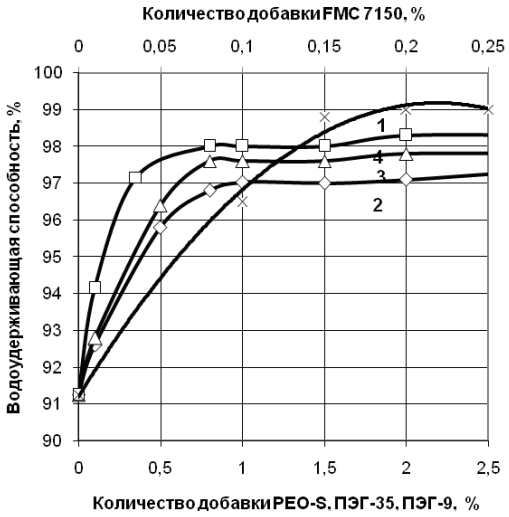


Рис.1. Влияние добавок водорастворимых полимеров на водоудерживающую способность гипсовой растворной смеси:
x- FMC 7150 ; ◊ - ПЭГ 9 ; Δ - ПЭГ 35 ; □ - PEO-S

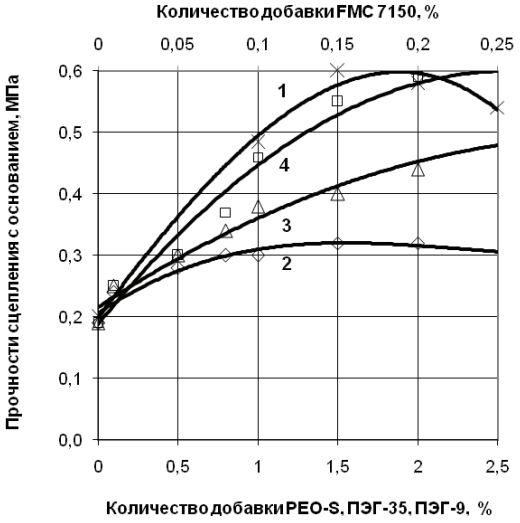


Рис.2. Влияние добавок водорастворимых полимеров на прочность сцепления с основанием гипсовых растворов:
x- FMC 7150 ; ◊ - ПЭГ 9 ; Δ - ПЭГ 35 ; □ - PEO-S

Предел прочности при сжатии растворов с введением до 2,5% добавки PEO-S несколько снижается по сравнению с контрольным составом без введения добавки, что связано с увеличением водопотребности, но не столь значительно, как при введении эфира целлюлозы (рис. 3).

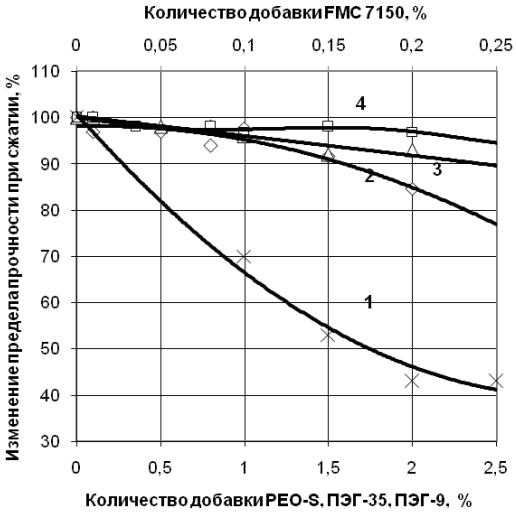


Рис.3. Влияние добавок водорастворимых полимеров на изменение предела прочности при сжатии гипсовых растворов гипсовых растворов:
x- FMC 7150 ; ◊ - ПЭГ 9 ; Δ - ПЭГ 35 ; □ - PEO-S

Таким образом, в результате выполненных исследований получены зависимости, характеризующие влияние количества добавок полиэтиленоксидов с различной молекулярной массой на основные физико-технические свойства штукатурных гипсовых сухих смесей. Установлена возможность применения высокомолекулярного полиэтиленоксида PEO-S в количестве 1,5-2% по массе в качестве водоудерживающей добавки в штукатурных гипсовых сухих смесей с заменой более дорогостоящих водоудерживающих добавок на основе эфиров целлюлозы.

Литература

1. Безбородов В.А., Белан В.И., Мешков П.Н. и др. Сухие смеси в современном строительстве. – Новосибирск: Новосибирский Государственный строительно-архитектурный университет, 1998. - 94 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА ДИСПЕРСНЫХ ГИПСОВЫХ СИСТЕМ

Новиченкова Т.Б., Тверской государственный технический университет

Современные мировые тенденции направлены на разработку и внедрение технологий, обеспечивающих энерго- и ресурсосбережение. Для этого необходимо создавать материалы нового поколения, отвечающие всем современным требованием и с точки зрения его свойств, и с точки зрения технологий.

По мнению многих зарубежных авторов будущее именно за гипсовыми вяжущими, материалами и изделиями на их основе, т.к. их производство по сравнению с цементными обуславливается в 2-3 раза более низкими капиталовложениями и металлоемкостью оборудования и в 4-5 раз меньшими расходами энергоресурсов. Гипсовые вяжущие и материалы на их основе являются экологически чистыми по сравнению с цементными, имеют более выгодные показатели по: пониженной плотности, тепло- и звукопроводности; повышенной пожаростойкости и декоративности, обеспечению благоприятного микроклимата в помещениях. [1,2].

Для гипсовых материалов нового поколения характерно выстраивание внутренней структуры за счет регулирования процессов протекающих на молекулярном уровне: растворение, срастание кристаллов, перенос вещества от одной поверхности к другой и др. Обеспечение высокой прочности образующейся структуры достигается за счет подбора зернового состава сырьевой смеси.

Подбор зернового состава осуществляется из условия получения наиболее плотной упаковки частиц в составе полидисперсных сыпучих систем с точки зрения установления баланса действия поверхностных сил и сил гравитации, а также выяснения наилучшей модели упаковки систем с непрерывным зерновым составом в границах применимости физических законов упаковки [3,4].

Тонкость помола и зерновой состав вяжущего так же определяют строение порового пространства материала, а значит и основные физико-механические показатели [5,6]. Получение более плотной упаковки в дисперсной системе связано с использованием смесей разных фракций, что позволяет повысить прочность структуры гидратационного типа. В тоже время, установлено, что прочность дисперсных систем определяется также и прочностью частиц, образующих материал, и числом контактов между частицами твердой фазы, и средней прочностью отдельного контакта [3]. Число контактов, в свою очередь, зависит от размера частиц и способа их упаковки.

Образования кристаллизационных контактов в дисперсной системе негидратационного твердения возможно при выполнении условий:

– сближение частиц на расстояние действия близкодействующих сил;

– наличие в системе частиц, обладающей разной растворимостью;

– однородность новообразования и подложки;

– наличие приповерхностного слоя раствора, концентрация которого определяется размером частиц.

Учитывая, что не все контакты между частицами двуводного техногенного гипса образуют кристаллическую структуру, т.е. являются «эффективными», количество «эффективных» − кристаллизационных контактов определяется соотношением размеров сблизившихся частиц и количественным содержанием частиц разного размера в составе дисперсной системы. Необходимо использовать бинарные смеси определенного типа, позволяющие получать максимальное количество контактов крупных и мелких частиц в упаковке.

Целью данной работы являлась разработка топологической модели внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения, в виду того, что именно топология обеспечивает наиболее рациональную организацию в пространстве взаимодействующих объектов.

В работе исследована бинарная дисперсная система, состоящая из частиц твердого материала сферической формы. В качестве объекта моделирования выбрана смесь порошков, полученных на основе двух монофракций двуводного техногенного гипса. Соотношение размеров (диаметров) элементарных частиц в составе бинарной системы колеблется от 1 до 16, согласно теории негидратационного твердения. Задача решалась путем создания математической модели, описывающей распределение твердых частиц в единице объема (элементарной ячейке) с учетом образования максимального количества «эффективных» контактов, отвечающих теории негидратационного твердения − мелкая частица должна располагаться в промежутке между двумя крупными частицами.

Количество контактов, образующихся на поверхности крупной частицы рассчитываем по формуле

$$B = \frac{S_{\text{пов.кр ч}}}{d^2_{\text{мал ч}}} = \frac{4\pi R^2_{\text{кр ч}}}{d^2_{\text{мал ч}}},$$

где B – количество контактов малых частиц на всей поверхности крупной частицы; S – площадь поверхности крупной частицы; R – радиус крупной частицы; d – диаметр малой частицы.

Количество контактов мелких частиц на единичной поверхности крупной частицы определяем по формуле

$$F = \frac{l_{\text{кр ч}}}{2r_{\text{мал ч}}} = \frac{\pi D_{\text{кр ч}}}{d_{\text{мал ч}}} = \frac{\pi(m\,d_{\text{мал ч}}+d_{\text{мал ч}})}{d_{\text{мал ч}}},$$

где F – количество контактов мелких частиц на единичной поверхности крупной частицы; l – длина единичной поверхности крупной частицы; r – радиус малой частицы; D – диаметр крупной частицы; d – диаметр малой частицы;m – соотношение диаметров частиц, определяемое по формуле:

$$m = \frac{D_{кр\,ч}}{d_{мал\,ч}}.$$

В результате проведенной статистической обработки экспериментальных данных по исследованию топологической модели внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения получено уравнение:

$$y = 3{,}2418x^2 - 0{,}4426x + 0{,}3906$$

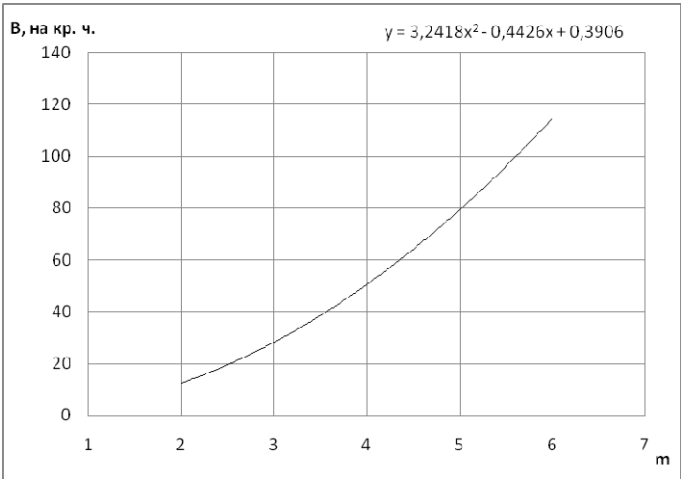


Рис. 1. Топологическая модель внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения

Распределение частиц в расчетной ячейке представлено на рис. 2. Частицы различного размера под действием сдвигового течения соударяются и образуют в дисперсной среде временные агломераты частиц (рис. 3). Частицы в расчетной ячейке распределяются случайным образом. Для разработки топологической модели была использована компьютерная модель, описывающая процесс формирования внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения в единичном объеме (рис. 4).

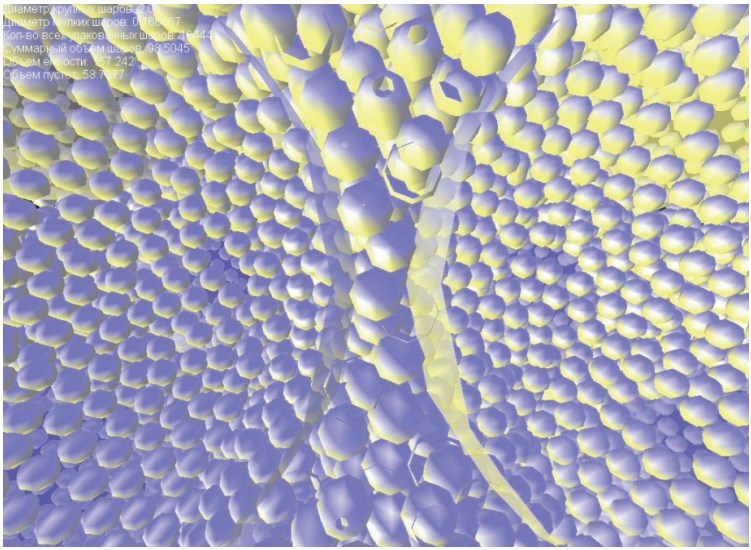


Рис. 2. Фрагмент внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения в разрезе

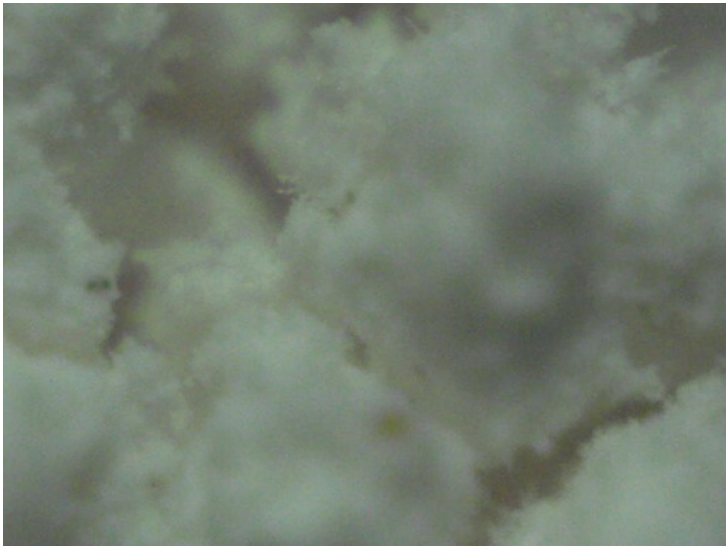


Рис. 3. Формирование агломератов в бинарной сырьевой смеси двуводного техногенного гипса

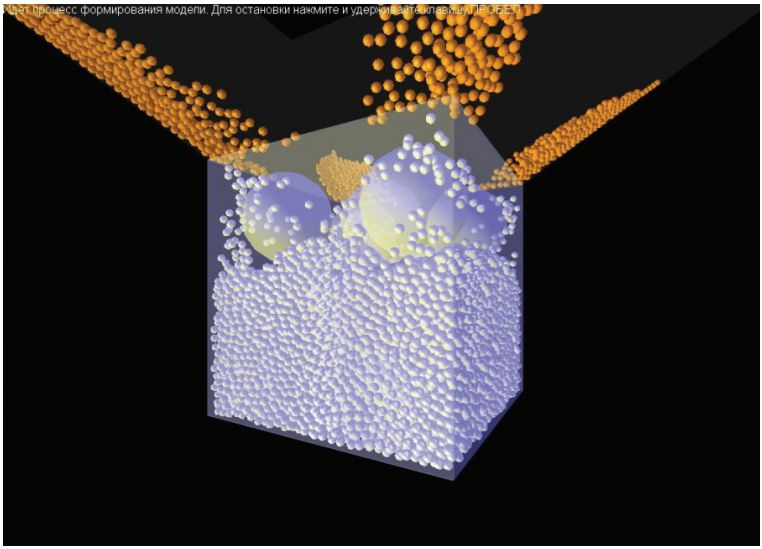


Рис. 4. Моделирование процесса формирования внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения в единичном объеме

Оптимальная структура с точки зрения количества ”эффективных” контактов формируется при условии наличия одного зерна с малым d между зернами с большими размерами D. Образование структуры такого типа возможно в бинарной смеси при соотношении диаметров $D/d \geq 16$. При таком соотношении размеров зерен бинарную смесь квазибазального типа можно получить при минимальном времени перемешивания, поскольку зерна с размерами d заполняют объем пустот подобно жидкости, т.к. они свободно проходят между зернами больших размеров. В этом случае фракция с размерами d расходуется на заполнение межзерновых пустот фракции с размерами зерен D (рис.3.4.2).

При соотношении диаметров $D/d \geq 16$, можно провести расчет для определения количества контактов мелких частиц на всей поверхности крупной частицы (B = 803,84), количество контактов мелких частиц на единичной поверхности крупной частицы (F = 53,38).

Таким образом, полученная топологическа модель внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения позволяет проводить расчеты реальных бинарных смесей для получения оптимальной структуры

Из полученных данных явно прослеживается, что с увеличением соотношения в размерах частиц возрастает количество

кристаллизационных контактов. Такое положение вещей, а именно увеличение суммарного количества контактов, должно приводить, в частности, к увеличению прочности материалов, полученных на основе бидисперсных систем.

Литература

1. Гусейнова Р.П. Безобжиговые гипсовые облицовочные плиты [Текст] /Р.П. Гусейнова // Строительные материалы. 1976. №11. С.35.
2. Денисов Г.А. [Текст] Заводы ССС, безотходные ТЭС, экологически чистые технологии /Г.А. Денисов// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2003. №2. С.28.
3. Белов В. В. Оптимизация гранулометрического состава композиций для изготовления безобжиговых строительных конгломератов // Вестник МГСУ. 2009. № 3. С.117–125.
4. Калашников В. И. Перспективы использования реакционно – порошковых сухих бетонных смесей в строительстве // Строительные материалы. 2009. №6. С.59–61.
5. Вальцифер В. А., Зверева Н.А. Компьютерное моделирование реологического поведения суспензии// Матем. моделирование. 2004. Т. 16. С. 57-62
6. Вальцифер В. А. Внутренняя структура полифракционных дисперсных систем // Матем. моделирование. 2006. №2. С.113–119.

О ВЛИЯНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕР-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Доманская И.К., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б.

Согласно сложившейся на сегодняшний день терминологии, основными составляющими сухих строительных смесей являются:

- вяжущее вещество;
- заполнитель;
- наполнитель;
- модифицирующие добавки.

Независимо от вида вяжущего, в качестве мелкого заполнителя в сухих смесях обычно используют песок для строительных работ, требования к которому регламентируются ГОСТ 8735, а размер частиц зависит от назначения сухой смеси.

В качестве наполнителей применяют дисперсные материалы с размером частиц менее 0,16 мм [1]. Назначение наполнителей состоит в экономии вяжущего и, в определенной степени, регулировании реологических и механических свойств. Это могут быть измельченные горные породы (известняк, мрамор, кварц, гранит, тальк), в том числе специально подготовленные в виде асфальтового порошка; промышленные порошкообразные отходы, например, микрокремнезем, золы ТЭС и др. Для цементных строительных смесей исследования влияния минеральных наполнителей на их свойства описаны в литературе [2-3 и др.]. Для гипсовых смесей подобных публикаций практически не встречается. Документов, регламентирующих качество наполнителей с учетом назначения сухой смеси и вида вяжущего, на сегодняшний день не существует, и производители смесей вынуждены ориентироваться на рекомендации импортеров модифицирующих добавок, предлагающих готовые рецептуры строительных смесей, включающих обычно карбонатные порошки, или делают выбор в пользу наиболее экономичного варианта.

Среди многочисленных модифицирующих добавок наиболее интересными, на наш взгляд, являются полимерные вещества, поскольку они обладают самостоятельными вяжущими свойствами. При твердении вяжущих веществ в присутствии полимерных добавок изменяется механизм взаимодействия их с водой, что отражается на степени кристалличности гидратных фаз, и, как следствие, на прочности затвердевшего камня. В более сложных системах, содержащих кроме неорганического вяжущего и полимерных добавок, дисперсные наполнители, закономерности изменения прочностных свойств могут меняться в зависимости от вида и дисперсности минеральных порошков.

Цель данной работы состояла в изучении влияния некоторых видов наполнителей на прочность гипсового камня, твердеющего в присутствии полимерных модификаторов.

Исследование проводили на примере строительного гипса ООО ПКП «Красноуфимский завод строительных материалов». В качестве наполнителей использовали мраморную (ММ) и кварцевую (КМ) муку, а также золу-унос Рефтинской ГРЭС. Удельная поверхность порошков составляла 350-400 $м^2$/кг по ПСХ-2. В качестве модификаторов использовали редиспергируемый полимерный порошок (РПП) сополимера винилацетата/этилена торговой марки DAIREN 3510 и продукт переработки природного полимера - эфир целлюлозы торговой марки Rutocel 60RT-20000, широко применяемый, как и другие эфиры целлюлозы, в качестве водоудерживаюшей добавки. Расход добавок составлял 1% для РПП и 0,2% для эфира целлюлозы от массы сухой смеси.

Для проверки вяжущих свойств полимерных модификаторов были заформованы образцы-кубики 2х2 см из равноподвижного теста, получаемого смешиванием сухого наполнителя, полимерной добавки в указанных выше количествах и воды. Воду подбирали таким образом, чтобы подвижность двухкомпонентной системы «полимер— минеральный наполнитель» соответствовала консистенции цементного теста нормальной густоты по прибору Вика. Прочность образцов определяли после сушки до постоянной массы при температуре 100 ^{0}С.

Установлено, что эфир целлюлозы в количестве 0,2% и РПП в количестве 1% от массы минерального наполнителя, взятые в отдельности, обладают пленкообразованием и формируют искусственный камень прочностью 0,05-0,10 и 0,15-0,30 МПа, соответственно. При этом совместное использование модификаторов позволяет в 10-25 раз повысить прочность аналогичных составов (рис.1).

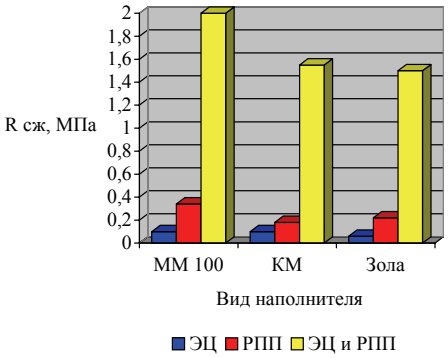


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе полимерных связующих от вида наполнителя

Изучение двойных систем «гипс—полимерный модификатор», «гипс—минеральный наполнитель» и сложной системы «гипс—минеральный наполнитель—полимерные модификаторы (эфир целлюлозы +РПП)» проводили при постоянном расходе воды, равном 56% и соответствующем нормальной густоте гипсового теста. Определение активности гипсовых вяжущих проводили аналогично описанному выше способу, но температура сушки образцов составляла 60^0С.

Замена минеральных наполнителей гипсовым вяжущим, несмотря на более высокую подвижность теста, обеспечила увеличение прочности образцов, содержащих полимеры, независимо от их вида, практически в 100 раз, но при этом она была ниже, чем прочность немодифицированного гипса (на 20 % в случае добавки эфира целлюлозы; на 7 % - в присутствии РПП; на 28 % - при их совместном введении) (табл.1).

Таблица 1 – Состав и свойства гипсовых композиций

Номер	Расход компонентов, %						$R_{сж}$, МПа
	гипс	модификаторы, (сверх 100%)		мраморная мука	кварцевая мука	зола	
		эфир целлюлозы	РПП				
1	100	-	-	-	-	- -	4,1
2	50	0,2	-	-	-	-	3,3
3	50	-	1,0	-	-	-	3,8
4	50	0,2	1,0	-	-	-	3,0
5	50	-	-	50	-	-	3,5
6	50	-	-	-	50	-	3,2
7	50	-	-	-	-	50	2,6
8	50	0,2	1,0	50	-	-	1,2
9	50	0,2	1,0	-	50	-	1,3
10	50	0,2	1,0	-	-	50	2,1

Для смешанных гипсовых вяжущих, содержащих 50% наполнителей, минимальное падение прочности, равное 15%, по сравнению с контрольным составом, характерно для состава, содержащего мраморную муку, а максимальное, более 30% - для золы.

Прочность смешанных вяжущих в присутствии полимерных модификаторов снижается еще больше, но при этом закономерности ее изменения не сохраняются: минимальное для этой серии опытов падение прочности в 50% (по сравнению с контрольным составом) наблюдали в случае золы, а максимальное, до 70% - в случае мраморной и кварцевой муки.

Таким образом показано, что полимер-модифицированные гипсовые смеси, содержащие минеральные наполнители, являются очень сложными, недостаточно изученными системами, при подборе рецептур которых надо учитывать вклад в механизм твердения композиции каждого компонента и возможность проявления синергетического эффекта при их комбинировании.

Полученные результаты могут представлять интерес для производителей сухих смесей при выборе минеральных дисперсных наполнителей для гипсовых шпатлевок и штукатурок, а также для полимерных шпатлевок, не содержащих минеральных вяжущих.

Литература

1. Строительные материалы: уч-справ. пособие / Г.А.Айрапетов [и др.]; под ред. Г.В.Несветаева.- Изд.3-е, - Ростов н/Д: Феникс, 2007.- 620 с.
2. Эффективные сухие строительные смеси на основе местных материалов / В.С.Демьянова, В.И.Калашников, Н.М. Дубошина и др. М.: АСВ, Пенза: ПГАСА, 2001г. – 209 с.
3. Макаревич М.С.Сухие строительные смеси для штукатурных работ с тонкодисперсными минеральными добавками. Автореф. дис. на соиск. уч.степени. к.т.н. Томск, 2005.-22 с.

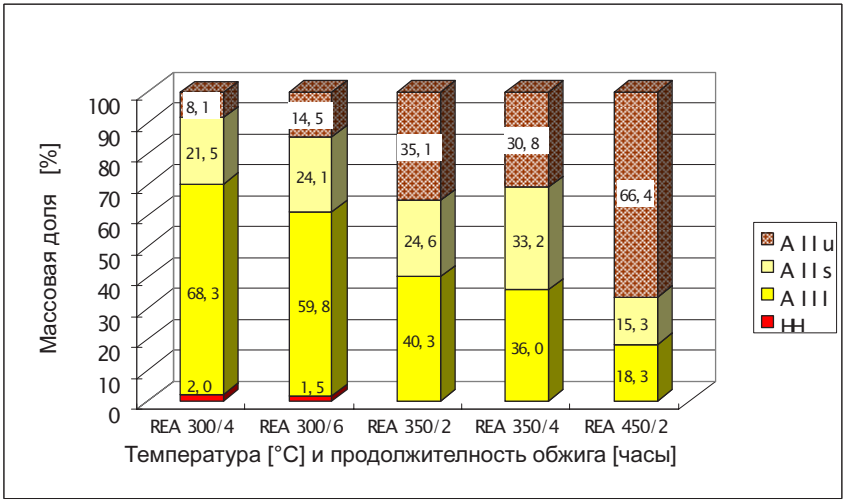


Рис. 1
Фазовый состав вяжущих в зависимости от режима обжига мелкозернистого REA-гипса

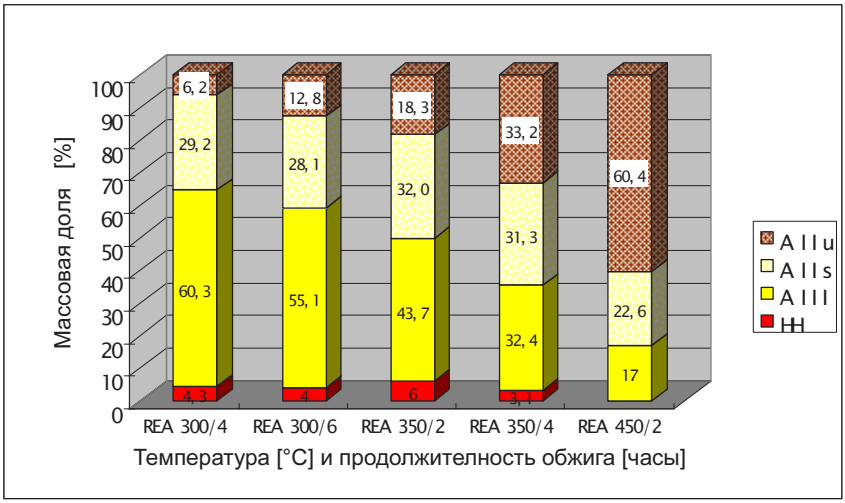


Рис. 2
Фазовый состав вяжущих в зависимости от режима обжига отпрессованных образцов из мелкозернистого REA-гипса

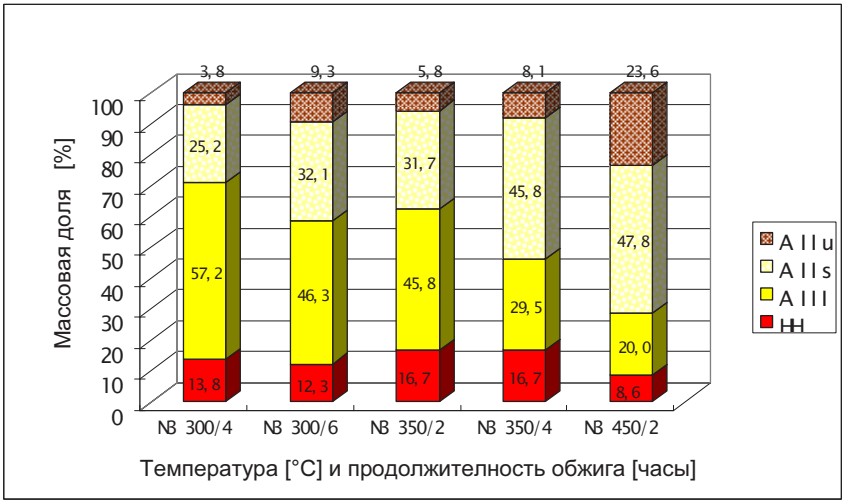


Рис. 3
Фазовый состав вяжущих в зависимости от режима обжига природного гипосового камня N 3 (0,5 - 1,0 см)

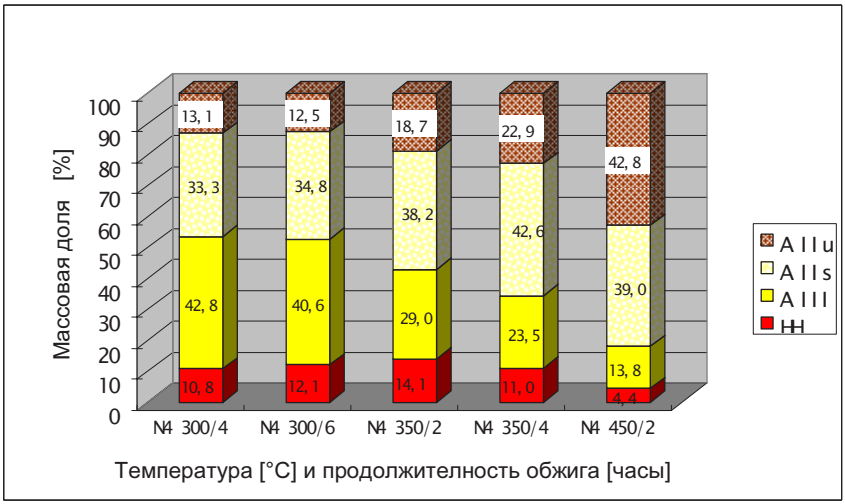


Рис. 4
Фазовый состав вяжущих в зависимости от режима обжига природного гипосового камня N 4 (0,5 - 1,0 см)

Сравнение рисунков 3 и 4 показывает, что при большем содержании дигидрата в гипсовом камне требуется больше энергии для обезвоживания и таким образом возникает меньшая доля высокотемпературных фаз A II.

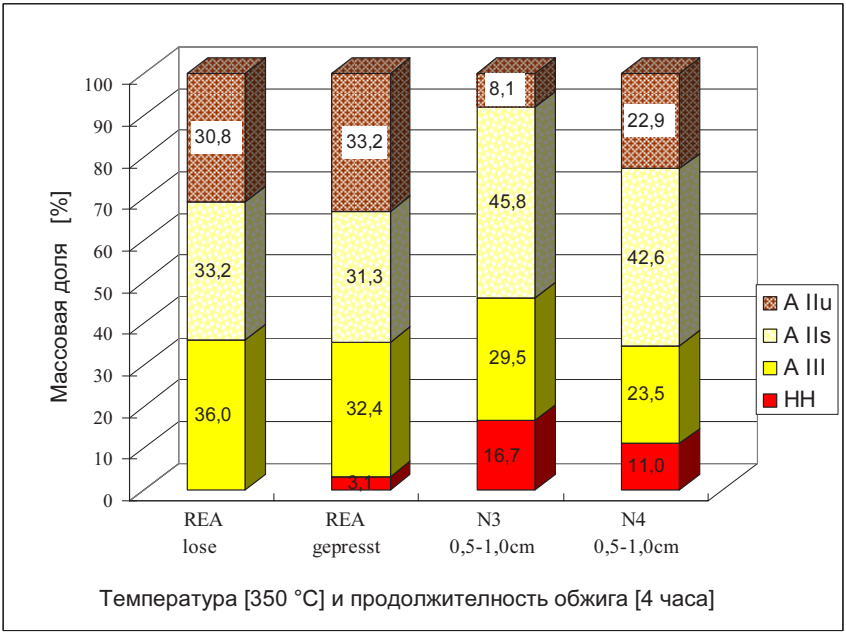


Рис. 5:
Фазовый состав вяжущих, полученных при 350 °C в течении 4 часов в зависимости от исходных материалов

Сравнение фазового состава вяжущих полученных при тепловой нагрузке 4 часа и 350 °C из разных материалов изображено на рис. 5. Видно, что принципиально возможно получение необходимого для гипсовых штукатурок фазового состава при использования крупнозернистого материала и относительно низких энергозатрат. Для этого требуются дальнейшие исследования при более низких температурах.

4 Резюме

Проведенные исследования показали, что примерно нужный для гипсовых штукатурок фазовый состав вяжущего может быть получен подбором режима тепловой обработки и размера зёрен с учётом качества гипсового камня.

Литература

1. Schwiete, H. E.; Knauf, A. N. Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse

2. Bader, H.-J; Sgoff, D.: Nur ein wenig Wasser, NiU-Chemie 7, 1996/32, S.34-36
3. Gravimetrische Phasenanalyse. – Werkstandard Knauf Gips KG

Таким образом, использование органо - минеральной добавки позволит снизить энергоёмкость производства гипсовых изделий негидратационного твердения. Полученные материалы могут быть использованы в качестве теплоизоляционных, отделочных и звукоизоляционных материалов, отвечающих современным требованиям по пожарной и экологической безопасности, что решит проблему создания комфортных и безопасных объектов жилищного и гражданского строительство.

Литература

1. Алтыкис, М. Г. Развитие теоретических основ и создания нового поколения высококачественных, экономичных и экологически чистых материалов: учебник / М.Г. Алтыкис, Р.З. Рахимов, М.И. Халиуллин. КГАСУ: Казань,

2. Мирсаев Р.Н., Бабков В.В., Юнусова С.С., Кузнецов Л.К., Недосеко И.В., Габитов А.И. Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий. – М.: Химия, 2004. – 176 с.

3. Перцев В.Т. Изучение формирования структуры дисперсто-зернистых материалов при действии влажности. [Текст] / В.Т. Перцев, П.А. Головинский, Д.Ю. Золотрубов// Седьмые академические чтения РААСН: Современные проблемы строительного материаловедения. − БГТУ, Белгород.

4. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Твердеющие кристаллизационные системы на основе порошков двуводного гипса // Строительные материалы. 2007. № 12. С.46–47.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНГИДРИТОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Маева И.С., Изряднова О.В., Коныгин Г.Н., Пислегина А.В., Фишер Х.-Б.,
Ижевский государственный технический университет, Веймарский строительный университет

Ангидритовые вяжущие используются для формования изделий исходя из того, что потеря их прочности при увлажнении происходит значительно меньше, чем у гипсовых материалов. Изделия из литой ангидритовой смеси обладают высокой точностью размеров, устойчивостью объема, изоляционными свойствами по отношению к теплу и ударному шуму, а также относительно низкой плотностью [1, 2].

Известно, что твердение ангидритовых вяжущих происходит в присутствии растворимых сульфатных или/и щелочных активаторов [3], а также при использовании ультра- и нанодисперсных добавок [4, 5]. Вместе с тем подбор комплексной активации для композиций на основе фторангидрита во многом зависит от химического и минералогического состава исходного сырья.

Для создания прочного и водостойкого композиционного материала необходимо предварительное измельчение и классификация исходных компонентов.

В данном исследовании использовался фторангидрит - порошкообразный отход производства ООО «Галоген», который содержит в своем составе более 92 % безводного сульфата кальция $CaSO_4$.

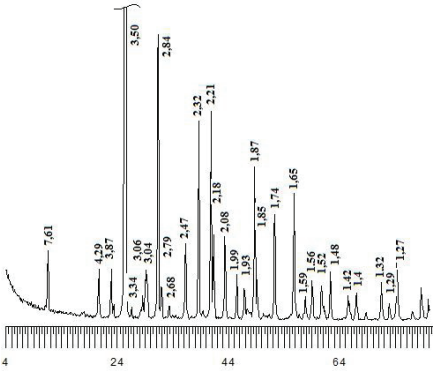


Рис.1. Рентгенограмма исходного сырья – фторангидрита

Минералогический состав фторангидрита представлен в основном нерастворимым ангидритом β-$CaSO_4$ (основная линия d_α, Å = 3,50), растворимым ангидритом γ - $CaSO_4$ (основная линия d_α, Å = 3,02), , присутствует в небольшом количестве флюорит CaF_2 (основная линия d_α, Å = 1,93) и кальцит $CaCO_3$ (основная линия d_α, Å = 3,04) (рис. 1).

Активация процессов гидратации фторангидритового вяжущего достигалась путем смешанной активации за счет применения сульфатного и щелочного компонента. Использовались водорастворимые сульфатные соли $NaSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, соли вводились в состав композита вместе с водой затворения.

В качестве щелочного компонента использовался портландцемент ПЦ 400-Д0 в количестве 5% от массы фторангидрита.

Концентрация сульфатных активаторов составляла до 3% от массы вяжущего. Использование более высоких концентраций сопровождалось интенсивным высолообразованием по поверхности образцов и, как следствие, деструкцией материала.

Для оценки влияния активаторов проводились испытания на прочность стандартных образцов-балочек 4х4х16 согласно ГОСТ 310.4-81.
Результаты механических испытаний приведены на рисунке 2.

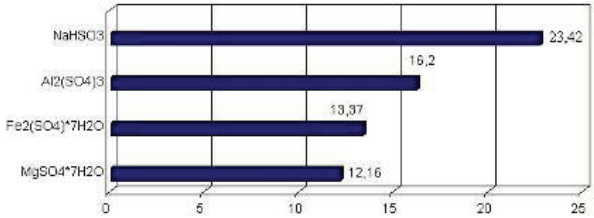


Рис. 2. График зависимости прочности на сжатие в возрасте 7 суток от разновидности сульфатного активатора (результаты приведены в МПа)

Таким образом, при использовании смешанной активации в возрасте 7 суток, возможно получение композиционного материала с прочностью на сжатие от 12,16 МПа до 23,42 МПа в зависимости от вида используемого активатора твердения.

Для анализа процессов активации, происходящих при твердении фторангидритовой композиции, проводился рентгенофазовый анализ образцов с оптимальными показателями механической прочности (рис. 3, 4).

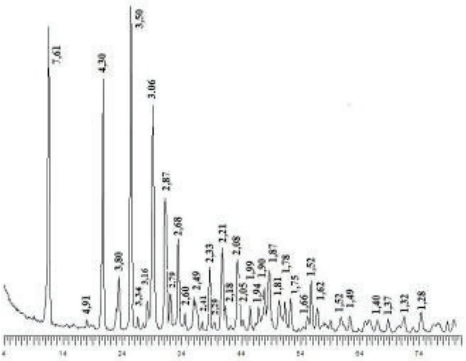


Рис. 3. Рентгенограмма фторангидрита, активированного $NaHSO_3$

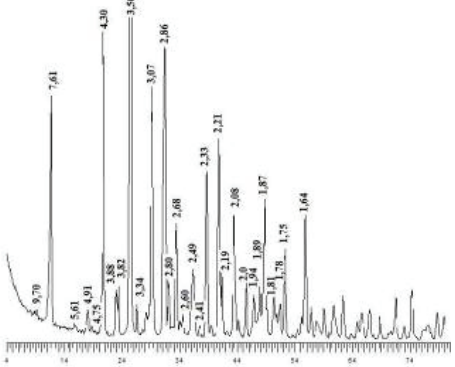
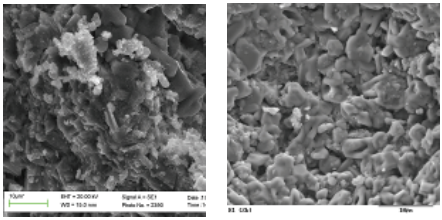


Рис. 4. Рентгенограмма фторангидрита активированного $Al_2(SO_4)_3$

Анализ рентгенограмм показывает, что при введении в качестве активатора твердения гидросульфида натрия и сернокислого алюминия происходит интенсификация процессов гидратации, что подтверждается повышением интенсивности линий отражения соответствующих двуводному гипсу (d_α, Å=7,61; 4,30; 3,06; 2,86; 2,08). По соотношению интенсивности линий отражений гипса можно судить о более полной гидратации ангидрита в присутствии гидросульфита в сравнении с сульфатом алюминия. При этом введение сернокислого алюминия приводит к образованию эттрингита $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (основные линии отражения d_α, Å = 9,7; 5,61), который формируется при гидратации состава с данным активатором вследствие взаимодействия дополнительных ионов Al^{3+} с минералами портландцемента и фторангидрита. Эттрингит на этапе формирования первоначальной структуры ангидритового камня способствует уплотнению структуры, но в дальнейшем его образование сопровождается возникновением внутренних напряжений и, соотвественно, снижением прочности фторангидритовой композиции.

Исследования микроструктуры активированных образцов производились с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 5).



а) **б)**

Рис. 5. Микроструктура фторангидритового образца с использованием в качестве активатора твердения гидросульфита натрия – а), б)

Из рисунка 5 видно, что при введении гидросульфита натрия в состав композита на основе фторангидрита образуется плотная мелкокристаллическая структура, предопределяющая повышение механической прочности материала.

Для анализа влияния компонентов на прочностные показатели ангидритовой смеси проводился полный трехфакторный двухуровневый эксперимент.

Условия проведения эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1

Факторы	X_1, активатор твердения	X_2, портландцемент	X_3, пластификатор
Основной уровень	10	17,5	2
Шаг варьирования	5	7,5	1
Верхний уровень	15	25	3
Нижний уровень	5	10	1

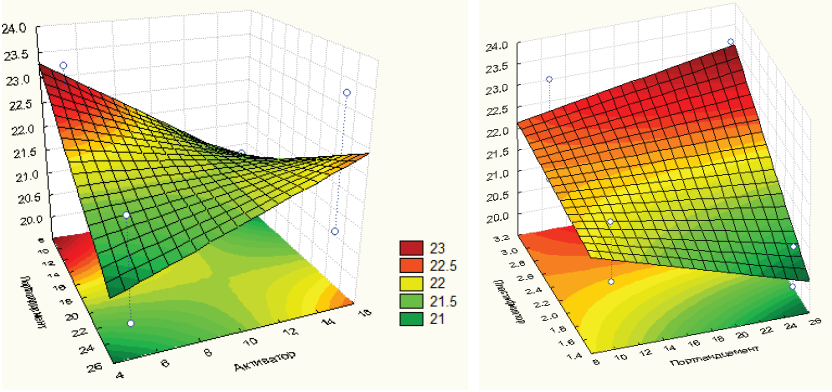
В качестве факторов воздействующих на процесс были выбраны:

X_1, активатор твердения, параметры варьирования от 1 до 3% от массы вяжущего;

X_2, портландцемент, параметры варьирования от 2 до 5% от массы вяжущего;

X_3, пластификатор, параметры варьирования от 0,2 до 0,6 % от массы вяжущего.

Обработка результатов эксперимента проводилась с помощью программного продукта для обработки статистических данных Statistica 6.0. Результаты приведены на рисунке 6.



а) **б)**

Рис. 6. График зависимости прочности (в МПа) образцов в возрасте 7 суток: (а) – от количества активатора и портландцемента, (б) – от пластификатора и портландцемента

Проанализировав статистические данные по подбору контрольного состава можно сделать вывод, что достижение наилучшего результата возможно при использовании минимального количества портландцемента и активатора (рис. 6а) и максимальном количестве пластификатора (рис. 6б).

Таким образом, смешанная активация ангидритовых композиций является перспективным направлением при получении материала на основе фторангидрита. Основным компонентом активации являются сульфатные соли, применение которых дает возможность получить материал с прочностными показателями от 12,16 МПа до 23,42 МПа в возрасте 7 суток в зависимости от разновидности активатора. Оптимальным является использование гидросульфата натрия в количестве 1%, 2% портландцемента, и 0,6% пластификатора от массы вяжущего в качестве активаторов процессов гидратации фторангидрита, максимальное содержание портландцемента.

Литература

1. Федорчук Ю.М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение. Томск: ТГУ, 2003. – 108 с.

2. Anhydrite Floors for Civil Construction // In 14. Internationale Baustofftagung “Ibausil”. Tagungsbericht-Band 2. Weimar, 2000. – S. 0865 - 00870.

3.. Ангидритовый цемент. М., Промстройиздат, 1954.

4. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н. Композиционные ангидритовые вяжущие с использованием алюмохромового катализатора // Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике». Пермь, 2008. - С. 351-355.

5.G. Yakovlev, Ja. Kerienė, T. Plechanova, V. Krutikov Nanobewehrung von Schaumbeton. In: Beton- und Stahlbetonbau, Vol. 102, Is. 2 , 2007, pp. 120 – 124. ISSN 0005-9900

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ АНГИДРИТОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Токарев Ю.В., Ижевский государственный технический университет

Введение

Ангидритовые вяжущие, обладая рядом положительных свойств, требуют повышения физико-механических показателей. Имеются различные способы улучшения свойств минеральных матриц. Наиболее простой и эффективный способ – введение различных добавок, позволяющих изменять условия гидрато- и структурообразования вяжущей системы. Авторами [1] предложена следующая классификация добавок: добавки, изменяющие растворимость; добавки, ведущие к образованию труднорастворимых соединений; добавки, являющиеся кристаллическими «затравками» и «центрами кристаллизации»; поверхностно-активные вещества. К этой классификации можно добавить ультрадисперсные активные наполнители, которые отличаются от вышерассмотренных групп принципом действия, и наноструктуры, затрагивающие более глубокие механизмы структурообразования.

Известно [2], что для ускорения гидратации ангидритового вяжущего необходимо использование активизаторов твердения, позволяющих значительно повысить физико-механические показатели, но они имеют определенный предел действия. В связи с этим, для достижения наилучших свойств ангидритовыми композициями, необходимо использование комплексных добавок. Эффективными являются ультрадисперсные активные порошки, способные изменять структуру жидкой фазы, с достижением интенсификации взаимодействия между растворяющимися порошками и водой с последующим повышением физико-механических показателей материала.

В работе изучалось влияние ультрадисперсных глиноземистых наполнителей на свойства и структуру ангидритового вяжущего.

Материалы и методы

В качестве основного материала использовалась ангидритовая порода Ергачевского месторождения (Кунгурский район, Пермский край). Химический состав ангидритового камня (в % по массе): CaO – 33,40-37,30; SO_3 – 37,20-42,50; $A1_2O_3$ – 0,27-0,40; Fe_2O_3 – 0,13-0,24; MgO – 1,22-5,54. Минералогический состав ангидритового камня (в % по массе): β-$CaSO_4$ – 80; $CaSO_4 \times 2H_2O$ – 15; $CaMg(CO_3)_2$ – 1,80; SiO_2 – 0,50; др. (глина, полевые шпаты) – 2,70.

В качестве ультрадисперсных добавок использовались алюмохромовый катализатор, глиноземистая смесь и ставролит. В химическом составе ультрадисперсных порошков преобладает оксид

алюминия, содержание которого колеблется от 50 до 70 %. Алюмохромовый катализатор (АХК) – ультрадисперсный порошок со средним размером частиц 3-5 мкм, образующийся в процессе дегидрирования изобутилена на нефтехимическом предприятии. Глиноземистая смесь (СГ) – ультрадисперсный порошок с размером частиц 2-3 мкм, образующийся в качестве отхода на металлургическом предприятии. В составе добавок АХК и СГ присутствует аморфная фаза. Ставролит – порода метаморфического происхождения с химической формулой $Fe(OH)_2 \cdot 2Al_2SiO_5$ и удельным весом 3,70-3,95 г/см^3.

Для определения физико-механических показателей проводились испытания на прочность, водостойкость и водопоглощение. Для изучения структуры применялись рентгенофазовый, дифференциально-термический, ИК-спектральный и микроструктурный анализы.

Результаты исследования

При использовании АХК, СГ и ставролита достигалось значительное повышение прочностных характеристик (более чем в 2 раза) при оптимальных значениях добавок 3-4 %. На рис. 1 приводятся результаты влияния глиноземистой смеси и ставролита на механические показатели материала.

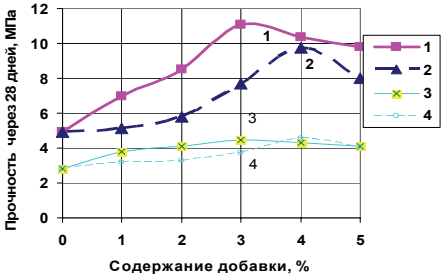


Рис. 1. Влияние ультрадисперсных порошков на прочность минеральной матрицы на основе ангидрита через 28 дней твердения: 1, 3 – прочность на сжатие и изгиб с добавлением глиноземистой смеси; 2, 4 - прочность на сжатие и изгиб с добавлением ставролитового порошка

Известно, что композиционные материалы, состоящие как минимум из 2-х компонентов: связующего и наполнителя, способны образовывать структуры и приобретать свойства, не присущие компонентам в отдельности. То есть при их введении проявляется так называемый синергетический эффект [3], при котором происходит не обычное наложение свойств, а их многократное усиление.

Ультрадисперсные частицы, равномерно распределенные в объеме ангидритовой матрицы, начинают взаимодействовать между собой, влияя на ангидритовую матрицу, изменяя ее состояние. То есть происходит переход ангидритовой матрицы из объемного состояния в

пленочное, которое характеризуется повышенной плотностью и прочностью. Кроме того, по поверхности вводимых частиц будет происходить формирование упорядоченных кристаллогидратных структур двуводного гипса.

Когда ультрадисперсных частиц становится много (более 3-4 %), происходит снижение прочности, что связано с недостатком связующего для покрытия всей поверхности введенных частиц, т.е. в этом случае добавка является примесью, способствующая появлению дефектов, снижающих прочность.

В таблице приводятся результаты испытаний минеральных матриц на долговечность при оптимальных значениях ультрадисперсных добавок в составе композиционного материала. Из таблицы можно видеть, что коэффициент размягчения возрастает с 0,30 до 0,48, т.е. водостойкость увеличивается в зависимости от вида ультрадисперсной добавки на 20 - 60 %. Водопоглощение материалов при введении добавок снижается с 12,70 до 10,40 %.

Таблица

№	Содержание компонентов, %					Свойства композиционного материала		
	Ангидрит	Активатор	АХК	СГ	Ставролит	Отношение количества воды к ангидриту, В/А	Коэффициент размягчения, $K_р$	Водопоглощение, W, %
1	100	0,60	–	–	–	0,20	0,30	12,70
2	100	0,60	3	–	–	0,20	0,37	12,20
3	100	0,60	–	3	–	0,20	0,48	10,40
4	100	0,60	–	–	4	0,20	0,39	11,50

Анализ дифрактограмм (рис. 2) показал, что в минеральной матрице с добавлением алюмохромового катализатора значительно снижается интенсивность дифракционных отражений, соответствующих ангидриту и увеличивается интенсивность линий двуводного гипса. Аналогичные изменения происходят при введении глиноземистой смеси и ставролита. Это позволяет сделать вывод о том, что при добавлении ультрадисперсных порошков создаются лучшие условия для растворимости ангидритового связующего и кристаллизации двуводного гипса, что ведет к повышению физико-механических характеристик минеральных систем на основе ангидрита.

На ИК-спектрах (рис. 3 и 4) при добавлении ультрадисперсных наполнителей увеличивается относительная интенсивность полос, связанных с наличием ионов SO_4^{2-}, интенсивность деформационных колебаний адсорбированной воды (1600-1700 $см^{-1}$) и симметричных и ассиметричных валентных колебаний ОН-групп в молекулах воды (3200-

3800 см$^{-1}$). Кроме того, при введении ультрадисперсных добавок отмечается сдвиг частот, соответствующих ионам SO_4^{2-}, который объясняется тем, что изменяются условия образования связи с участием гидроксильной группы и добавка принимает непосредственное участие в формировании кристаллогидратных структур.

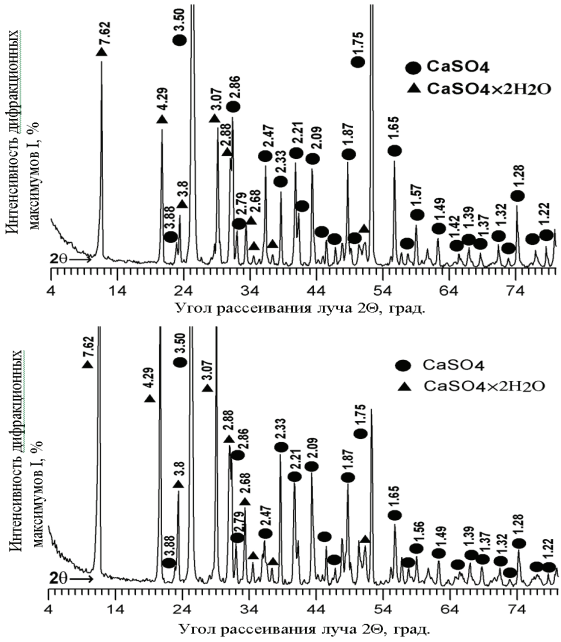


Рис. 2. Дифрактограммы минеральной матрицы на основе ангидрита: (а) – без добавки; (б) – с добавлением алюмохромового катализатора

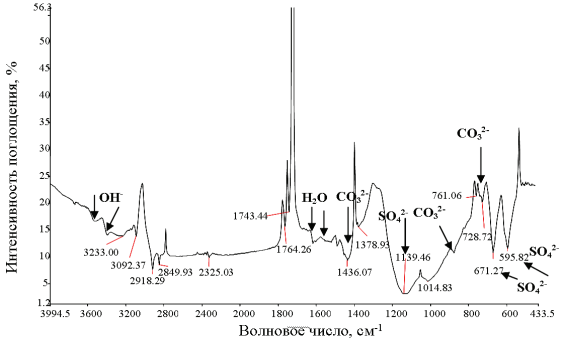


Рис. 3. ИК-спектр минеральной матрицы на основе ангидрита без добавки

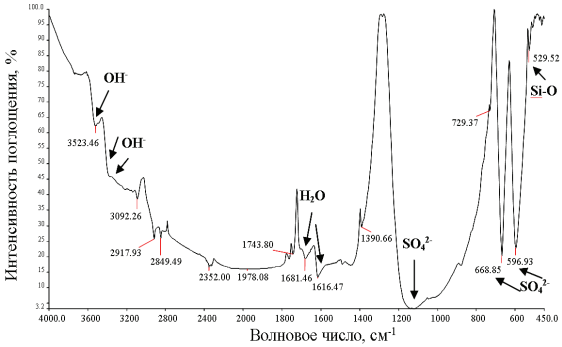


Рис. 4. ИК-спектр минеральной матрицы на основе ангидрита с добавлением алюмохромового катализатора

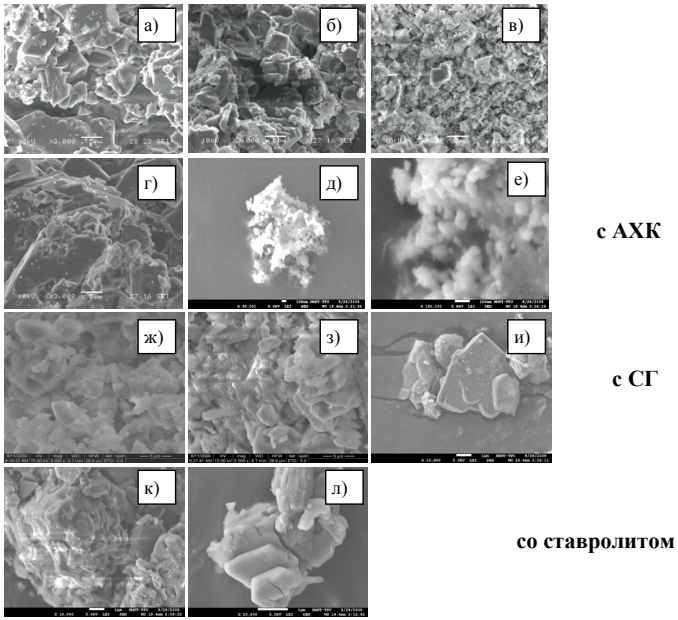


Рис. 5. Микроструктура минеральной матрицы на основе ангидрита: (а) – без добавок (×3000); (б) – с алюмохромовым катализатором (×3000); (в) – с глиноземистой смесью (×3000); (г) – аморфная масса на поверхности кристаллов (×3000); (д) - аморфные новообразования (×30000); (е) - аморфные новообразования (×100000); (ж) – с содержанием 1 % (×5000); (з) - с содержанием 3 % (×5000); (и) – при увеличении (×10000); (к) - (×10000); (л) - (×20000)

На рис. 5 приводятся снимки микроструктуры образцов без добавок и с добавками при различных увеличениях. При отсутствии добавок (рис. 5а) формируется неупорядоченная структура с крупными кристаллами, что способствует появлению дефектов, повышению пористости и снижению прочностных показателей. С использованием добавок (5 б-л) формируется упорядоченная однородная мелкокристаллическая структура с плотной упаковкой кристаллов, что способствует снижению пористости и увеличению площади межфазной поверхности и обеспечивает повышение физико-механических свойств ангидритовых композиций. При использовании алюмохромового катализатора выявлены нанометровые аморфные новообразования (рис. 5 д, е), дополнительно усиливающие ангидритовую матрицу как в пустотах так и между кристаллами.

Заключение

Таким образом, с использованием ультрадисперсных глиноземистых наполнителей в ангидритовых матрицах при оптимальном содержании 3-4 %, достигается прирост прочности до 100 %, повышение водостойкости и снижение водопоглощения. Улучшение физико-механических свойств материала связано со структурированием ангидритовой матрицы с формированием упорядоченной мелкокристаллической структуры с большим количеством плотноупакованных кристаллогидратных структур.

Литература

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1973. 188 с.
2. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. М.: Промстройиздат, 1954. 90 с.
3. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ БЕЗВОДНОГО СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Сычугов С.В., Маева И.С., Ижевский государственный технический университет

Основу современного строительного производства составляют клинкерные вяжущие вещества и известь. Технологические процессы получения цемента и извести являются энергозатратными. Для их производства требуются высокие капиталовложения, в связи с чем, ведутся поиски применения более дешёвых строительных материалов, не уступающих им по качеству.

Использование ангидритовых вяжущих в строительстве является целесообразным, так как они обладают рядом ценных свойств: хорошей огнестойкостью, экологичностью, прочностью, а по сравнению с гипсовыми – малой деформативностью [1, 2].

Широкое применение ангидритового вяжущего, выпуск строительных изделий и материалов на его основе сдерживается из-за недостаточной изученности свойств. Получение ангидритового вяжущего, возможно посредством обжига двуводного гипса или природного ангидрита [3], а также – помолом природного ангидрита с добавлением для интенсификации твердения щелочных активаторов гидратации и твердения ангидрита.

Известно, что твердение ангидритовых композиций протекает значительно медленнее, чем гипсовых [3, 10], в связи с чем, вызвана необходимость в использовании активаторов и ускорителей твердения.

В данной статье рассматривается возможность использования в качестве активаторов гальванические шламы, так как в них присутствуют соединения способствующие ускорению гидратации.

Материалы и методы исследования

В качестве вяжущего использовался ангидрит Ергачёвского месторождения Пермского Края. В соответствии с техническими требованиями ангидрит должен иметь характеристики, приведённые в табл. 1. При проведении исследований ангидритовый порошок просеивался через сито № 008 по ГОСТ 9128-78, остаток домалывался на лабораторном истирателе ИД 200. Удельная поверхность частиц, средний диаметр определялись при помощи лазерного анализатора марки “HORIBA LA-950” данные представлены на рис. 1.

Таблица 1

Технические характеристики вяжущего

Содержание $CaSO_4$, в (%)	Плотность, в (г/см³)	Тонкость помола, в (см²/г)	Спектр размера частиц, в (мкм)	Остаток при просеивании через сито 008, в (%)
85 и более	2,8 – 2,9	3790–3800	5,43–355,4	15 – 18

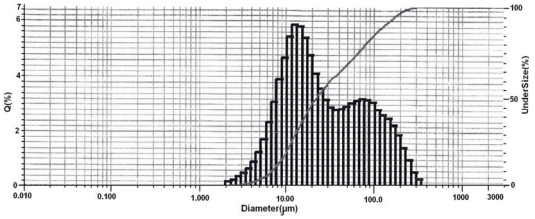


Рис. 1. График тонкости помола вяжущего с указанием размеров частиц

Известно [4, 5], что твердение ангидритовых вяжущих в щелочной среде протекает значительно интенсивнее. Для регулирования сроков схватывания гипсовых вяжущих по данным В.Б. Ратионова и Т.И. Розенберга целесообразно применять добавки первого класса, относящиеся к сильным электролитам и содержащие одноименный с сульфатом кальция ион. В связи с этим использовалась сульфатная активация, а в качестве активатора применяли растворимую соль гидросульфата натрия $NaHSO_4$ с одноимённым ионом $^{-}HSO_4$. Согласно [6] гидросульфат натрия – порошок белого цвета, имеет показатель pH=9, плотность вещества составляет 2,48 г/см^2.

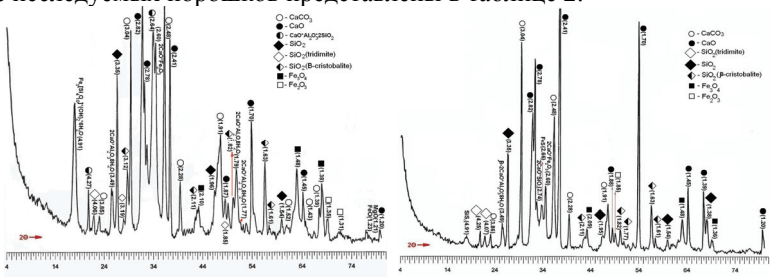
В качестве модификатора исследовался гальванический шлам – отход производства завода ОАО «Аксион-холдинг», который является продуктом нейтрализации кислот, применяемых в гальваническом производстве, растворами щёлочей (KOH, NaOH и др.) или известью.

Шлам представляет собой жидкотекучую массу серого цвета, в составе которого содержится акрилатная сополимерная эмульсия АА 230, использующаяся, как связующее для частиц ультрадисперсного размера .

Для определения химического и вещественного составов шлам предварительно подвергался сушке при 240 °С, влажность составила 39,7 %, после чего проводились рентгенофазовые исследования на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Расшифровка рентгенограмм проводилась по методике, изложенной в [7]. Установлено, что минералогический состав исследуемого шлама представлен карбонатом кальция $CaCO_3$, присутствует в небольшом количестве оксид кремния SiO_2 и его модификации, имеются следы оксида магния MgO, железа Fe_2O_3, и других оксидов.

Для повышения степени активности, и проявлению способности вступать во взаимодействие с продуктами гидратации ангидрита и не снижать прочность твердеющего камня, исследуемый шлам подвергался обжигу в оптимальном интервале температур 800 ÷ 1000 °С [8]. При обжиге исходный кальцит $CaCO_3$ подвергается разложению до оксида кальция CaO и диоксида углерода CO_2.

После обжига порошки подвергались рентгенофазовому (рис. 2а, 2б), дифференциально-термическому (рис. 3а, 3б), микроскопическому анализам (рис. 4а, 4б), определялся минералогический состав обожженного шлама. Для определения pH – водной вытяжки, исследования проводили с помощью прибора pH 150МИ. Технические данные исследуемых порошков представлены в таблице 2.



а) **б)**

Рис. 2. Рентгенограмма гальванического шлама после обжига: (а) – при Т = 800 °С; (б) – при Т = 1000 °С.

Качественный рентгенофазовый анализ обожженного шлама при 800 °С, проведенный с использованием дифрактометра ДРОН-3 показал, что в минералогическом составе кроме образовавшегося CaO (d_α = 2,82; 2,78; 2,41; 1,87; 1,70; 1,45; 1,20 Å), шпинели Fe_3O_4 (d_α = 2,10; 1,48; 1,38; Å) присутствует аморфная фаза оксида кремния в области $2\theta = 21 \div 64^0$. Имеется исходный неразложившийся кальцит (d_α = 3,85; 3,04; 2,48; 2,28; 1,91; 1,52; 1,43; 1,39 Å), а так же карбиды магния и железа (рис. 3а). При повышении температуры обжига до 1000 °С, имеются незначительные линии интенсивности кальцита $CaCO_3$ (d_α = 3,86; 3,04; 2,48; 2,28; 1,91; Å), основная часть которого, разложилась на CO_2 и CaO. На рентгенограмме присутствуют линии интенсивности оксида кремния SiO_2, шпинели магнетита Fe_3O_4, оксида железа Fe_2O_3 и его модификаций.

Анализ дериватограммы обжига гальванического при температуре 800 °С показывает наличие экзотермического эффекта фиксирующегося началом при температуре 41 °С с максимумом приблизительно при 47 °С, что соответствует согласно [9] кристаллизации высокомолекулярного соединения – акрилатной сополимерной эмульсии.

молекулярно-ситовый эффект, высокую ионообменную способность, высокую сорбционную способность.

Рост объемов строительства, наблюдаемый в последние годы в России, обуславливает увеличение объемов потребления строительстве гипсового вяжущего, способствует замене портландцемента на гипсовое вяжущее в низкомарочных бетонах, отделочных растворах (штукатурных растворах, самовыравнивающих растворов для полов). Применение бетонов и растворов на гипсовом вяжущем в строительстве зданий и сооружений сдерживается из-за низкой водостойкости гипсовых материалов и изделий. Однако, исследования последних лет, в том числе исследования, проведенные в ОАО «ЯкутПНИИС», указывает на возможность получения водостойкого гипсового вяжущего с широкой областью применения.

Мировой опыт применения гипса показывает, что его потребление растет из года в год: в 2005 г. потребление природного гипса в мире составляет 110 млн.т., в 2007 г. – 120 млн.т.

Крупнейшими потребителями и производителями природного гипса являются страны Северной Америки (38,3 млн.т., 2007), Западной Европы (31,5 млн.т., 2007), Юговосточной Азии (30,4 млн.т., 2007) /2/. Несмотря на то, что половина разведанных запасов гипса (более 6 млрд.т) находятся на территории России (по данным геологов более 180 крупных месторождений), здесь потребляется менее 5,5 млн.т. природного гипса, что в 10 раз ниже объемов выпуска цемента.

К преимуществам гипса относятся низкая себестоимость и энергопотребность при его производстве. По сравнению с цементом на изготовление 1 т. Гипса энергии расходуется в 6 раз ниже, а себестоимость гипсового вяжущего ниже себестоимости портландцемента в 5 раз. Поэтому задача получения водостойкого гипсового вяжущего имеет высокую актуальность и народнохозяйственную значимость.

В ОАО «ЯкутПНИИС» при участии ФГУП «НИИМосстрой» были выполнены теоретические и экспериментальные исследования, свидетельствующие о возможности получения композиционного водостойкого гипсового вяжущего (коэффициент водостойкости 0,74…0,83), состоящего из гипсового вяжущего марки Г3…Г4, полученного из природного гипса Олекминского месторождения, цеолитов месторождения «Хонгуруу» (Сунтарский улус, Республика Саха (Якутия), портландцемента производства ОАО ПО «Якутцемент» и химических добавок, выпущена опытно-промышленная партия композиционного водостойкого гипсового вяжущего (КГВ), изготовлены опытные партии изделий из КГВ. Разработаны технологические регламенты производства КГВ и изделий из них, составлен бизнес-план организации производства КГВ в Республике Саха (Якутия).

На первоначальном этапе были проведены исследования цеолитовых пород, оценена их активность. Было показано, что

водостойких и твердеющих в воде продуктов гидратации. К таковым относятся гипсоцементнопуццолановые и гипсошлакопуццолановое вяжущие, созданные еще в 30-40^{x} годах прошлого века Волженским А.В. и его школой. Развитием этого направления стали гидравлические композиционные гипсовые вяжущие низкой водопотребности (Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. – конец 90^{x} годов XX века).

Нами на кафедре ТСМИК Казанского ГАСУ разработано высокопрочное композиционное гипсоцементнопуццолановое вяжущее на основе низкомарочного полуводного гипса с повышенными физико-техническими свойствами [6], основные характеристики которого приведены в табл.1. Компонентами этого вяжущего явились: гипс строительный марки Г-6 Аракчинского гипсового завода РТ; портландцемент марки ПЦ500Д0 производства ОАО «Вольскцемент», смесь активных минеральных добавок: микрокремнезема МК-85 Липецкого металлургического комбината и термически активированной цеолитсодержащей породы (ЦСП-т) Татарско-Шатрашанского месторождении РТ и комплекса водоредуцирующей добавки. Содержание гипса составило более 50% от общей массы вяжущего, количество цемента и АМД рассчитывали из условия пуццолановой активности минеральной добавки.

Таблица 1

Сравнительные характеристики минеральных вяжущих

№ пп	Маркировка вяжущего	Прочность на сжатие, МПа, через 28 сут при нормальных условиях твердения	Коэффициент размягчения	Морозостойкость, циклы	Стойкость к водонасыщению-высушиванию, циклы	Водопоглощение, %	Собственные деформации, % «-»усадка, «+»расширение	Сроки схватывания, мин.	
								нач.	кон.
1	**КГЦПВ**	**60**	**0,98**	**150**	**40**	**2**	**-0,08; +0,05**	**18**	**22**
2	ПЦ500Д0	≥ 90	≥ 1	≥ 150	-	≤ 2	-0,6	45	≥ 90
3	ВКГВ	35	0,82	75	30	13	-0,1; +0,25	4	5
4	ГЦПВ	17	0,65	25	-	24	-	8	10
5	Гипс Г-6	6 (ч/з 2часа)	0,45	-	-	32	-	5	7

Как видно из табл. 1, КГЦПВ по прочности и водостойкости приближается к значениям портландцемента, который используется для получения бетонов в среднем около 20-25% по массе. Разработанное вяжущее стало основой для получения так называемого экопоробетона. В качестве заполнителя для него мы использовали легкие гранулы из вспененного стекла фракции до 15 мм под торговым названием «Экопор» с плотностью 100-150 кг/м^3 и теплопроводностью не более 0,06-0,08 Вт/м·°С.

Основные физико-технические свойства легкого теплоизоляционного экопоробетона представлены в табл. 2 и на рис. 1, твердеющего в нормально-влажностных условиях (φ=95-98% и t=25÷27°С). Оценку свойств экопоробетона проводили на образцах размером 7х7х7 см, изготовленных из теста с расплывом 180÷220 мм по Суттарду.

Таблица 2

Сравнительные характеристики материалов

№ состава	Вид материала	Плотность, кг/м^3	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	Температура применения, °С	Прочность на сжатие, МПа
1	**Экопоробетон**	**300÷350**	**0,12÷0,16**	**до 1000**	**0,5÷0,8**
2	Кирпич керамический пустотелый	750÷900	0,15÷0,21	до 1000	7,5÷15
3	Пенобетон	300-÷1200	0,13÷0,35	-	1÷15
4	Пенополистирол	20÷60	0,04÷0,06	от -80 до +75	0,1÷3,0
5	Плиты минеральноватные	75÷225	0,05÷0,06	От -60 до+400	0,01÷ 0,1

Рис. 1. Фотография образцов из экопоробетона

Как видно из табл.2, по своим основным физико-техническим характеристикам экопоробетон не уступает широко используемым в строительстве материалам. Полученный материал хорошо режется. Для получения ровной лицевой поверхности изделий из экопоробетона можно использовать высокопрочное композиционное ГЦПВ, которое характеризуется высокой водостойкостью и морозостойкостью.

Таким образом, разработано высокопрочное быстротвердеющее вяжущее и получен эффективный теплоизоляционный бетон для возведения стен ограждения жилых и общественных зданий.

Литература

1. В.Ф. Коровяков Эффективные строительные материалы для малоэтажного строительства. // Материалы IV Всероссийский семинар с международным участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий, Волгоград,2005, С. 17-22.
2. Баженов Ю.М., Ерофеев В.Т., Митина Е.А. и др. Ограждающие конструкции на основе каркасного керамзитобетона для производственных зданий (структурообразование, технология, расчет и конструирование. Уч. Пос. – М.: Изд-во АСВ, 2005. – 252 с.
3. Недосеко И.В., Бабков В.В., Алиев Р.Р., Кузьмин В.В. Применение конструкционно-теплоизоляционного керамзитобетона в малоэтажном строительстве. // Жилищное строительство, 2008, №3. – С. 26-28.
4.Шишин С.А., Маракулин С.П. Эффективность применния порогипсобетона в строительно-технологической системе «Гитор» // Материалы IV Всероссийский семинар с международным участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий, Волгоград,2005, С. 26-29.
5. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. М.: Стройиздат, 1971. – 317с.
6. Сагдатуллин Д.Г., Морозова Н.Н., Хозин В.Г. Высокопрочное гипсоцементноцеолитовое вяжущее. // Строительные материалы, 2010, №2 – С.53-55.

ПОРИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЯЧЕИСТЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАНГИДРИТА

Хазеев Д.Р., Первушин Г.Н., Макарова И.С., Пудов И.А.,

Ижевский Государственный Технический Университет

В настоящее время потребность в высокоэффективных теплоизоляционных материалах, применяемых для возведения многослойных ограждающих конструкций, обеспечивается цементными пенобетонами, имеющими ряд существенных недостатков. Автоклавные цементные пенобетоны и газобетоны обладают высокой стоимостью и низкой прочностью. Основным недостатком цементных пено- и газобетонов является постоянный рост цен на портландцемент.

Альтернативой портландцементу является использование ангидритового вяжущего. Энергозатраты на его производство приблизительно в 12 раз ниже по сравнению с энергозатратами на изготовление такого же количества портландцемента и в 3 раза ниже по сравнению со строительным гипсом [1]. При этом прочностные показатели материалов на основе ангидрита сравнимы с портландцементом. Ангидритовое вяжущее получают помолом природного ангидрита или фторангидрита (техногенного отхода производства плавиковой кислоты) с последующей активацией солями щелочных металлов [2]. При этом использование фторангидрита в качестве вяжущего позволяет решить экологическую проблему, связанную с утилизацией техногенного материала.

Для приготовления ячеистого бетона в качестве вяжущего использовали: порошкообразный фторангидрит, соответствующий ТУ5744-132-05807960-98. Используемый фторангидрит является порошкообразным отходом производства ПО «Галоген». Содержит в своем составе более 92 % безводного сульфата кальция $CaSO_4$, остальное представлено фтористым кальцием CaF_2 и карбонатом кальция. Минералогический состав применяемого фторангидрита приведен в таблице 1.

Таблица 1

CaO	CaF_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
35,0÷36,5	2,2÷5,0	2,6÷3,4	0,5÷0,7	0,2÷0,95	46,65÷59,5

При производстве газобетона, в качестве газообразователя применяли алюминиевую пудру [3]. Содержание алюминиевой пудры не превышало 0,2 - 0,3 % от массы вяжущего.

При изготовлении пенобетона на основе фторангидрита использовались синтетические пенообразователи типа ПБ-3000, ПБ-2000, ПГ, в состав которых входят синтетические анионактивные и неионогенные ПАВ. В качестве активатора твердения ангидритового вяжущего применялась сульфатная соль щелочных металлов.

Известно, что для повышения прочности и улучшения структуры пор в ячеистых бетонах возможна модификация материала углерод-содержащими наносистемами, при вводе которых возникает эффект армирования и структурирования вяжущей минеральной матрицы [4].

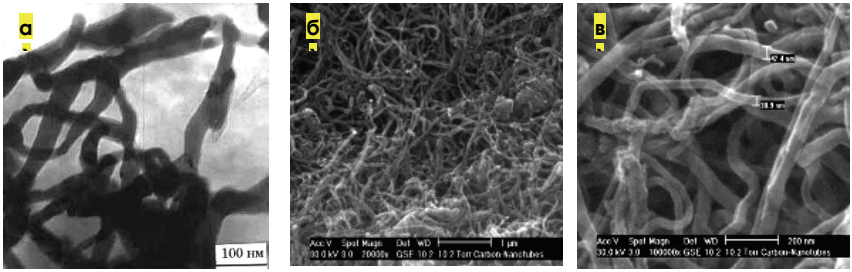
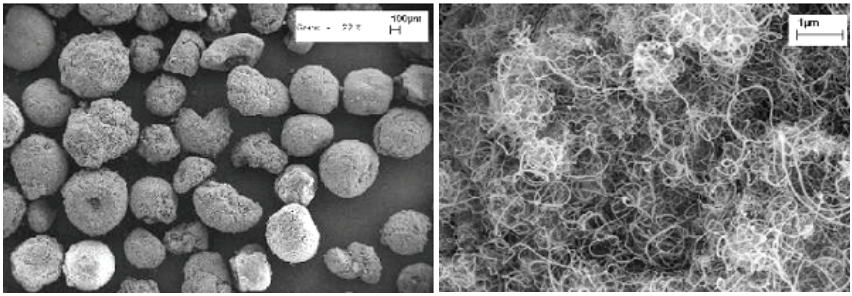


Рис. 1. Микроструктура нанодисперсных образований: (а) - полученных из ароматических углеродов методом стимулированной дегидрополиконденсации и карбонизации; (б), (в) - полученных каталитическим пиролизом [6]

При изготовлении модифицированного газобетона использовались углеродные наносистемы, заполненные медью, кобальтом и никелем, получаемые методом стимулированной дегидрополиконденсации и карбонизации (рис. 1а) [5-6].



а) **б)**

Рис. 2. Многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT) Graphistrenght^{TM}: (а) – общий вид гранул с нанотрубками со средним размером частиц 400 мкм, (б) – углеродные нанотрубки при 20000-кратном увеличении [7]

При изготовлении пенобетона на основе фторангидрита, в качестве модификатора применялась водная суспензия с углеродными многослойными нанотрубками (MWCNT) Graphistrength^{TM} фирмы Arkema. Общий вид используемых углеродных нанотрубок представлен на рис. 2.

Введение модифицирующих углеродных наноструктур в ангидритовую матрицу при изготовлении газобетона не превышало 0,05 % от массы вяжущей матрицы, при приготовлении пенобетона – 0,01%.

При введении углеродных нанотрубок в ангидритовую матрицу происходит ее структурирование вокруг частиц модификатора, что сопровождается изменением морфологии новообразований с формированием плотной и прочной «оболочки» по поверхности наноструктур. Потребность в столь незначительных концентрациях наносистем зачастую связано с изменчивостью матрицы (рис. 3). Чем активнее матрица, тем больше вероятных структур она воспринимает, в большей степени она подвержена изменению при воздействии сверхмалых концентраций наноструктур [6].

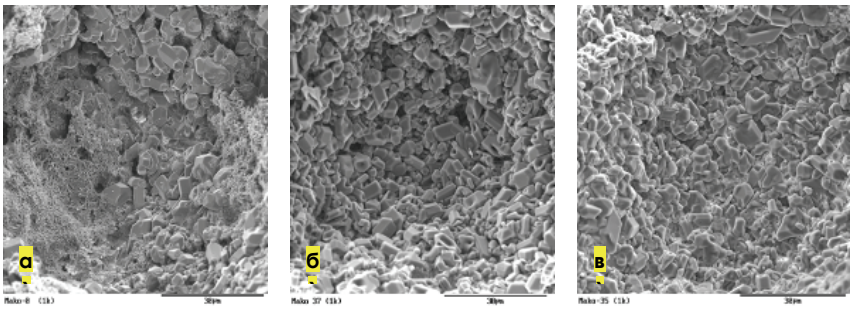
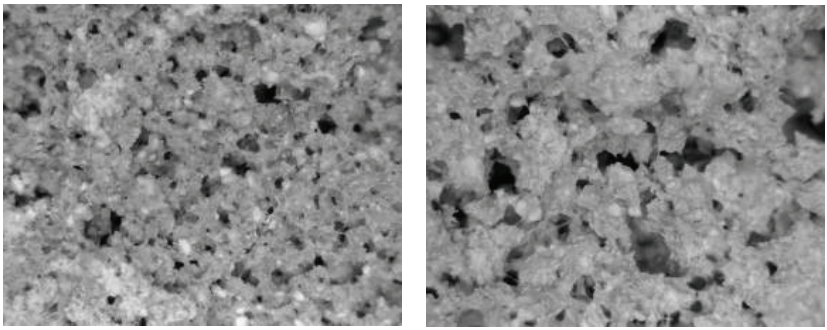


Рис. 3. Микроструктура поверхности стенок пор поризованной фторангидритовой композиции: (а) – контрольного образца без модифицирующих наноситем; (б) - модифицированного наносистемами, полученными методом стимулированной дегидрополиконденсации и карбонизации, заполненные атомами никеля, (в) – модифицированные нанотрубками, полученными каталитическим пиролизом (увеличение х1000) [6]

Как видно из рис. 3, структура газоангидрита становится плотнее, и снижается показатель перколяции стенок пор. Наличие углеродных наносистем во фторангидритовой матрице упорядочивает и стабилизирует структуру композиции (рис. 3б). Распределяясь в объеме поризованной фторангидритовой матрицы, углеродные наночастицы приводят к уменьшению перфорированности стенок пор, обеспечивая ее сплошность и непрерывность (рис. 3б, в).

При изготовлении пенобетона на основе фторангидрита ставилась задача получения теплоизоляционного с плотностью до 400 кг/м^3 и теплоизоляционно-конструкционного с плотностью до 600 кг/м^3 пенобетона. Пенобетон со средней плотностью 400 кг/м^3 имел прочность на сжатие 0,9 МПа и на изгиб 0,6 МПа, прочность теплоизоляционно-конструкционного пенобетона со средней плотностью 600 кг/м^3 на сжатие составил 3,3 МПа, на изгиб 2,2 МПа. Микроструктура пенобетона

характеризуется наличием крупных сообщающихся пор однородной структуры с размером до 0,6 мм при плотности 600 кг/м^3 (рис, 4а) и до 1,2 мм при плотности 400 кг/м^3 (рис. 4б). Полученные результаты сопоставимы с ранее проведенными исследованиями, представленными авторами в работе [8].



а) **б)**

Рис. 4. Микроструктура пенобетона на основе фторангидрита при 50-кратном увеличении: (а) – при плотности 600 кг/м^3, (б) – при плотности 400 кг/м^3

Таким образом, доказана возможность получения ячеистых бетонов на основе фторангидрита, поризуемых с использованием газо- и пенообразователей. Получаемый материал может быть использован для теплоизоляции строительных конструкций или, при повышении средней плотности, для изготовления конструкционно-теплоизоляционных изделий. Отмечено, что введение модифицирующих углеродных наносистем позволяет улучшить структуру поризованного материала, повысить однородность пор и увеличить прочность за счет упрочнения стенок пор.

Литература

1. Второв Б., Фишер Х.-Б. Влияние активизаторов твердения на свойства ангидритовых вяжущих // Материалы Второго международного научно-технического семинара: Нетрадиционные технологии в строительстве, Томск, ТАСУ, 2001 г. - С. 371-376.

2. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент.- М.: Промстройиздат, 1954. – 93 с.

3. Селезнев Г.Я. Возможность использования гипсосодержащего отхода производства в получении ячеистого бетона. Пермь, ППИ, 1987. – С. 119-120.

окончанию сушки, т.е. через 24 ч процесс структурообразования должен достигнуть степени завершенности $\eta = 1$ (точка С, рисунок 1). Соединив точки Ф и С прямой, получаем график, отражающий стационарный процесс структурообразования. На полученную прямую, исходя из схемы структурных состояний системы «глина – вода»[3,6] , наносим точки, соответствующие тем значениям ψ и η, при которых происходят структурные превращения гипсового камня при его обезвоживании.

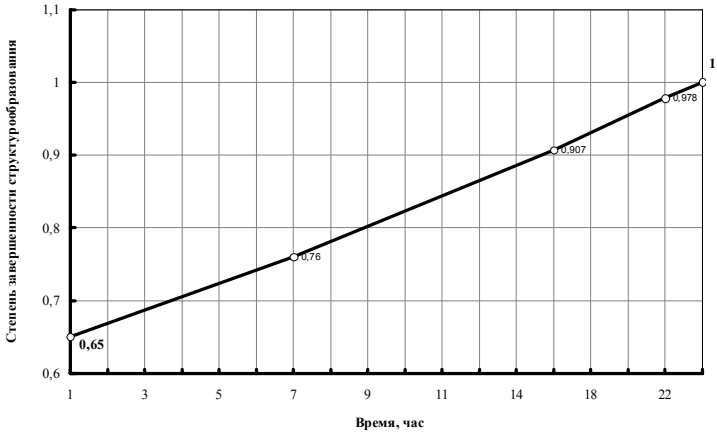


Рис. 1. Продолжительность сушки гипсовых изделий по стационарному режиму

Температурный режим нагрева изделий должен быть выбран с учетом особенностей структурного состояния, структурно-механических характеристик, усадочных явлений и быть различным для разных структурных состояний гипсового камня. Согласно [8,9], для материалов с псевдоконднсационной структурой скорость их нагрева не должна превышать 3 град/ч, следовательно, в момент времени, соответствующий точке В, температура гипсового изделия должна быть 40°С (рисунок 2).

Изучение структурно-механических характеристик гипсовых материалов в процессе сушки показало [10], что в интервале ψ = 1,03…1,005 наблюдается их интенсивная усадка. Следовательно, в этом структурном диапазоне целесообразна изотермическая выдержка. После точки В усадочные явления затухают и прекращаются в точке С$^{'}$, поэтому в данном интервале можно осуществлять подъем температуры со скоростью не более 5 град/ч до температуры 60°С. При этой температуре изделия выдерживают до достижения конечного влагосодержания.

Исходя из значений степени завершенности структурообразования, соответствующих структурным превращениям гипсового камня в процессе сушки, рассчитано его влагосодержание (рисунок 3). Из данных рисунка 3

следует, что условие стационарности процесса структурообразования в процессе сушки гипсового камня выполняется при его обезвоживании с увеличивающейся скоростью.

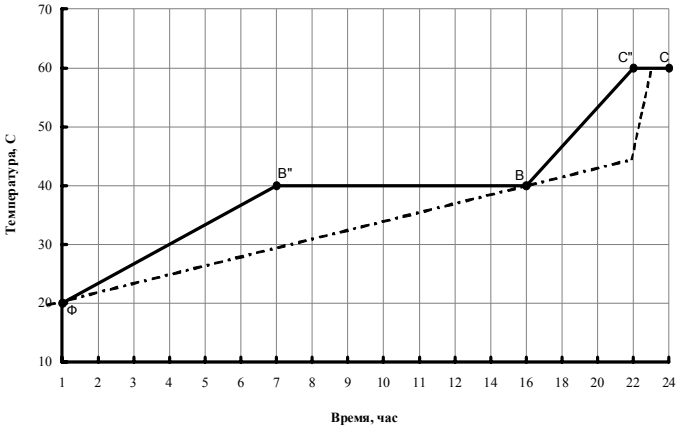


Рис. 2. Температурные параметры процесса сушки гипсовых изделий

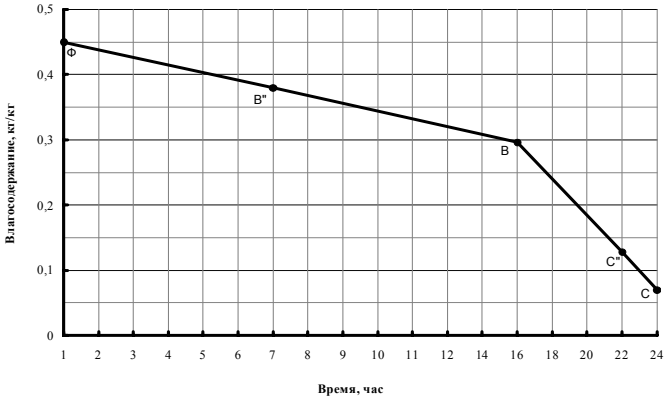


Рис. 3. Изменение влагосодержания гипсовых изделий в процессе сушки

На рисунке 2 показаны различные расчетные режимы сушки гипсовых изделий, обеспечивающие соблюдение условия стационарности процесса структурообразования и достижение необходимого конечного влагосодержания изделий. При этом режим, показанный сплошной линией, является предельным. После достижения заданного влагосодержания

гипсовых изделий процесс активной сушки прекращается и начинается охлаждений изделий.

При эксплуатации гипсовых изделий энергия связи влага с материалом должна быть не менее $1{,}16*10^3$ Дж/моль, что при температуре 293К соответствует переходу в типичное капиллярно-пористое состояние [3]. Этому значению энергии связи соответствует общее относительное давление равновесного водяного пара $\psi = 0{,}6$. Именно до этого значения должны быть высушены все гипсовые изделия, т.к. при таких условиях можно избежать явлений ползучести гипсовых изделий. Так как в гипсовых системах с пластификаторами достигаются к моменту сушки меньшие значения потенциала оводнения, то это позволяет использовать более интенсивные режимы сушки. Это обусловлено, тем необходимый диапазон изменения потенциала оводнения в указанных системах можно достичь за более короткий срок. Кроме того, как показано выше, использование пластификаторов позволяет в значительной степени снизить начальное влагосодержание, что также приводит к уменьшению энергозатрат при сушке гипсовых изделий.

Литература

1. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. – М., 1974. – 328 с.
2. Моркуне В.А. и др. Некоторые особенности начального периода гидратации вяжущих веществ // Гидратация и твердение вяжущих. – Уфа, 1978. – С. 119 – 120.
3. Цимерманис Л.Б. Термодинамические и переносные свойства капиллярно-пористых тел. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1971. – 202 с.
4. Цимерманис Л.Б., Гаркави М.С. О термодинамическом анализе роста прочности твердеющего вяжущего // Сборник трудов. – Челябинск, 1977. – 136 с.
5. Цимерманис Л.Б. и др. Термодинамический анализ твердения минерального вяжущего в закрытой системе // VI Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – т.2. – кн.2. – С.25 – 28.
6. Цимерманис Л.Б. Термодинамика влажностного состояния и твердения строительных материалов. – Рига: Зинате, 1985. – С. 247.
7. Шленкина С.С. Совершенствование технологии и повышение качества гипсовых изделий с использованием пластификаторов различной природы. // Дисс. … канд. техн. наук. – Магнитогорск, 2007. – 120 с.
8. Будников П.П. Реакции в смесях твердеющих веществ. – М.: Стройиздат,1971.- 488 с.

9. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.
10. Генкин А.Р. Потенциалометрический метод исследования процессов структурообразования при твердении цементов // Дисс. … канд. техн. наук. – Челябинск, 1977. – 190 с.

ГИПСОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ТЕХНОГЕННОМ СЫРЬЕ ДЛЯ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чернышева Н.В., Нарышкина М. Б.,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

Стратегия развития промышленности строительных материалов РФ на период до 2020 г. направлена на расширение номенклатуры и снижение энергоемкости производства строительных материалов. Этим требованиям в полной мере отвечают гипсовые композиционные материалы. Их применение позволяет не только снизить дефицит стеновых материалов, но во многих случаях заменить энергоёмкие цементные бетоны и значительно сократить сроки возведения зданий (рис. 1).

По составу природный гипс является экологически безопасным веществом, не токсичен, при производстве гипсовых вяжущих не выделяется в окружающую среду CO_2 и другие вредные компоненты [1].

Композиционные гипсовые вяжущие (КГВ) известны как материалы, регулирующие влажность окружающего воздуха и обеспечивающие этим благоприятный для здоровья человека микроклимат в помещении, имеют низкую удельную эффективную активность естественных радионуклидов, что является существенным дополнением к целому ряду других, экологически положительных и защитных качеств [2].

Рис.1. Рациональные области использования гипсосодержащих композитов

воздуха. Это положительно влияет на микроклимат всего помещения и создает комфортные условия для человека. Паропроницаемость и водородный показатель строительного гипса приближается к аналогичным показателям кожного покрова человека.

Следует подчеркнуть, что применение гипсовых материалов позволяет не только снизить дефицит материалов и изделий в жилищном строительстве, но и обеспечить сокращение сроков возведения зданий приблизительно в 2 раза; снизить массу возводимых зданий (по сравнению с кирпичом или бетонными изделиями); сэкономить транспортные расходы от их перевозки.

Одной из актуальных проблем жилищного строительства в Беларуси является снижение массы возводимых зданий. Необходимо отметить, что это актуально и для стран как ближнего, так и дальнего зарубежья. В настоящее время кирпичные здания имеют среднюю массу 2,5 т/м² общей площади, а панельные – 2,0т/м², в то время, как в мировой практике, жилые и общественные здания, как правило, по этому показателю не превышают 1,0т/м². Еще большее значение имеет проблема снижения массы здания в высотном строительстве, так как строящиеся, в настоящее время, здания в два и более раза массивнее зарубежных аналогов. В этой связи необходима замена ряда конструкций, выполненных из бетона, железобетона и кирпича на конструкции из более легких материалов, в частности, гипсовых. При этом в полной мере будут использоваться такие преимущества гипса, как меньший вес, более низкая стоимость по сравнению с цементными и керамическими материалами, экологичность и высокое качество поверхностей гипсовых материалов.

Несмотря на несомненные преимущества, гипсовые материалы имеют ограниченное применение в строительстве, не соответствующее их потенциальным возможностям. Причиной такого положения является как недостаточная осведомленность строителей об опыте производства и применения материалов и изделий на основе гипсовых вяжущих в отечественном и зарубежном строительстве, так и недостаточный ассортимент сухих смесей, выпускаемых белорусскими предприятиями.

Одной из причин для Республики Беларусь может служить дефицит гипсового вяжущего для их производства, что в свою очередь обусловлено отсутствием сырьевой базы – природного гипсового камня. На основе привозного гипсового сырья вяжущее выпускается на двух заводах: ОАО «Белгипс» и ОАО «Забудова». ОАО «Белгипс» выпускает строительный гипс со следующими характеристиками: марка вяжущего Г4, вяжущее имеет нормальные сроки схватывания (начало –6-9 мин., конец – 12-15 мин.), степень помола (остаток на сите 02) 13-16%. ОАО «Забудова» выпускает высокопрочное гипсовое вяжущее со следующими свойствами: марка вяжущего от Г7 до Г16, вяжущее быстро схватывающееся (начало – 2,5-4 мин., конец – 5,5-

7 мин.), степень помола (остаток на сите 02) 0,4-0,8%, цвет вяжущего – белый.

Другой и, может быть, основной причиной, препятствующей более широкому использованию сухих смесей на основе гипсового вяжущего, является отсутствие нормативной базы на основные их компоненты. Это касается и свойств вяжущих (гипсового вяжущего, портландцемента, извести), а также заполнителей - песков. Попробуем их рассмотреть.

Необходимо уточнить область применения гипсового вяжущего и его маркировку. В ГОСТ 125-79 марка вяжущего определяется по результатам испытаний на предел прочности при сжатии и изгибе образцов-балочек в возрасте двух часов. Но ведь для самонивелирующихся стяжек и оснований полов будут использоваться медленно твердеющие вяжущие и данный показатель не будет определять качество вяжущего. То есть таблица по пределам прочностей должна быть значительно расширена: необходимо ввести в нее кроме прочности в возрасте двух часов и физико-механические свойства гипсового вяжущего в сухом состоянии.

Сроки схватывания. В ГОСТ все марки вяжущего разделены на три группы: быстротвердеющие, нормально твердеющие и медленно твердеющие. Возможно, для гипсового вяжущего для сухих смесей следует их конкретизировать.

Тонина помола вяжущего. Этот показатель для производителей сухих смесей очень важен и , в значительной степени, является определяющим при выборе вида гипсового вяжущего. ГОСТ определяет тонину помола по остатку на сите с размером ячеек в свету 0,2 мм. В соответствии с данным нормативным документом гипсовое вяжущее тонкого помола характеризуется остатком на сите не более 2%. Для производителей сухих смесей требуется вяжущее более тонкого помола: полное прохождение через сито 02 и 014 мм. Именно такая тонина помола была бы идеальной для производства шпатлевочных смесей.

ГОСТ не нормирует такой важный показатель для производителей сухих смесей как влажность гипсового вяжущего. Влажность гипсового вяжущего может колебаться в широких пределах (до 5-8%). Использование такого вяжущего может существенно снизить качество сухих смесей.

Может быть, в нормативном документе необходимо установить требования к объемному расширению гипсового вяжущего. В ГОСТ данный показатель нормируется только для формовочного гипса.

Вероятно, необходимо пересмотреть и требования и гарантийным срокам хранения гипсового вяжущего, гармонизировав этот показатель с гарантийными сроками хранения сухих смесей.

Может быть, у производителей сухих смесей есть и другие требования к качественным показателям гипсового вяжущего, которые также необходимо внести в новый нормативный документ. Пока данный документ не будет разработан у производителей сухих смесей всегда будут претензии к производителям вяжущего. Производители же гипсового вяжущего всегда могут ссылаться на то, что эти претензии не обоснованы, поскольку их нет в действующем нормативном документе. Естественно, для разработки нормативного документа необходимо финансирование, как на исследования, так и на разработку нормативного документа.

Необходимо также отметить, что такая же проблема существует и для наполнителей, в частности и песков, используемых для производства сухих смесей. Анализ ТНПА, действующих в странах ЕС и которые планируется ввести на территории Республики Беларусь, показывает, что и они не дадут ответа на большинство вопросов производителей сухих смесей, в частности смесей на основе гипсового вяжущего.

Теперь о проблеме ассортимента сухих смесей на основе гипсового вяжущего. В настоящее время заводы республики выпускают только несколько видов сухих смесей: шпатлевочные смеси для заделки швов при монтаже гипсокартонных листов, смеси для кладки гипсовых пазогребневых плит, некоторые виды декоративных смесей. Анализ рынка сухих смесей на основе гипсового вяжущего, производимых в Европе, показывает, что ассортимент гипсовых сухих смесей значительно шире.

Остановимся на новых совместных разработках Государственного предприятия «Институт НИИСМ» и завода производителя – ОАО «Белгипс».

Разработаны и внедрены в практику сухие смеси с вводом легкого заполнителя -перлита двух видов – декоративно-отделочные и теплоизоляционные композиции.

Перлит применяется в строительстве уже более полувека, но до сих пор, к сожалению, большая часть строителей все еще весьма слабо представляет себе его возможности и преимущества. В нашей республике незаслуженно мало применяется вспученный перлит в штукатурках. Особенно перспективно применение теплых перлитовых штукатурок в сельском и индивидуальном строительстве. Слой такой штукатурки толщиной 3 см по своим теплоизоляционным свойствам равноценен 15 см кирпичной кладки. Штукатурка наносится по кирпичу, бетону, шлакобетону, металлической сетке, дереву и без каких-либо дополнительных работ может быть окрашена, либо оклеена обоями. Ею могут быть утеплены как отапливаемые, так и не отапливаемые помещения.

Теплоизоляционные композиции, разработанные Государственным предприятием «Институт НИИСМ» выпускаются ОАО «Белгипс» следующих

плотностей: 300; 400; 500; 600; 700; 800 кг/м^3. Свойства теплоизоляционных композиций приведены в таблице .

Наименование показателя	Значения для марок по плотности, кг/м^3					
	300	400	500	600	700	800
Предел прочности при сжатии в сухом состоянии, МПа, не менее	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	1,5
Предел прочности при изгибе в сухом состоянии, МПа, не менее	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
Прочность сцепления с основанием, МПа, не менее	0,05	0,05	0,07	0,07	0,09	0,14
Теплопроводность, Вт/м·^{0}К, не более	0,12	0,14	0,16	0,26	0,26	0,32

Влажность теплоизоляционных композиций не более 0,5 %. Водоудерживающая способность не менее 95 %

Практика работы строителей условиях низких температур вызвала необходимость корректировки составов композиции для монтажа пазогребневых гипсовых перегородочных плит, которые находят все большее применение в массовом строительстве. Необходимо разработать составы монтажного клея, позволяющие работать при отрицательных температурах: от 0 до – 5^{0}С и от -5 до – 10^{0}С.

С нашей точки зрения перспективным направлением для расширения номенклатуры сухих смесей на основе гипсового вяжущего является создание и внедрение составов для самонивелирующих стяжек для полов.

В основном для работ внутри здания до недавнего времени использовались традиционные цементно-песчаные и цементно-известково-песчаные составы. Применение вышеуказанных материалов снаружи зданий обусловлено их физико-механическими и эксплуатационными свойствами (высокой прочность, водостойкостью, атмосферо- и морозостойкостью). Для внутренней отделки помещений данные показатели не имеют практического значения. Следует отметить, что в силу высокой плотности и низкой пористости цементно-песчаные материалы, в отличие от гипсовых, не способствуют созданию в помещении нормального влажностного режима. В отличие от цементных составов, гипсовые способных как поглощать влагу, так и выделять ее, сохраняя постоянную влажность в помещении. Кроме того, удельный расход гипсовой смеси в два раза меньше, чем цементно-песчаной.

Одной из основных проблем при использовании сухих смесей на основе гипсовых вяжущих является их низкая водостойкость. Для повышения водостойкости гипсовых составов необходимо снизить растворимость двуводного гипса и пористость материала. Применение гипсового вяжущего более

тонкого помола и правильно подобранный гранулометрический состав заполнителей и наполнителей способствует снижению пористости затвердевшего раствора. Более плотная структура материала достигается также при использовании суперпластификаторов и пеногасителей, а использование гидрофобизирующих добавок и редиспергируемых полимерных порошков препятствует проникновению воды через поры, что позволяет использовать их для самонивелирующих стяжек для полов.

Еще одним направлением для расширения номенклатуры сухих смесей на основе гипсового вяжущего может быть создание фуг, которые могут эксплуатироваться в условиях повышенной влажности – влагостойких или гидрофобных.

Перспективным направлением использования гипсового вяжущего могут стать отделочные материалы для наружной отделки зданий на основе полимергипса.

Таким образом, возможности использования гипсового вяжущего как сырьевого материала для производства сухих смесей в Республике Беларусь далеко не исчерпаны. Исследования по расширению номенклатуры сухих смесей на основе гипсового вяжущего в настоящее время проводятся Государственным предприятием «Институт НИИСМ».

ПРИМЕНЕНИЕ НЕТРАДИЦИОННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Т.З. Лыгина, В.П. Лузин
ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г. Казань

Аннотация

Проведены исследования по выявлению новых видов естественных наполнителей, пригодных для производства гипсовых изделий различного назначения. Установлено, что в качестве наполнителей могут быть природные минеральные образования (мергель, маложелезистый асбест, необогащенный вулканический пепел), отходы добычи неслюдяного производства (мелкоразмерный вермикулит) и блочного туфового камня, отходы обогащения слюдосодержащих каолинов (зернистый кварц), рудных песков (кварц-полевошпатовый песок) и железных руд. Эти наполнители могут быть альтернативыми традиционным наполнителям (древесные опилки, древесная шерсть, стружки, камыш, шлаки, шлаковая пемза, керамзит, перлит, хризотил-асбест, стеклянные волокна, отходы из натурального шелка и хлопка и др.), которые применяются в производстве гипсовых изделий.

Ассортимент и объем гипсовой строительной продукции, производимой в настоящее время в России, не полностью удовлетворяет потребностям строительной индустрии. Поэтому значительная часть изделий из гипса завозится в Россию из более чем 16 стран, в том числе из Германии, Астралии, Италии, Китая, Канады и др. Такая обстановка вызвана не только применением устаревших технологий переработки минерального сырья, но и необеспеченностью строительной отрасли качественным сырьем. Однако, по нашему мнению, в этой области возможности не все еще исчерпаны и при рациональном использовании имеющейся минерально-сырьевой базы на основе передовых технологий можно получить конкурентноспособную гипсовую продукцию, не уступающую зарубежным аналогам. При этом следует учесть, что в мировой практике особенно широко используются и ценятся натуральные гипсовые вяжущие материалы и натуральные наполнители в производстве гипсовых изделий.

В этом направлении в ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» были проведены исследования по изысканию новых (нетрадиционных для отрасли) видов минерального сырья, которые можно было бы эффективно использовать в качестве эффективного наполнителя при производстве гипсовых изделий различного назначения.

При испытаниях в качестве вяжущего вещества был использован строительный гипс марки Г-4. Изготовление образцов гипсовых изделий осуществлялось с применением природных минеральных наполнителей и минеральных наполнителей, получаемых из отходов горно-обогатительного производства. Природные минеральные наполнители были представлены: кремнеземистым мергелем, раздробленным до класса крупности меньше 5,0 мм; маложелезистым асбестом; необогащенным вулканическим пеплом в виде зернистой массы с размером зерен –1,0+0,0 мм. Минеральными наполнителями из отходов горно-обогатительного производства являлись: мелкозернистый вспученный вермикулит из отходов класса –0,63+0,0 мм неслюдяного производства; отходы добычи туфов, раздробленные до класса крупности меньше 1,0 мм; отходы обогащения слюдяных каолинов, представленные зернистым кварцем класса –0,63+0,05 мм; кварц-полевошпатовый песок с размером зерен –0,63+0,0 мм, являющийся отходом обогащения рудных песков; полиминеральные отходы обогащения магнетитовых и руд мартит-магнетитовых руд в виде зернистой массы с размером частиц меньше 0,1 мм и представленные в основном хлоритом, пироксеном и магнетитом.

Гипсовые строительные изделия и материалы с применением природных минеральных наполнителей

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и кремнеземистого мергеля имеют плотность 920-1060 кг/м^3, прочность при сжатии 5,1-11,25 МПа, что позволяет использовать их как звуко- и теплоизоляционный материал. Листовые гипсомергельные изделия могут быть применены в качестве сухой штукатурки. Плотность данных изделий в 1,2-1,4 меньше, чем плотность изделий, изготовленных из одного гипса (1300 кг/м^3) [1].

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего, кремнеземистого мергеля и маложелезистого асбеста имеют плотность 920-1060 кг/м^3, прочность при изгибе 6,0-6,28 МПа, при сжатии 5,0-5,81 МПа, теплопроводность 0,240-0,331 Вт/(м*К). Измерение теплопроводности производили с применением прибора ИТП-МГ4 «100». Строительные изделия с такими физическими свойствами могут быть использованы в качестве теплоизоляционных и строительных материалов [2].

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и необогащенного вулканического пепла. Для технологических испытаний исходный пепел предварительно подвергали дроблению до крупности частиц –1,0+0,0 мм. Образцы гипсопепловых изделий, изготовленные способом формования и твердеющие в естественных условиях, имеют плотность 1270-1420 кг/м^3, прочность при изгибе 5,34-6,6 МПа, при

сжатии 11,9-13,9 МПа, теплопроводность 0,289-0,438 Вт/(м*К). По техническим характеристикам изделия отвечают требованиям на гипсовые плиты, предназначенные для устройства перегородок в зданиях различного назначения с сухими и нормальными режимами помещений. Кроме того, по средней плотности и теплопроводности изделия удовлетворяют требованиям на камни эффективные (плотностью до 1400 кг/м^3) и камни условно-эффективные (плотностью 1401-1650 кг/м^3), которые применяются в основном при малоэтажном строительстве жилых, общественных, промышленных и сельскохозяйственных зданий [3].

Гипсовые строительные изделия и материалы с применением минеральных наполнителей из отходов горно-обогатительного производства

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и вспученного мелкозернистого вермикулита имеют плотность 480-580 кг/м^3, прочность при сжатии 0,85-3,3 МПа, теплопроводность 0,121-0,160 Вт/м*К. Строительные изделия могут применяться для тепловой изоляции строительных конструкций и оборудования [4]. Гипсовермикулитовая штукатурка в 2-4 раза легче обычной, имеет высокие звукоизоляционные, огнезащитные и декоративные свойства, обладает повышенной воздухопроницаемостью и не токсична при нагреве. Слоем в 19-25 см она обеспечивает огнестойкость стальных ферм и балок в течение 3-4 часов и лучше переносит так называемый «тепловой удар», чем моногипсовая. Так, если при резкой смене температур, например с 20 до 1000 °С, в моногипсовых изделиях образуется сеть открытых трещин, то в гипсовермикулитовых изделиях при таких же условиях отмечается появление более редкой сети закрытых трещин. При постепенном нагреве с 20 до 1000 °С у гипсовермикулитовых изделий трещин не возникает. Учитывая сказанное выше, можно сделать вывод, что гипсовермикулитовые изделия в виде сухой штукатурки являются более эффективными по сравнению с моногипсовыми немецкими изделиями, широко используемыми при евроремонте жилых и производственных помещений, а также с изделиями из пластика, деформация которых происходит при довольно невысокой температуре (около 200 ºС). По плотности теплоизоляционные гипсовермикулитовые изделия являются альтернативными изделиям фирмы «ЮНИКОН» (плотность 250-350 кг/м^3); трехслойным панелям с пенополистирольным утеплителем и конструкционными слоями из легкого и тяжелого бетонов (со средней плотностью 400-500 кг/м^3); керамзитополистиролбетонным блокам (плотность 700 кг/м^3) и т.д. [5].

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и туфовых отходов, изготовленные способом формования и твердеющие в

естественных условиях, имеют плотность 1360-1460 кг/м^3, прочность при изгибе 4,97-7,96 МПа, при сжатии 13,0-13,8 МПа, теплопроводность 0,292 Вт/м*К. По величине средней плотности полученные изделия удовлетворяют требованиям на камни эффективные и камни условно-эффективные [6].

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и зернистого кварца класса –0,63+0,05 мм имеют плотность 1630-1690 кг/м^3, прочность при изгибе 2,81-2,85 МПа, при сжатии 5,72-5,93 МПа, водопоглощение 17-19 %. По технической характеристики они отвечают требованием на типоразмеры камней СКГ-1 и СКГ-2 как по прочности на сжатие, так и по плотности.

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и кварцево-полевошпатового песка класса –0,63+0,0 мм имеют плотность 1660 кг/м^3, прочность при изгибе 3,2-3,5 МПа, при сжатии 7,8-8,3 МПа, водопоглощение 11,7 %. Они отвечают требованием на типоразмеры камней СКГ-1 и СКГ-2 как по прочности на сжатие, так и по плотности. Такие строительные изделия по плотности относятся к тяжелым (плотность больше 1660 кг/м^3).

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и отходов обогащения магнетитовых руд имеют среднюю плотность 1380 кг/м^3, прочность при сжатии 5,56 МПа, при изгибе 2,37 МПа, водопоглощение 21,8 %. По прочности на сжатие полученные изделия относятся к растворам марки М50, по средней плотности – к легким растворам, по назначению – к кладочным, штукатурным и облицовочным растворам. Одновременно, полученные затвердевшие изделия отвечают требованиям на полнотелые эффективные камни М50, применяемые в основном при малоэтажном строительстве.

Образцы строительных изделий на основе гипсового вяжущего и отходов обогащения мартит-магнетитовых руд имеют среднюю плотность 1500 кг/м^3, прочность при сжатии 5,82 МПа, при изгибе 2,69 МПа, водопоглощение 19,5 %. По прочности на сжатие полученные изделия относятся к растворам марки М50, по средней плотности – к тяжелым растворам (1500 и больше кг/м^3), по назначению – к кладочным, штукатурным и облицовочным растворам. Одновременно, полученные затвердевшие изделия отвечают требованиям на полнотелые условно-эффективные камни М50, применяемые в основном при малоэтажном строительстве.

Как известно, по теплозащитным, звукоизолирующим свойствам и огнестойкости гипсовые материалы превосходят материалы на основе цемента, а по декоративным, комфортным и экологическим показателям они не имеют себе равных в строительстве. Гипсовые материалы создают благоприятный микроклимат в помещениях за счет повышенной воздухопроницаемости, способности поглощать избыточную влагу и

постепенно отдавать ее, когда в помещении сухо; характеризуются хорошей гвоздимостью, огнестойкостью. Все это повышает комфортные и экономические показатели, а также сокращает материалоемкость строительства. Кроме того, при нагреве они не выделяют токсические продукты горения, что является особенно важным в случае пожаров. По этой причине (от токсических продуктов горения) в России число погибших при пожарах составляет больше 65 %. Следовательно, исследования по возможной замене горючих наполнителей, снижающих огне- и термостойкость гипсовых изделий, а также их экологичность, на негорючие (минеральные) наполнители являются вполне своевременными.

Разработанные по новым технологиям рассмотренные выше гипсовые изделия и материалы разнообразного строительного назначения по техническим показателям и эксплуатационным свойствам полностью отвечают современным требованиям на гипсовую продукцию. При этом по качеству и применимости они не уступают зарубежным образцам. Выпуск их не требует разработки нового технологического оборудования и может быть налажен на действующих гипсовых заводах без больших финансовых затрат. Эти изделия в перспективе будут не только востребованы в России, но и служить предметом экспорта.

Таким образом, результаты исследований позволяют судить о мергеле, маложелезистом асбесте, мелкоразмерном вермикулите, пирокластическом материале на примере вулканического пепла и отходов добычи туфов, зернистом кварце, кварц-полевошпатовых песков и отходах обогащения железных руд как о новых нетрадиционных минеральных наполнителях, пригодных для производства с применением инновационных технологий гипсовых изделий различного строительного назначения. При этом данные наполнители могут быть альтернативыми традиционным наполнителям (древесные опилки, древесная шерсть, стружки, камыш, шлаки, шлаковая пемза, керамзит, перлит, хризотил-асбест, стеклянные волокна, отходы из натурального шелка и хлопка и др.), которые применяются в производстве гипсовых изделий. Это особенно важно при реализации целевой программы «Дешевое и комфортное жилье – гражданам России», которой предусматривается повышение комфортности жилья, увеличение темпов и объемов строительства с применением новых энерго- и ресурсосберегающих материалов и производства ресурсов на их основе.

Внедрение рекомендуемых технологий выпуска гипсовых изделий обеспечит повышение их технических свойств, расширение ассортимента и удовлетворение постоянно растущих требований к качеству выпускаемой продукции, комплексности использования сырья, создание новых технологических процессов, обеспечивающих вовлечение в переработку минерального сырья новых слабо изученных природных объектов, снижение загрязнения окружающей среды.

Литература

1. Патент 2212385 (Россия). Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий / Лузин В.П., Лузина Л.П. – Заявл. 25.03.2002; опубл. 20.09.2003. Бюл. № 26.

2. Патент 2330824 (Россия). Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий / Лузин В.П., Лузина Л.П. – Заявл. 07.12.2006; опубл. 10.08.2008. Бюл. № 22.

3. Лузин В.П., Антонов В.А., Лузина Л.П. и др. Эффективные строительные материалы с применением вулканического пепла // Строительные материалы. – 2009. – № 12. – С. 18-19.

4. Патент 2230715 (Россия). Сырьевая смесь для получения гипсовермикулитовых теплоизоляционных изделий / Лузин В.П., Лузина Л.П. – Заявл. 01.07.2002; опубл. 20.06.2004. Бюл. № 17.

5. Садыков Р.К., Лузин В.П. Нерудные полезные ископаемые: возможности использования // Ресурсоэффективность в Республике Татарстан. 2005. № 2. С. 12-16.

6. Антонов В.А., Лузин В.П., Беляев Е.В. Вулканогенные породы Северного Кавказа как сырье для производства легких строительных материалов // Разведка и охрана недр. – 2010. - № 1. – С. 40-50.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГИПСОВЫЕ ШТУКАТУРНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ НАРУЖНОЙ ОТДЕЛКИ

Заикина А.С, Коровяков В.Ф. (ГУП "НИИМосстрой")

В последние годы зарубежные и многие отечественные фирмы стали широко выпускать и применять ***гипсовые сухие строительные смеси*** для оштукатуривания стен и потолков. Обычно эти смеси содержат гипсовые вяжущие β- и α- модификаций, ангидрит или их смеси, добавки, замедляющие схватывание, ускорители твердения, водопонижающие, а также полимерные добавки, увеличивающие прочность сцепления штукатурного слоя с поверхностью и водостойкость. В гипсовые смеси вводят некоторое количество фракционированного песка, вспученный перлитовый песок, тонкодисперсные наполнители.

В настоящее время гипсовые сухие смеси (ГСС) выпускаются для внутренней отделки зданий и сооружений с сухим и нормальным режимами помещений.

Наибольшее распространение в практике строительства получили штукатурные и шпаклевочные смеси, эффективность которых обязана ряду уникальных свойств гипсовых вяжущих. К ним относятся:

- возможность регулирования сроков схватывания в широких диапазонах;
- достаточная прочность и твердость и затвердевшего материала и быстрота их достижения;
- сравнительно низкая теплопроводность и хорошая звукоизолирующая способность;
- необходимая паропроницаемость;
- высокая огнестойкость;
- экологическая чистота.

Кроме того, как показывают исследования фирмы "КНАУФ", применение гипсовых сухих смесей более эффективно, чем известково-цементных, поскольку, благодаря меньшей плотности гипсового раствора, из одной тонны гипсовой сухой смеси получают в 2 раза большую площадь оштукатуренной поверхности.

Растворы из ГСС должны соответствовать техническим требованиям, предъявляемым нормативными документами, в частности ГОСТ 31377-2008, ГОСТ 31387-2008, ГОСТ 31386-2008. Они должны иметь высокую адгезию к основанию, легко наноситься ручным или механизированным способом и заглаживаться. Гипсовый раствор должен быть совместим с обрабатываемым материалом, а получаемая поверхность – с другими видами отделки (покраской, оклейкой и т.п.).

Благодаря изначально белому или с оттенками цвету гипсового вяжущего упрощается финишная отделка поверхностей, обработанных гипсовыми растворами.

Очень перспективно изготовление готовых сухих гипсосодержащих смесей, которые могли бы применяться при изготовлении не только растворных штукатурных и шпаклевочных смесей для внутренней отделки в помещениях с сухим и нормальным температурно-влажностным режимом, но и в помещениях с высокой влажностью, а также для наружной отделки.

Но этому препятствуют такие отрицательные свойства гипсовых вяжущих и материалов из них, как их низкая водостойкость. Кроме того, гипсовым растворам присуща малая морозостойкость.

На кафедре технологии вяжущих веществ и бетонов МГСУ и в ГУП «НИИМосстрой» выполнены исследования и разработаны составы и технология композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) /1/, а также модифицированных гипсовых штукатурных растворов, которые предназначены для оштукатуривания наружных стен зданий из бетона, в том числе ячеистого, из кирпича, гипсовых блоков, дерева.

Технология их производства основана на достижениях в области механо-химической активации материалов, позволяющей получать качественно новый уровень свойств материалов, ранее не достигаемый.

Новые растворы представляют собой гомогенную смесь любого гипсового вяжущего с фракционированным песком, органоминеральным модификатором специального состава и ряда добавок. Органоминеральный модификатор (ОММ) получают механохимической активацией (МХА) смеси из портландцемента, кремнеземистого компонента, супер(гипер)пластификатора, замедлителя схватывания, водоудерживающей добавки. МХА содействует повышению скорости и степени гидратации портландцемента и увеличению активности кремнеземистых компонентов, повышению реакционной способности трехкальциевого алюмината и других минералов, что способствует образованию эттрингита в начальный период твердения. В дальнейшем исчезают условия образования эттрингита ввиду израсходования алюминатных составляющих клинкера и резкого понижения концентрации гидроксида кальция за счет его связывания активированным кремнеземом. Это способствует образованию нового типа структуры, обеспечивающей высокие показатели свойств разработанных растворов.

Для получения модифицированного гипсового раствора использовали следующие материалы:

- гипсовое вяжущее марок Г-7 и Г-5;
- портландцемент М400 Д0;
- микрокремнезем;
- кварцевый песок;

- суперпластификатор С-3
- гиперпластификатор на основе поликарбоксилатов;
- лигносульфонат технический;
- замедлитель схватывания – винная кислота;

На первом этапе исследований подбирали состав ОММ, который бы обеспечил требуемые характеристики раствору. Для проверки эффективности модификации готовили ОММ разных составов и смешивали с гипсовым вяжущим. Полученное вяжущее, названное модифицированным гипсовым вяжущим (МГВ), испытывали в соответствии с методами испытаний водостойких гипсовых вяжущих по ТУ 21-0284757-1-90 *Вяжущие гипсовые водостойкие.* Некоторые результаты испытаний модифицированного вяжущего приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты испытаний ОММ в модифицированном гипсовом вяжущем

Шифр состава	Содержание п/цемента в ОММ, % массы ОММ	Количество ОММ в модифицированном вяжущем, % массы вяжущего	Предел прочности при сжатии в 28 суточном возрасте хранения во влажных условиях, МПа*	Коэффициент размягчения в 28 суточном возрасте
ОММ на основе МК и молотого песка				
1	50	10	14,5/16,5	0,57/0,58
2	50	20	16,6/17,8	0,63/0,62
3	50	30	17,3/18,7	0,65/0,65
4	60	10	16,4/17,8	0,63/0,64
5	60	20	16,8/18,5	0,74/0,73
6	60	30	17,7/19,5	0,76/0,78
7	70	10	16,5/18,7	0,64/0,65
8	70	20	17,2/19,8	0,77/0,76
9	70	30	18,9/21,2	0,83/0,85

Примечания: * Над чертой – значения для МГВ на основе ГВ марки Г-5, под чертой – на основе ГВ марки Г-7

Исследования показали, что водостойкость МГВ зависит в основном от содержания портландцемента в ОММ и его расхода в МГВ.

Для получения штукатурных растворов приняты составы 8 и 9.

Растворы готовили путем смешивания гипсового вяжущего, кварцевого песка определенного зернового состава и ОММ. Смешивание вначале осуществлялось в сухом виде, а затем затворяли необходимым количеством воды для получения заданной подвижности.

Испытания полученных растворных смесей проводили в соответствии с требованиями ГОСТ на методы испытаний цементных растворов.

В таблице 2 приведены некоторые результаты испытаний гипсовых растворов, модифицированных ОММ.

Таблица 2

Составы и свойства модифицированных гипсовых растворов (МГР)

Номер состава	Состав раствора (ГВ:песок:ОММ)	Водоудерживающая способность,%	Прочность при изгибе/сжатии, МПа в возрасте 28 сут	Морозостойкость, циклы	Прочность сцепления с основанием, МПа
1	1:1,5:0,2	0,97	4,5/17	125	0,6 – 0,8
2	1:1,5:0,3	0,98	4,8/21	140	0,65 – 0,87
3	1:0,5:0,2	0,96	4.3/20	110	0,66 -0,90
4	1:0,5:0,3	0,96	5,3/25	130	0,68 -0,95
5	1:1:0,2	0,98	4,9/19	145	0,66 -0,90
6	1:1:0,3	0,97	4,9/23	155	0,66 – 0,97

Как видно из приведенных данных растворы, модифицированные ОММ, имеют высокие показатели по прочности и морозостойкости. Водопоглощение МГР находится в пределах 7 – 11 % по массе в зависимости от состава и расхода ОММ.

Свойства модифицированного гипсового раствора определяются теми же факторами, что и растворов на портландцементе. Однако у него есть свои особенности, обусловленные свойствами модифицированного вяжущего и структурой затвердевшего камня и раствора. Прочность растворов зависит от состава и, в частности, от В/Вяж отношения и соотношения песок : вяжущее. При В/Вяж, равном нормальной густоте теста из МГВ, прочность раствора близка к линейной. При более высоком значении В/Вяж отношения зависимость прочности от соотношения П : Вяж приобрела степенной характер.

Исследование структуры камня из затвердевшего вяжущего и раствора показали, что каркас первоначальной структуры образуют кристаллы дигидрата сульфата кальция, образующиеся сразу после затворения водой вяжущего, и эттрингит, который также образуется на ранней стадии твердения, что подтверждается данными РФА и ДТА, при длительном твердении в разной степени, в зависимости от состава, защищаются стабильными новообразованиями, полученными в результате гидратации активированного портландцемента и реакций между продуктами его гидратации и тонкодисперсным кремнеземом. Одновременно, со снижением концентрации гидроксида кальция, постепенно исчезают условия образования высокоосновных гидроалюминатов кальция и эттрингита. На микрофотографиях структуры затвердевшенго камня видно, что полости между кристалла-

ми дигидрата сульфата кальция постепенно по мере гидратации клинкерной составляющей заполняются мельчайшими частицами новообразований и ультрадисперсными частицами, входящими в состав ОММ. Это способствует увеличению контактов между кристаллами и повышению плотности. Плотность упаковки новообразований обеспечивается степенью гидратации портландцемента и их высокой дисперсностью, низким водосодержанием за счет пластификатора, адсорбированного на поверхности активированных частиц, коллоидно-химическими явлениями, обеспечивающими максимум контактов кристаллов дигидрата сульфата кальция, достигаемых правильным выбором компонентов. Все это способствует повышению прочности и долговечности затвердевшего вяжущего. Получение такой структуры может достигается оптимальной дисперсностью и активностью компонентов, благодаря их механохимической активации на стадии приготовления композиций. Это обеспечивает долговечность затвердевшего камня и повышает эффективность использования клинкерной составляющей; предопределяет низкую пористость, высокую прочность и водостойкость бетонов и растворов на их основе.

Растворы из модифицированных гипсовых смесей с успехом могут применяться для оштукатуривания наружных стен из гипсовых, ячеистых блоков, из тяжелого и легкого бетонов, из кирпича, дерева. Штукатурка из таких растворов обладает повышенной пожаростойкостью, гигиечностью, экологической чистотой, архитектурной выразительностью. Нанесение штукатурного раствора может быть ручным или механизированным способами.

Как показали исследования для производства модифицированных гипсовых штукатурных смесей можно применять следующие компоненты:

- *гипсовые вяжущие* марок Г-4 – Г-7 по ГОСТ 125;
- песок кварцевый по ГОСТ 2138;
- порошок минеральный для асфальтобетонных смесей по ГОСТ 16557
- песок перлитовый вспученный по ГОСТ 10832 - в составах облегченных и теплоизоляционных штукатурных смесей;
- песок вспученный вермикулитовый;
-

Для направленного регулирования свойств модифицированных гипсовых смесей рекомендуется применять различные добавки, которые вводятся либо в ОММ при его приготовлении, либо при приготовлении сухой смеси или раствора:

- водоудерживающие добавки - на основе простых или сложных эфиров целлюлозы;
- воздухововлекающие добавки (анионоактивные ПАВ, сульфонат олефина);

- пластифицирующие добавки (нафталин-формальдегидные, например С-3, меламин-формальдегидные , поликарбоксилатные;
- редисперсионные полимерные порошки различного назначения;
- регуляторы сроков схватывания гипсового вяжущего (лимонная кислота, цитрат натрия, винная кислота, полифосфаты, белковые гидролизаты, смесь лигносульфонатов и др.).

Для растворов на гипсовых вяжущих большое значение имеет правильный выбор добавок, регулирующих сроки схватывания. При этом необходимо учитывать не только характеристики исходного гипсового вяжущего, но и показатели РН среды приготовленного гипсового раствора.

Так, для нейтральной среды гипсового раствора эффективными замедлителями схватывания могут быть лимонная кислота; цитрат натрия; полифосфаты; белковые гидролизаты; клей КМЦ (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы), лигносульфонаты.

Для гипсовых растворов со щелочной средой, каким является МГР эффективными замедлителями схватывания являются винная кислота и ее сочетания с другими веществами. Чтобы достичь требуемого замедления схватывания гипсового раствора целесообразно использовать комплексные добавки. При выборе замедлителей схватывания следует учитывать такой показатель, как интервал между началом и концом схватывания, требования по которому различны в зависимости от области и условий применения раствора.

Модифицированные гипсовые растворы на с успехом могут применяться для отделки фасадов и интерьеров в виде декоративной штукатурки поверхностей, особенно цветные штукатурки, выполняемые из растворов, приготовленных с применением пигментов и наполнителей разной крупности. Отделка цветным раствором позволяет разнообразить цветовое решение фасадов, имитировать более дорогие виды отделки, например облицовку природным камнем.

Эти смеси, кроме ГВ, ОММ включают соответствующий пигмент, кварцевый или мраморный песок. Штукатурки из таких растворов могут имитировать осадочные породы: песчаник, травертин и др.

Применение модифицированных гипсовых штукатурных растворов для наружной отделки – это еще один шаг к повышению производительности труда при производстве отделочных работ, их высокому качеству, повышению эстетических и эксплуатационных характеристик отделки.

Литература

Коровяков В.Ф. Теоретические основы создания композиционных вяжущих. "Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси", № 6, 2009 (Международное аналитическое обозрение)

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ РАЗЖИЖИТЕЛЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПСОКАРТОНА

Маурицио Беллотто, Bozzetto Group

1. Введение

Принцип производства гипсокартона включает в себя подготовку «бутерброда», состоящего из гипсового сердечника, покрытого с обеих сторон картоном. Предшественник гипсокартона был изобретен в 1894 году в США Августином Сакеттом, а в середине XX столетия началось его распространение по всему миру. И хотя принципы, лежащие в основе производства гипсокартона, несложные: обжиг гипсового камня для получения штукатурного гипса - полугидрата - и его последующая гидратация для образования гипса, сам производственный процесс достаточно сложен и требует детальной оптимизации на всех этапах. В данной работе мы коснемся только второго этапа производства - гидратации, а именно, повторного увлажнения полугидрата, расположенного между двумя листами картона, для получения листов гипсокартона.

2. Комплексный состав гипсовой смеси.

Непосредственная причина превращения полугидрата в гипс путем гидратации лежит в различном коэффициенте растворения двух материалов, как показано на рис. 1.

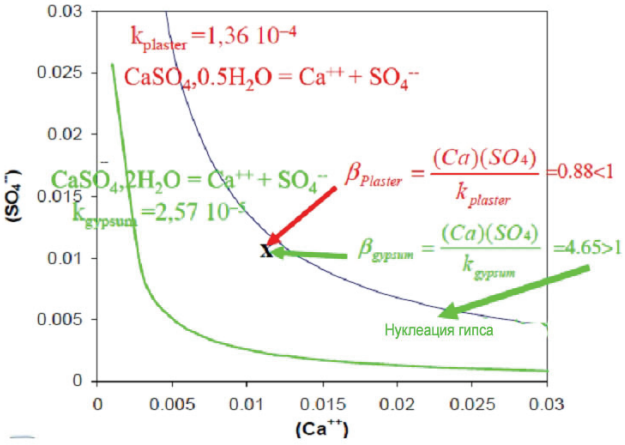


Рис. 1. Термодинамика гидратации полугидрата

При контакте воды со штукатурным гипсом, раствор становится несколько недонасыщенным по отношению к полугидрату и чрезмерно насыщенным по отношению к гипсу, положение точки X зависит от частоты образования зародышей кристаллизации гипса.

Эта простая схема усложняется технологическими требованиями:

- Для ограничения длины производственной линии необходимо быстрое затвердение,
- Необходим хороший контакт картона и сердечника, что требует управляемого расчёта времени для первоначального затвердевания -- не слишком раннего начала работы мешателя, но и не слишком позднего, которое бы помешало нормальному росту кристаллов вдоль транспортера,
- Требуется ограниченный объем добавляемой воды для того, чтобы получить правильную текучесть суспензии,
- Хорошая сопротивляемость кальцинированию помогает предотвращать пересушку в сушильной установке,
- Необходима низкая плотность вещества для того, чтобы уменьшить удельный вес плиты без ухудшения её механических свойств,
- Для изменения устойчивости к атмосферным воздействиям и механических свойств иногда добавляют гидрофобные добавки и/или волокна.

Для того, чтобы выполнить все эти требования, необходимо использовать некоторые химические добавки для управления различными свойствами материала гипсокартона. Основными химическими добавками являются:

- Для управления временем затвердевания: ускоряющие добавки и добавки для замедления процесса схватывания,
- Крахмал для защиты кристаллов гипса от пересыхания и для улучшения соединения картона и сердечника,
- Ортоборная кислота для изменения формы кристаллов на поверхности и кромках с целью увеличения жесткости и уменьшения проседания,
- Кремнийсодержащие или воскосодержащие добавки для придания водостойкости,
- Целлюлозные полимеры или стекловолокна для улучшения механических свойств,
- Порофоры для уменьшения плотности гипсового сердечника,
- Разжижители для уменьшения объема воды, необходимой для достижения желаемой текучести суспензии.

Все эти добавки взаимодействуют друг с другом, и изменение одного из компонентов оказывает большое влияние на параметры обработки,

которые необходимо настроить для того, чтобы получить наибольшую пользу от всех усовершенствований технологического процесса.

3. Оптимизация разжижителей.

Наиболее эффективный разжижитель, которые можно приобрести в настоящее время -- это «Ca-NSF», химическая формула которого представлена на рис. 2.

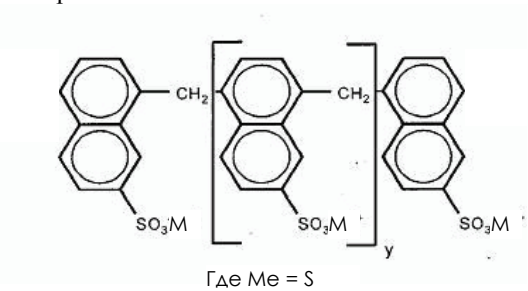


Рис. 2. Структурная формула «Ca-NSF»

Он является более эффективным, чем традиционные разжижители, основанные на лигносульфонате (LNS), и одинаково воздействует на гипс различного происхождения, как природный, так и синтетический. Эффективность диспергирования «Ca-NSF» по сравнению с лигносульфонатом показана на рис. 3.

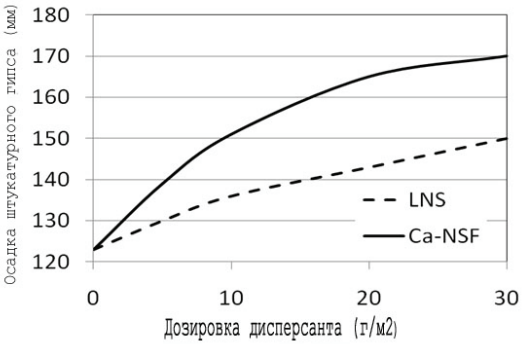


Рис. 3. Потребление гипсового дисперсанта

Кроме уменьшения дозы добавки при равной консистенции, применение «Ca-NSF» имеет несколько преимуществ: оно позволяет получить более низкий коэффициент отношения воды к гипсу, чем при использовании лигносульфоната; оно не дает такое замедление схватывания, какое получается с лигносульфанатом; и оно оказывает

меньшее влияние на форму кристаллов гипса, имея, таким образом, меньшее воздействие на соединение картона с сердечником. Однако для получения пользы от этих преимуществ, в ходе производственного процесса необходимо распознавать и учитывать их действие.

a) Меньшее замедление схватывания.
   Учитывать этот параметр достаточно просто. Необходимо соответствующим образом сократить количество ускоряющей добавки, как сульфата калия, так и измельченного в шаровой мельнице гипса. Доза ускоряющей добавки обычно составляет около 30%, вдобавок к гашению всего объема железного купороса, в результате добавленного с целью увеличения связи картона и гипсового сердечника.
   Более низкое схватывание, получаемое при использовании «Ca-NSF», позволяет увеличить скорость поточной линии производства. Конечно, увеличение скорости производства требует корректировки рабочих параметров сушилки плит.
b) Более низкий коэффициент отношения воды к гипсу.
   Уменьшение отношения воды к гипсу, которое находится в диапазоне от 0,68-0,70 к 0,60-0,63, определяет снижение объемов суспензии, которое должно быть компенсировано увеличением объема пор. Рабочие параметры сушилки плит должны вначале оставаться постоянными, и оптимизироваться позже, когда работа производственной линии станет стабильной. Соединение картона и гипсового сердечника останется хорошим, а со временем улучшится благодаря изменению формы и размеров кристаллов, как это будет описано ниже. В обычных условиях нет необходимости изменять дозировку крахмала для предотвращения пересыхания.
c) Форма и размеры кристаллов.
   Присутствие любого дисперсанта влияет на форму кристаллов и их размеры, как это показано на рис. 4.

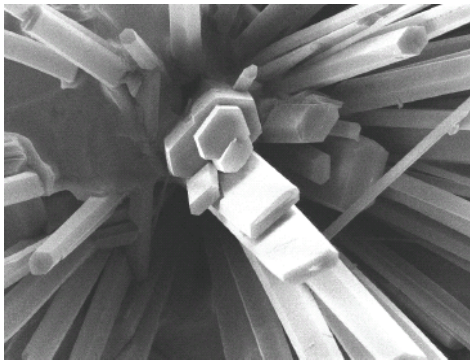


Рис. 4 а.

Кристаллы гипса, выросшие в маточном растворе

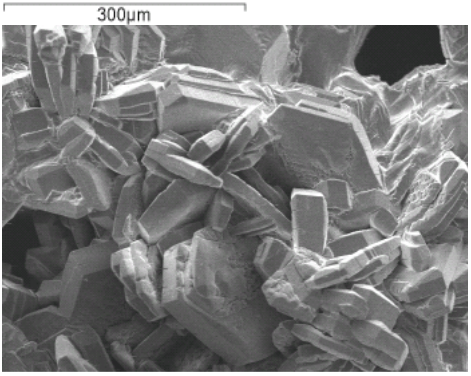


Рис. 4 b.

Кристаллы гипса, выросшие при добавлении лигносульфоната

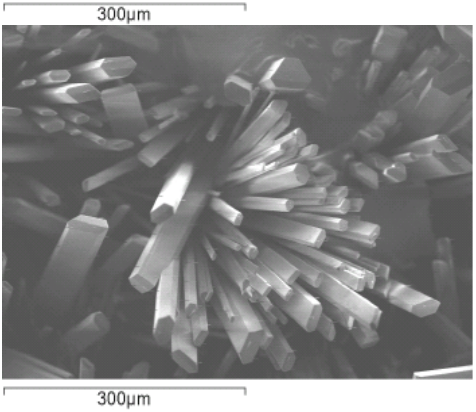


Рис. 4 c.

Кристаллы гипса, выросшие при добавлении «Ca-NSF».

В любом случае, присутствие «Ca-NFS» сохраняет характерную игольчатую форму кристаллов, которая нарушается лингосульфонатом. Это свойство помогает сохранить хорошую связь картона с гипсовым сердечником, поскольку кристаллы игольчатой формы сцепляются с волокнами картона, выступающими из склеивающей прослойки картона, повышая механическую прочность соединения картона и гипсового сердечника.

4. Выбор оптимального продукта.

«Ca-NSF» является полимером, получаемым в результате групповой реакции поликонденсации. Он может быть произведен с различной степенью полимеризации (величина Y в структурной формуле на рис.2), а использование различных полимеров приводит к получению различных свойств. У хорошего диспенсанта должна быть высокая степень полимеризации, обычно около 200. С помощью изменений, вносимых в процесс поликонденсации, возможно получение более высокой молекулярной массы с одновременным сохранением отсутствия

ответвлений в полимерной цепи. Такая продукция демонстрирует лучшую эффективность диспергирования при использовании большей дозы, чего обычно требуется достичь при эксплуатации поточной производственной линии гипсокартона на максимальной скорости. Сравнение двух видов «Ca-NSF» дано на рис. 5.

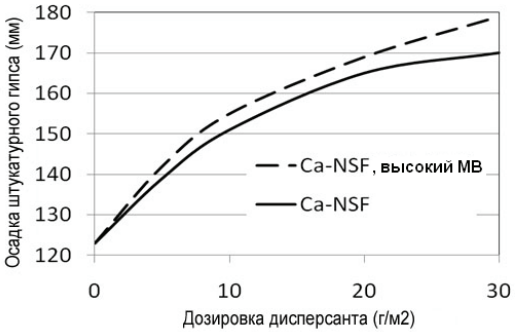


Рис. 5. Потребление гипсового дисперсанта

Таким образом, «Ca-NSF» является общим названием серии продуктов, которые можно выбрать в соответствии со специфическими требованиями конкретного производства.

Очень важным дополнением является возможность производства продукции, которая не содержит непрореагировавшего формальдегида. Наличие свободного формальдегида в полимерном растворе обычно находится на очень низком уровне, менее 300 промилле, однако на производственных линиях, на которых очень ограничена, либо отсутствует кратность воздухообмена, уровень формальдегида в рабочей окружающей среде может вырасти до величины, которая будет причинять неудобства. Для того чтобы справиться с этой ситуацией, существует возможность производить продукцию, которая не содержит свободный формальдегид в объеме, который можно выявить. Плиты, произведенные с такой добавкой, не будут содержать какого-либо вида формальдегида и представлять какую-либо опасность для окружающей среды в помещениях.

5. Выбор порофоры.

Порофора занимает одну из важных ролей в производстве гипсокартона, и её выбор должен соответствовать используемому дисперсанту. Эти два вещества должны сочетаться друг с другом и обеспечивать правильное количество и распределение воздуха в продукте. Воздух добавляется для того, чтобы уменьшить количество гипса, необходимое для заполнения пространства между листами картона, как показано на рис. 6.

Рис. 6. Передняя сторона линии по производству гипсокартона

Это уменьшает вес законченной плиты, что делает её удобной для транспортировки и установки. Однако уменьшение веса не должно нарушить механическую прочность и качество сцепления с картоном. Поэтому порофора должна быть стабильной, она не должна перемещаться на поверхность, и должна состоять из основной массы небольших пузырьков, с малым числом больших пузырьков, однородно распределенных в гипсовом сердечнике. Эти большие пузырьки полезны для уменьшения веса продукции, но они должны располагаться на достаточном расстоянии друг от друга для того, чтобы не взаимодействовать между собой и не уменьшить механическую прочность, как показано на рис. 7.

Рис. 7 Пеноструктура

6. Заключение

Производство гипсокартона является сложным процессом, требующим большого количества составляющих, которые взаимодействуют между собой и которые должны быть хорошо сбалансированы для получения желаемого результата. Изменение одного из компонентов без понимания его взаимодействия со всеми другими может привести к катастрофическим последствиям, в то время как с помощью применения добавок можно достичь оптимальных свойств продукции, если учитывать влияние каждой из них на всю систему.

КОМПЛЕКСНЫЕ ГИПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ ДЛЯ ГИПСА

В.А. Долгорев, институт «Дубна»

В настоящее время при производстве гипсовых материалов и изделий проявляется большой интерес к промышленному использованию гиперпластификаторов (ГП). Эти органические полиэфиры с характерными функциональными карбоксильными группами, химическую основу которых составляют звенья акриловой и метакриловой кислоты [1,2], позволяют снижать водопотребление гипсовых суспензий до 30-50%, что является весьма выгодным для понижения энергоемкости получаемых изделий.

Оптимизация химической структуры при конструировании поликарбоксилатов за счет применения нанотехнологий («сборки» молекул заданного строения) обеспечивает максимальное использование всего вводимого в процессе приготовления гипсобетона пластификатора, что заметно снижает его дозировку и более плотно упаковывает частицы гидратированного вяжущего.

Промышленность строительных материалов буквально заполнена поликарбоксилатами производства целого ряда зарубежных фирм: «Basf», «Sika», «Stachema» и другими.

Следует отметить несколько особенностей поставляемых гиперпластификаторов, как правило, разнообразных по строению поликарбоксилатов натрия:

- все они целенаправленно созданы и адаптированы для применения в бетонах на цементной основе,
- при использовании их в производстве гипсовых материалов они требуют проведения дополнительных исследований по гармонизации этих соединений к гипсу, часто с учетом генезиса сырьевого материала,
- цены на них достаточно высоки (до 10 евро за килограмм по сухому веществу).

Были проведены сравнительные исследования поликарбоксилатов: групп «Glenium» и «Melflux» немецкой фирмы «Basf», групп «Sika ViskoCrete» швейцарской фирмы «Sika», групп «Stachement» чешских производителей, «FOX-8H» китайских и «ГП-1» белорусской фирмы. При этом оценивалось их влияние на пластификацию гипсового теста, прочность получаемого материала. Результаты исследований представлены на диаграмме (рис. 1).

Несмотря на различие обоснований, теории действия поликарбоксилатов при создании легкоподвижных суспензий, нельзя отрицать главного: образования промежуточных комплексных соединений

ионов кальция с поликарбоксилатами, играющими роль двойного электрического слоя и формирования через него кристаллических новообразований [5].

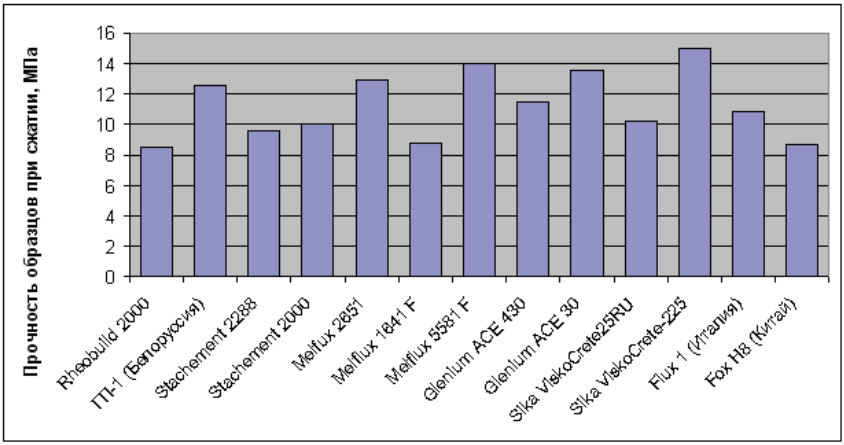


Рис. 1. Прочностные характеристики гипсовых образцов при использовании различных пластифицирующих добавок.

Установлено, что пластифицирующий эффект и улучшение качества новообразований при этом проявляются при образовании двойного электрического слоя на поверхности вяжущих частиц при адсорбции поликарбоксилатных анионов. Известно [6], что в начале гидратации поверхность вяжущего имеет отрицательный заряд за счет выхода ионов кальция при гидратации с поверхности зерен вяжущего.

Положительно заряженные ионы кальция в водной суспензии образуют первичный абсорбционный слой, с которым в свою очередь взаимодействуют анионные части поликарбоксилата и поверхность частицы вяжущего приобретает отрицательный электрический заряд. При образовании двойного электрического слоя поверхностный электрический заряд компенсируется ионами кальция жидкой фазы, которые образуют внешний слой, состоящий из анионов органического соединения [3].

Изучение поликарбоксилатов в гипсовых системах показали, что для их успешного применения необходимо прежде всего модифицировать их для усиления процессов структурирования воды, используемой для гидратации гипсовых вяжущих, регулирования темпов твердения и начала схватывания гипсового теста и уменьшения или усиления поризации получаемого материала.

Нами проведены исследования по возможности разработки двух видов комплексных гиперпластификаторов, на основе поликарбоксилатов, в жидком и сухом виде, в зависимости от требований и возможностей дозирующих устройств в производствах. С этой целью были выбраны химические соединения, которые достаточно легко гармонизируются с используемым гипсовым вяжущим. В качестве гипсового вяжущего брали строительный гипс Пешеланского и Хабезкого гипсовых заводов, а также высокопрочное гипсовое вяжущее Самарского гипсового комбината.

Сроки начала схватывания гипсовых суспензий на основе низкомарочного гипсового вяжущего имеют принципиальное значение, поскольку в случае исходного низкомарочного гипсового вяжущего отличающегося быстрыми сроками начала схватывания (в пределах 2-5 мин), поэтому весьма важно затормозить процессы лавинообразной кристаллизации в суспензии.

Для оптимизации и гармонизации состава сухого комплексного гиперпластификатора КД-1 , а также жидкого комплексного гиперпластификатора «КД-2» использовали метод дробного многофакторного эксперимента Плаккетта и Бермана.

Принимались во внимание следующие свойства исследуемого материала:

- предел прочности на сжатие высушенного материала до постоянной массы, МПа;
- сроки начала схватывания, мин;
- растекаемость суспензии, см;
- суммарная стоимость компонентов добавки, руб/кг

При разработке и исследовании новых материалов, требовалось найти совокупность факторов, влияющих на свойства получаемого продукта, а также совокупность параметров, характеризующих эти свойства. При этом необходимо было ограничить область допустимых значений указанных влияющих факторов. Следует заметить, что обычно параметры, характеризующие качество продукта, имеют разную значимость и часто предъявляют противоречивые требования к значениям влияющих факторов. Например, добываясь оптимального значения одной из характеристик качества продукта, мы одновременно ухудшаем показатели другой характеристики [4]. Поскольку находить же оптимум можно одновременно лишь по одному из критериев, то поступали следующим образом: выбирали из имеющейся совокупности свойств системы наиболее важное, а остальные свойства переводили в разряд ограничений. Другими словами, оптимизация системы проводится по главному критерию с параллельной проверкой того, чтобы остальные характеристики продукта не выходили за рамки допустимых значений.

Результаты сопоставительных исследований (рис. 2) показали высокую эффективность разработанных КД-1 и КД-2.

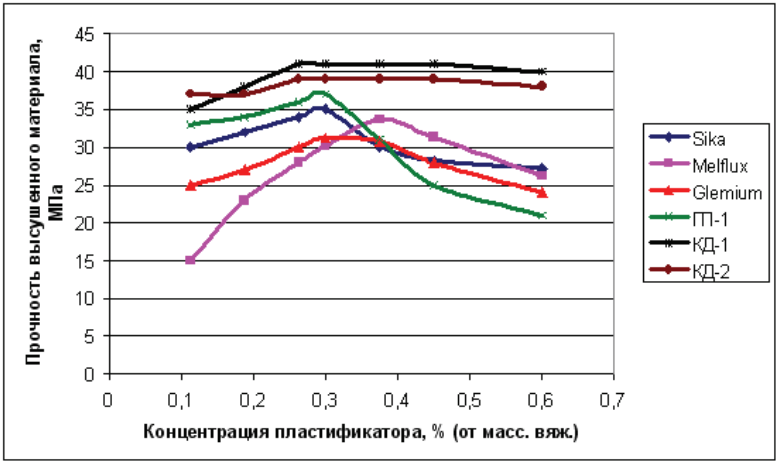


Рис. 2. Зависимость прочности полученного гипсового материала от концентрации комплексной гиперпластификатора КД-1 и КД-2, а также сравниваемых пластификаторов от концентрации в гипсовой суспензии в присутствии модификатора, при В/Г =0,35

Как следует из приведенных данных на рис.2 характер зависимости для всех поликарбоксилатов носит экстремальный характер. По мере увеличения концентрации поликарбоксилатов прочность материала возрастает и достигает своего наибольшего значения при концентрации в интервале 0,3-0,4%. Значения предельных величин по прочности свидетельствует о том, что для достижения наибольшей максимального значения прочности материала достаточно иметь в гипсовой суспензии небольшие концентрации поликарбоксилатов.

На основании проведенных исследований нами разработан комплексный гиперпластификатор «КД-1», который применен для изготовления сухих строительных смесей для самонивелирующегося пола с использованием низкомарочного Пешеланского и Хабезского гипсовых вяжущих, а также комплексный гиперпластификатор КД-2 - для получения архитектурно-строительных изделий с использованием вяжущего марки Г-16 Самарского гипсового завода. Результаты испытаний приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Технические данные сухой строительной смеси, полученные с применением КД-1

Цвет	светло-белый
Толщина слоя, мм	от 5 до 20
Температура основания (при нанесении), ºС	от + 5
Начало схватывания от затворения, мин.	не ранее 40
Насыпной вес, кг/м^3	1090
Остаток на сите 0,2 мм, %	не более 35
Выход раствора из 1 кг сухой смеси, л	0,65
Водно-смесевое соотношение вода/смесь	0,35-0,400 : 1
Расход сухой смеси при толщине слоя 10 мм, кг/м^2	19,3
Прочность на сжатие, МПа Прочность на сжатие через 2 часа	не менее 23,0 не менее 8,0
Прочность на изгиб, МПа	не менее 5,0
Плотность, кг/м^3	1710-2000
Адгезия к бетону (огрунтованному), МПа	не менее 1,0
Растекаемость по Сутторду, мм	260-300

Таблица 2

Результаты испытаний комплексного гиперпластификатора «КД-2»

В/Т (водо-твердое отноше-ние	**Сроки, мин**		**Расплыв по Сутторту, мм**	**Прочность через 28 суток, МПа**		**Водо-погло-щение, %**
	начало	**конец**		**Изгиб**	**Сжатие**	
0,2	**15**	**30**	**200**	**16**	**57**	**2,4**
0,2	**17**	**32**	**200**	**18**	**60**	**2,0**
0,3	**20**	**40**	**200**	**16**	**56**	**2,5**
0,3	**20**	**40**	**200**	**16**	**58**	**2,6**
0,3	**25**	**40**	**220**	**17**	**59**	**2.4**
0,2	**15**	**20**	**210**	**25**	**82**	**1,1**
0,18	**10**	**16**	**190**	**25**	**96**	**0,8**
0,19	**10**	**14**	**150**	**30**	**94**	**0,9**
ГП-1 0,25	**6,0**	**12**	**175**	**10,5**	**38,9**	**2,9**

Таким образом, полученные результаты работы показывают на возможность экспериментальной разработки комплексных гиперпластификаторов, которые по своей эффективности и экономической целесообразности превосходят известные технические решения.

Литература

1. D. Hamada [et. al.] Development of New Superplasticizer Providing Ultimate Workability , ACI. - October 1, 2006. -P. 31-50.
2. K. Yamada , Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplastifizer, K.Yamada, Cement and Concrete Research/-2000.- №30,- p. 197-207
3. В.Р. Фаликман Поликарбоксилаты: вчера, сегодня, завтра «Современные бетоны»: сб. трудов 1Х Международной научно практ. конф., Запорожье, 1-3 июня 2007г ООО «Будиндустрия ЛТД»; общ. ред. А.В. Ушеров- Маршак- Запорожье, 2007,- с. 72-77.
4. Ю.Д. Чистов, А.С. Тарасов «Элементы нанотехнологии в производстве бетонов на основе минеральных вяжущих веществ» Ж. Строительные материалы оборудование и технологии ХХ1 века, №3, 2007г, 69-71
5. Н.П. Блещик, Н.Н. Калиновская «Модификаторы бетона нового поколения», Ж..Строительная наука и техника, 1,2006г. с.30.
6. Е.Е.Сегалова, П.А. Ребиндер Современные физико-химические представления о процессах твердения минеральных вяжущих веществ, Строительные материалы.- I960.- № 1.- С. 21 – 26.

.

ДОБАВКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИПСА И ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

М. Майер, АВЕБЕ (Голландия)

Эфиры крахмалов уже широко известны и применяются для получения более длительного времени работы с гипсовыми штукатурками. Компания AVEBE является лидером в области различных деривативов крахмала и производит инновационные продукты для придания сухим строительным смесям на основе гипса и цемента новых или улучшенных функциональных свойств. AVEBE предлагает решения для штукатурок ручного и машинного нанесения, финишных шпатлевок, затирок, клеев для ПГП и ГКЛ. Требования для каждой из упомянутых областей применения обсуждаются. В докладе объясняется, какие добавки должны быть использованы для достижения необходимых требований в России.

Для загущения толстослойной штукатурки разработчик рецептуры должен учитывать качество гипса, а также способ нанесения материала на стену. Для штукатурки ручного нанесения на основе нейтрального гипса наиболее эффективен OPAGEL GPX, в то время как в штукатурке на основе гипса с щелочным pH наиболее эффективен OPAGEL CMT. CASUCOL 301 работает хорошо в нейтральном и щелочном гипсе.

То же справедливо и для штукатурки ручного нанесения, где OPAGEL FP6 наиболее эффективен. В целом, можно сказать, что для штукатурки машинного нанесения эфир крахмала должен иметь более мелкий размер частиц. Дозировка эфира крахмала очень низкая – между 0,02 и 0,1% (от веса смеси) для ручной штукатурки и 0,03 и 0,15% для штукатурки машинного нанесения. Наряду с загущением эфир крахмала должен обеспечивать противосползающие свойства, увеличивать время работы, улучшать технологичность и, не в последнюю очередь, улучшать качество поверхности.

Для финишных шпатлевок свойства легкого нанесения, отсутствие пыления и липкости к инструменту чрезвычайно важны. AVEBE разработало специальные продукты: COLLE 200 FE2 (обеспыливатель) и ADDILOSE D5NP (снижение липкости) для получения данных свойств.

Затирки для заполнения швов, например, гипсокартонных листов не должны иметь усадки при высыхании. В большинстве случаев дополнительно используется бумажная или текстильная лента для предотвращения трещинообразования и получения ровной поверхности. OPAGEL C1 и SOLVITOSE 17 S усиливают адгезию к таким лентам.

Опять же загущение (SOLVITOSE FC 50), снятие липкости к инструменту (ADDILOSE D5 NP) и легкое нанесение (SOLVITOSE ZPF, OPAGEL C1) являются базовыми.

Клей для ГКЛ – быстрый и легкий способ для фиксации гипсокартона на стене. Не требуется никакого дополнительного каркаса. Достаточно точечно нанести клей на лист. Загущение обеспечивается SOLVITOSE FC 50. Для повышения адгезии к сложным поверхностям, например, полистиролу, используется SOLVITOSE 17S.

Широко используется и клей для монтажа ПГП. В качестве загустителя используется SOLVITOSE FC 50. Время схватывания может регулироваться с помощью COLLE 200 FE2. Для снятия липкости к инструменту и повышения водоудержания используется ADDILOSE D5 NP. Разработка рецептур конечных продуктов является само по себе искусством. AVEBE затратило много времени для разработки подобного know- how внутри компании. AVEBE решило начать разработку концепции премиксов в 1995 для тех компаний, которые не имеют достаточно времени для разработки новых составов. Премикс содержит добавки, и потребителю необходимо только добавить их в минеральную часть.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ, ВКЛЮЧАЯ ГИПСОВЫЕ

Шамис Е.Е., Иванов В.Д., Технический университет Молдовы, Solid Stone International (USA)

Формовочные смеси для производства строительных изделий обычно включают вяжущее (гипс, цемент, их композиции) в большем количестве, чем требуется для получения материалов заданной прочности. Это напрямую связано с особенностями существующих технологий их изготовления. Немало сложностей возникает при перемешивании вяжущего и воды с инертными заполнителями, причём изделия на гипсовых вяжущих в большинстве производятся вообще без заполнителей. Проблемы возникают также в связи с использованием избыточного количества качественной пресной воды, значительными энергетическими и трудовыми затратами.

Изложенное определило концептуальный подход авторов к проблеме - активация компонентов формовочных смесей путём воздействия на них физическими методами до и во время смешивания их. При этом, по мере необходимости, могут использоваться коррегирующие добавки.

Нами разрабатывались принципиально новые решения по активации вяжущего, мелких заполнителей, воды, в том числе морской. Кроме того, из состава смесей исключались крупные заполнители.

Гидратированные и негидратированные в процессе производства смеси частицы можно квалифицировать как «микробетон», считая, что «заполнителями» в нём служат непрогидратировавщие остатки частиц вяжущих - ядра, а самим вяжущим являются окаймляющие их менее плотные реакционные каёмки, состоящие из новообразований, постепенно упрочняющиеся с течением времени [1].

Известны предложения по активации вяжущего с помощью кавитации, что изложено в работе [4]. Идея применения кавитации, как физического метода активации формовочных смесей, представляется интересной [3]. Если удастся реализовать заданный режим управляемой кавитации в смесителе, то тогда можно будет снизить расход вяжущего, сократить время набора распалубочной прочности, исключить термообработку.

Кавитация – недостаточно изученный, сложный физический процесс. Образующиеся в потоке жидкости микропузырьки, зародышами которых могут быть пузырьки воздуха, твёрдые частицы, в частности гидратирующегося вяжущего, «схлопываются» при высоком внутреннем давлении до 1000 атм и более, а также повышенной температуре. При этом частицы вяжущего раздавливаются, и вода проникает внутрь. Таким

образом, гидратация вяжущего происходит практически на молекулярном уровне [3].

Исследования по эффективному применению в бетонах активированного песка, в том числе барханного, выполненные А.В. Волженским, были продолжены в МГСУ [2] и показали приемлемые результаты.

Изделия из песчаных бетонов на 10…15% легче изделий из бетонов, что позволяет сократить расход арматурной стали. Песчаные бетоны однородны и обладают повышенной призменной прочностью по сравнению с бетоном со щебнем, что отражается соответствующими коэффициентами в расчёте несущей способности конструкций. При одинаковой марке песчаные бетоны отличаются более высокой несущей способностью.

В 1947-48 годах А.В. Волженским были проведены эксперименты по изготовлению песчаных бетонов из компонентов, смешанных в бегунах. Была доказана возможность изготовления песчаных бетонов марки 200 при расходе цемента марки 300 в количестве 380…400 кг на 1 м² и В/Ц=0,6. Прочность образцов через сутки твердения превышала прочность образцов обычного изготовления в 3…4 раза, через 28 суток – в 1.6 раза (11.8 и 19.6 МПа).

Контрольный бетон с гранитным щебнем, изготовленный с расходом цемента 403кг/м² , при В/Ц=0.48,через 28 суток имел прочность в 17 МПа, то есть на 15% пониженную в сравнении с песчаным бетоном, изготовленным из «бегунной» формовочной смеси.

Пресная вода, которая применяется в формовочных смесях, на сегодня уже является дефицитом. Было бы разумным заменить её морской. Такие примеры есть [5], но нами избран несколько иные способы реализации замысла.

Разработки в этом направлении воплотились в пяти технологических системах, базирующихся на технологиях, в которых основные процессы протекают на молекулярном уровне, то есть речь пойдёт о нанотехнологиях. Подобные идеи высказывались, в частности, в работе [6].

Основным элементом технологии является смеситель для непрерывного перемешивания и активации цемента с водой. Изготовленную таким образом строительную смесь можно поризовать и напрямую укладывать в формы. Можно также изготовлять более плотную и прочную смесь, а в отдельном агрегате перемешивать её с активированным мелким заполнителем, получая материал для соответствующих изделий. В итоге в данном смесителе производится активация смеси на наноуровне.

Предлагаются следующие технологические системы:

- для изготовления изделий, применяемых в наружных и внутренних стенах, из лёгких ячеистых и плотных смесей на быстротвердеющих материалах на основе гипса и его композиций;
- для изготовления аналогичных изделий из ячеистых смесей на портландцементе, причём с ускорением технологических процессов и исключением термообработки;
- то же, но с использованием воды, содержащей повышенное количество минеральных солей, в том числе морской;
- для изготовления несущих сборных и монолитных элементов зданий и сооружений из песчаных бетонов на портландцементе с резким ускорением технологических процессов;
- то же, но с использованием воды, содержащей повышенное количество минеральных солей, включая морскую.

Эффективность предлагаемого комплекса технологических систем определяется использованием в них следующих инновационных разработок:

- активация физическими методами компонентов формовочных смесей, на молекулярном уровне, причём все эти технологические процессы осуществляются на одном оборудовании;
- на одной технологической линии можно использовать различные минеральные вяжущие и их композиции;
- применение воды с повышенным по сравнению с действующими нормами содержанием минеральных солей, включая морскую воду;
- полное использование прочностных свойств минеральных вяжущих веществ за счёт активной гидратации слипающихся частиц при воздействии кавитационных импульсов;
- резкое сокращение энергетических затрат в технологических процессах;
- возможность одновременного изготовления строительных изделий из плотных бетонов, причём только на песке, и из лёгких ячеистых бетонов, но без добавки пены или газообразующих добавок.

Данные инженерные предложения воплощены в конкретной конструкции унифицированного технологического модуля. В настоящее время модуль построен, ведутся испытания. Результаты смогут быть использованы для организации реинжиниринга соответствующих предприятий промстройматериалов [7,8], что является основной целевой задачей наших исследований.

При этом реинжиниринг предприятия может осуществляться в несколько этапов. На первом из них в действующую технологию завода внедряется модуль – УТМ, с помощью которого в действующее смесительное оборудование поступит активированная смесь вяжущего. Далее процесс строится по прежней технологии. Затем будут реализованы и другие инновационные элементы технологии, скорректированы бизнес-

процессы, то есть смонтированы все составляющие реинжиниринга предприятия.

Литература

1. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. - М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. Баженов Ю.М. Многокомпонентные мелкозернистые бетоны / Ю.М. Баженов // Строительные материалы, оборудование технологии XXI века. – 2001, - №10. – С. 24.
3. Болога М.К. Работает пустота / М.К. Болога, И.А. Шалобасов, Ю.Н. Пауков. – Кишинёв: Штиинца, 1985. – 45 с.
4. Гусев Б.В. Механизм кавитационной активации цемента / Б.В. Гусев, В.Ф. Юдаев // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2003, –№6. – С. 24-25.
5. Ферронская А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона. Учебное пособие / А.В. Ферронская. - М.: Изд-во АСВ, 2006. – 336 с.
6. Чистов Ю.Д. Приёмы нанотехнологий в производстве фосфогипсобетона / Ю.Д. Чистов, А.С. Тарасов // Материалы III Всероссийского семинара с международным участием ”Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов”: сб. Под научн. ред. А.В. Ферронской. – Тула: Рос. гипс. ассоциация, 2006. – С. 145-149.
7. Шамис Е.Е. Реформирование производства стройматериалов на основе системного реинжиниринга предприятий / Е.Е. Шамис // Строительные материалы. – 2008, - №5. – С. 36-38.
8. Шамис Е.Е. Технологический реинжиниринг – направление развития и совершенствования предприятий стройматериалов / Е.Е. Шамис // Строительные материалы. – 2009, - №8. – С. 96-97.

РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН – ПРИМЕР ПРИВЛЕЧЕНИЯ ИНВЕСТИЦИЙ В ГИПСОВУЮ ОТРАСЛЬ

Садыков Р.К., Сенаторов П.П., Власова Р.Г., ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»,
Кантюков Р.Р., ООО «Таттрансгаз»

Гипс - один из самых древних строительных материалов – стал широко применяться за тысячи лет до новой эры. Производство строительного гипса и изделий на его основе, соответствуя темпам развития строительства, во всем мире, включая и нашу страну, росло последовательно и относительно равномерно. Впервые спрос на гипс скачкообразно увеличился в связи с началом массового производства портландцемента, требующего добавок, корректирующие сроки схватывания. Следующий скачок спроса в недавнем прошлом вызвали организация и развитие производств гипсокартона и разнообразных сухих строительных смесей.

Эти производства с некоторым запозданием, а потому особенно бурно, развиваются и в России. Так, например, выпуск гипсокартона (по условной толщине 10 мм) вырос в нашей стране с 12,1 тыс. $м^2$ в 1995 году до 226,0 тыс. $м^2$ в 2007 году или почти в 20 раз. Увеличению производства гипсовой продукции в определенной степени способствует и рост цен на нее, вызываемый, помимо многих прочих причин, повышенным потребительским спросом. Так, среднероссийская цена того же гипсокартона только с января 2000 по декабрь 2009 года более чем удвоилась (с 20,38 до 45,55 руб./$м^2$).

Бурный рост производства новых прогрессивных и высокоэффективных гипсовых материалов, вкупе с хотя и более медленным, но так же неуклонно растущим производством традиционных гипсовых материалов и изделий, определяет наблюдаемую в настоящее время чрезвычайно высокую инвестиционную привлекательность гипсовой отрасли в стране.

Республика Татарстан в силу особенностей геологического строения ее территории полностью лишена ресурсов рудного сырья и располагает лишь весьма ограниченным набором твердых полезных ископаемых, имеющих федеральное значение. Из них наиболее высокую промышленную ценность имеет гипс, запасы и прогнозные ресурсы которого обеспечивают масштабную добычу на длительный период эксплуатации.

Все промышленно ценные гипсовые объекты Татарстана территориально сближены и концентрируются на правобережье р. Волги на территории Камско-Устьинского и Тетюшского муниципальных районов.

Балансом запасов полезных ископаемых РФ по состоянию на 1.01.2010 г. в распределенном фонде недр учитываются два месторождения гипса – Камско-Устьинское и Сюкеевское - с запасами промышленных

категорий ($A+B+C_1$) 56808 и 9738 тыс. т соответственно. Оба они расположены в Камско-Устьинском районе.

Камско-Устьинское месторождение отрабатывается еще с дореволюционных времен подземным способом (штольней). В настоящее время оно эксплуатируется ОАО «Камско-Устьинский гипсовый рудник». Пик добычи гипса на этом месторождении пришелся на семидесятые-восьмидесятые годы прошлого века – ее годовой объем находился на уровне 700 тыс. тонн.

В советский период на этом фоне парадоксальным было практическое отсутствие гипсопереработки непосредственно в Татарстане. Примитивный гипсовый завод, расположенный в приказанском поселке Аракчино, перерабатывал мизерную часть добытого на Камско-Устьинском руднике гипса, выпуская узкий ассортимент изделий на его основе (перегородки, сантехкабины и др.). Действующий на нефтедобывающем юго-востоке РТ Апсалямовский комбинат строительных конструкций и материалов работал на гипсе Максютовского месторождения, находящегося в сопредельной части Республики Башкортостан, имел незначительную производственную мощность по его переработке и выпускал аналогичный ассортимент продукции.

Главными потребителями камско-устьинского гипсового камня были приволжские предприятия промышленности строительных материалов, наиболее емкими - Новоульяновский, Сенгилеевский, Жигулевский и Вольские цементные заводы. Это позволяло перевозить основную часть гипса дешевым водным транспортом со склада у устья штольни без перевалки на железную дорогу. Гипс, также по воде, в заметных объемах экспортировался в Финляндию.

В период перехода к рыночной экономике Камско-Устьинский рудник, как и большинство других предприятий страны, пережил резкий спад производства и достаточно сложно прошедшую приватизацию, однако постепенно вышел из критической ситуации и почти восстановил дореформенный уровень годовой добычи, варьировавшей в 2005-2008 гг. на уровне 500-600 тыс. тонн. Лишь в кризисный 2009 год добыча гипса на руднике снова упала, причем почти вдвое – с 593,8 тыс. т в 2008 г. до 328,2 тыс. т.

Ситуация с переработкой гипса в РТ, в связи с недавним запуском гипсокартонного производства в п. Аракчино, улучшилась несущественно, однако все более явственной и реальной становится перспектива радикальных перемен в этой сфере промышленного производства.

Сюкеевское месторождение активно подготавливается к освоению ООО «Фоника Гипс». Предполагаемый объем добычи на нем составит в среднем около 400 тыс. т гипсового камня в год. Это же предприятие, ведущее стратегическую политику по развитию гипсовой отрасли в Татарстане, в июле 2010 года стало победителем конкурса на геологическое изучение, разведку и добычу гипса на Байматском участке, расположенном в

пределах Камско-Устьинского и Тетюшского районов. Прогнозные ресурсы гипса на этом участке, оцененные по категории P_2, насчитывают около 85 млн т. Проектная мощность рудника составляет 1000 тыс. т гипсового камня в год. Основная часть добытого гипса будет использоваться на месте на проектируемом гипсоперерабатывающем предприятии.

Интенсификацию развития гипсовой отрасли обусловливают нацеленность инвестиционной политики Татарстана на создание комфортных условий для привлечения крупного капитала и исключительно благоприятная конъюнктура рынка. Наглядным результатом этого становится формирование в относительно слаборазвитой, лишенной крупных промышленных предприятий, Предволжской части республики нового промышленного кластера. В его состав, помимо действующего Камско-Устьинского рудника, войдут подземные рудники ООО «Фоника Гипс» на Сюкеевском месторождении и (в несколько более отдаленной перспективе) на Байматском участке, а также крупномасштабное производство высококачественной ликвидной продукции с повышенными потребительскими свойствами: обычных и влагостойких гипсокартонных листов различных типоразмеров, пазогребневых плит, сухих строительных смесей для разнообразных отделочных работ, устройства наливных полов и др. Проектируемые рудники и перерабатывающее предприятие предполагается оснастить самым современным горнодобычным и технологическим оборудованием, в т.ч. импортным.

Программой «Развитие и размещение производительных сил Республики Татарстан на основе кластерного подхода до 2020 года и на период до 2030 года», годовая потребность в гипсовом камне (с учетом его внешних продаж) оценивалась к 2015 году в 750 тыс. тонн. Учитывая предполагаемый резкий рост объемов внутриреспубликанской переработки гипса, можно ожидать, что эта цифра несколько скорректируется в сторону увеличения.

Рост добычи и организация переработки гипса в первую очередь будут способствовать интенсификации социально-экономического развития Камско-Устьинского и Тетюшского муниципальных районов за счет создания значительного числа новых рабочих мест, в т.ч. на высокооплачиваемых подземных работах, строительства комфортного жилья, учреждений соцкультбыта, развития энергетической и транспортной инфраструктуры, существенного роста налоговых поступлений в районные бюджеты. Кроме того, ООО «Фоника Гипс» приняло на себя дополнительные обязательства по реконструкции ряда объектов социальной сферы в зоне своей предпринимательской деятельности.

МЕНЕДЖМЕНТ ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Цуркану Н.Г., Шамис Е.Е., Технический университет Молдовы,
Solid Stone International (USA)

Системный анализ проблемных ситуаций является ведущей методологией решений сложных задач бизнеса, промышленности, социально-экономических, организационно-технологических и других противоречий. Методы системного анализа могут быть использованы при решении проблем технологий, в первую очередь тех, которые имеют инновационную направленность [1,2]. Это особо интересно для проектов в строительной отрасли экономики, которая представляет собой большую сложную динамическую систему.

Кроме того, методология может быть применена в разработке и менеджменте инновационных проектов, имеющих целью обеспечить реинжиниринг предприятий, что необходимо для производителей гипсовых материалов и изделий. На любое предприятие воздействуют конкурентные силы, которые с одной стороны препятствуют, но с другой способствуют его развитию и совершенствованию [4].

Из таких предпосылок у нас сложилось понятие бизнес-поля. Оно трактуется как сфера деловых и организационно-экономических интересов одного и/или группы системно сконструированных предприятий, состоящих в административно зависимых или конкурентных отношениях между собой [5,6] .

С этих позиций известные работы не дают полного представления о взаимоотношениях бизнес-полей различных уровней, не выявляются все конкурентные силы, от влияния которых зависит их развитие. Изложенное определяет актуальность настоящей разработки.

Общая цель работы заключается в установлении взаимозависимости между бизнес-полями предприятия и отрасли, к которой оно относится, структуры и уровня воздействия на них конкурентных сил, возможности расширения рынка базового предприятия.

На рис.1 представлена структура бизнес-поля предприятия и отрасли экономики, к которой оно относится. Во внутреннем бизнес-поле, то есть рынке, на котором оно функционирует, помимо базового предприятия (блок 1), являющегося объектом исследования, действуют другие равноуровневые предприятия – конкуренты (блок 2), производящие подобную продукцию.

Во внутреннее бизнес-поле поставщики отрасли (блок 3) направляют исходное сырьё и комплектующие материалы для изготовления продукции всем предприятиям. Рыночные отношения между ними могут сложиться

так, что поставщики могут не отдать предпочтение базовому предприятию, а следовательно, стать конкурентами.

Существует подобная угроза и со стороны потребителей (блок 4), которые могут выбрать аналогичную продукцию других конкурентов. Вне отраслевого бизнес-поля конкурентную угрозу могут представлять товары-субституты (имитаторы) и потенциальные новые конкуренты (блоки 5 и 6).

Перечисленные выше конкурентные силы выделил М. Портер [3]. Позднее были предложены и другие, а именно: разработчики инновационных проектов (блок 7) и инвесторы (блок 8). В наше время предприятие, которое предпочтёт инновации и привлечёт инвесторов, получит весомое рыночное преимущество [5,6].

Следует отметить, что любой инвестор, который придёт в бизнес-поле отрасли, должен иметь серьёзные гарантии. В первую очередь предполагается иметь одобрение и поддержку государственных и административных органов региона. Поэтому в структуру поля включён также блок 9, предназначение которого заключается в решении именно этих вопросов.

Считая, что базовое предприятие примет за основу вышеупомянутые условия, можно предположить, что тем самым оно получит возможность развить свою деятельность в пределах отраслевого бизнес-поля [4]. Следовательно, оно сможет создать свои стратегические бизнес-единицы (Strategic Business Unit-SBU) в регионе, где функционирует данная отрасль. SBU представлены на рис. 1 в составе отраслевого бизнес-поля.

Применительно к интересам гипсовой суботрасли промышленности стройматериалов, SBU рассматриваются как дочерние, но во многих отношениях самостоятельные фирмы базового предприятия. К примеру, оно производит различные виды гипсовых вяжущих. SBU в местах своей дислокации в пределах регионального бизнес-поля отрасли сами определяют свою стратегию, ассортимент продукции, деловое взаимодействие с партнёрами на местах, выстраивают финансовые отношения.

SBU имеют большую степень самостоятельности в бизнесе, но будучи структурными элементами базовой компании, отвечают перед ней за итоговую эффективность своей работы. Они являются удобным элементом для реализации инновационных проектов в своей зоне действия, могут перекрывать непредусмотренный дефицит какой-либо продукции в местах дислокации других SBU – они ведь все входят в одну базовую компанию.

По результатам настоящего исследования получены следующие результаты:

- разработана конструкция организационно связанных бизнес-полей предприятия и отрасли экономики, к которой оно относится;

- в сопоставлении с известной моделью М. Портера в группу конкурентных сил введены новые блоки;
- отражена возможность расширения сферы функционирования базового предприятия в отраслевом бизнес-поле путём создания и обеспечения жизнедеятельности относительно самостоятельных стратегических бизнес – единиц (SBU);
- изложенные результаты становятся основой стратегического маркетинга инновационных проектов в конкретных районах бизнес-поля отрасли, где действуют определённые SBU;
- базовая компания совместно с SBU осуществляет реализацию принятых инновационных проектов, что в конечном итоге обеспечивает их эффективность.

Литература

1. Друкер П.Ф. Энциклопедия менеджмента / Питер Ф. Друкер; пер. с англ. – М.: Изд. Дом «Вильямс», 2004. – 432 с.
2. Оптнер С. Системный анализ для решения деловых и промышленных проблем / С. Оптнер: пер. с англ. – М.: Советское радио, 1969 – 216 с.
3. Портер М.Е. Конкурентная стратегия: Методика анализа отраслей и конкурентов / Майкл Е. Оптнер; пер. с англ. – М.: Альпина Бизнес Букс, 2005. – 454 с.
4. Цуркану Н.Г. Стратегическое планирование маркетинга в строительстве: обзор / Н.Г. Цуркану, Е.Е. Шамис, Ю.Е. Малинина (и др.). – Кишинёв; НИЭИ, 2002. – 52 с.
5. OŞ №1899/1162. Системный анализ проблемных ситуаций (бизнес-поля) / Е.Е. Шамис, Я.А. Зубрилина. – AGEPI RM, 17.04.2006.
6. OŞ №2466/2059. Системный анализ проблемных ситуаций (модель конкурентных сил в бизнес-поле) / Е.Е. Шамис, Я.А. Зубрилина. – AGEPI RM, 10.10.2008.

СТРАТЕГИЧЕСКИЙ МАРКЕТИНГ ИННОВАЦИЙ В ГИПСОВОЙ ОТРАСЛИ

Шамис Е.Е., Дорошенко (Малинина) Ю.Е., Середа Е.О., Топорец В.И.
Технический университет Молдовы,
SolidStoneInternational (USA)

Стратегический маркетинг инноваций, в том числе применительно к гипсовой отрасли, предполагаетвыявление теоретических и практических предпосылок конкурентоспособности новых технических, технологических, организационно-экономических и других подобных разработок в прогнозируемые сроки. По идее, в функциональной связке маркетинг-инновации именно маркетинг определяет направленность научно-практических исследований[4,9,10,12].

Однако в ряде случаев может происходить и обратное. Некая научная разработка иногда значительно опережает своё время, но тогда маркетинговые исследования позволяют найти для неё точное место и время для реализации.

К примеру, хотя и не из гипсовой промышленности, Архимед очень давно открыл закон плавания тел в жидкости, а для того, чтобы сообразить, насколько это открытие практично в конструировании и постройке кораблей, потребовалось две тысячи лет. Создание водостойких гипсовых вяжущих открыло дорогу для целого ряда новых наукоёмких технологий [1,2]. Однако постепенно эти позиции были утрачены.

На данном этапе развития мировой экономики изделия из гипса нашли свою нишу строительного рынка и удерживают её даже в сложный кризисный период. Однако отсутствие серьёзных инноваций может привести к стагнации всей гипсовой суботрасли промстройматериалов, ибо серьёзных недоработок здесь предостаточно. Что стоят сегодня непомерно большие затраты энергии и воды в производстве гипсовых изделий, во что они обойдутся завтра – это мало кого беспокоит.

Несомненно, направленность стратегических маркетинговых исследований должна определяться необходимостью снижения затрат в процессах изготовления гипсовых изделий и их монтажа [3,5,6,7,8,10].

Ориентируясь на результаты инновационных разработок в области совершенствования производства изделий на гипсе и ГЦПВ, выполненные специалистами Технического университета Молдовы и SolidStoneInternational, в настоящем докладе предлагаются основные результаты стратегических маркетинговых исследований по теме. Сущность технологических новаций заключается в активации водной смеси вяжущего в процессе изготовления изделий, что создаёт технические и экономические преимущества.

Исследования проводились для различных сегментов рынка молдавского региона. В качестве базовой методики стратегических

маркетинговых изысканий использовался инструментарий SWOT–анализа, где оцениваются сила-слабость, возможность-угроза для элементов стеновых ограждений на гипсе и ГЦПВ.

Для оценки сил и слабостей формируются КФУ – ключевые факторы успеха, имеющие решающее значение на рассматриваемом рынке. Для каждого фактора устанавливается вес (в%), соответствующий его степени важности среди всех выбранных факторов. Затем для базовой компании и основных конкурентов по каждому КФУ эксперты проставляют оценки по выбранной (десятибалльной) шкале, которыевписываются в матрицу с учётом веса КФУ, то есть его доли в общем успехе.

По результатам работы экспертной группы приняты следующие КФУ и их вес:

- КФУ-1 (разнообразие и налаженность каналов сбыта) 15
- КФУ-2 (качество продукции) 25
- КФУ-3 (уровень обслуживания клиентуры) 15
- КФУ-4 (привлекательность ценовой политики) 25
- КФУ-5 (номенклатура и комплектность продукции) 20

Всего: 100

Для всех сегментов рынка базовая компания будет производить пазогребневые блоки наружных, внутренних стен и плиты перегородок, блоки-вкладыши теплозвукоизоляционные для сборных и монолитных перекрытий и подготовки по полы для зданий различной этажности. Серьёзными конкурентами новой продукции на молдавском рынке являются изделия завода KNAUF(г. Бельцы), блоки пильного известняка. Концерна INMACOM, пенобетонные элементы и кирпич фирмыMACON.

Результаты SWOT–анализа прогнозировались на два периода: через один год и пять лет. По большинству сегментов рынка годичные суммарные показатели взвешенных оценок несколько уступают конкурентам. Это понимаемо, первый год используется для входа на рынок. Однако к пятому году производства и реализации инновационной продукции базовая компания наберёт силу, уверенно увеличивая свою долю объёма продаж.

Литература

1. Волженский А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В.Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. - М.: Стройиздат, 1971. – 318 с.
2. Волженский А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение) / А.В.Волженский, А.В. Ферронская. - М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
3. Костиков В.И. Гипсобазальтовые строительные изделия и технологии / В.И. Костиков, Е.Е. Шамис, Л.Н. Смирнов (и др.) // Строительные

материалы, оборудование, технологии XXI века. – 1999. №3-4. – С. 42-43.
4. Цуркану Н.Г. Реинжиниринг – ведущее направление современного бизнеса: обзор / Н.Г. Цуркану, Е.Е. Шамис. - Кишинёв: НИЭИ, 2004. – 26 с.
5. Шамис Е.Е. Стеновые ограждения домов (камни, блоки, панели) из быстротвердеющих материалов на ГЦПВ / Е.Е. Шамис, И.Г. Чунту // Доклады Всесоюзной НТК ”Использование вторичных ресурсов и местных материалов в сельском строительстве”: сб. - Челябинск: Госстрой СССР, 1991. – С. 71–72.
6. Шамис Е.Е. Возможности использования гипсовых материалов в Молдове: обзор / Е.Е. Шамис, А.Ю. Жуков, Л.В. Игнатова. - Кишинёв: Молд НИИТЭИ, 1993. – 22 с.
7. Шамис Е.Е. Технологии гипсобазальтовых строительных изделий / Е.Е. Шамис, В.Е. Зубко, Л.В. Игнатова (и др.) // Конверсия в машиностроении. – 1999. - №5. – С. 17-21.
8. Шамис Е.Е. Проект реализации эффективных наукоёмких строительных технологий / Е.Е. Шамис, В.Е. Зубко, Ю.Е. Малинина (и др.) // Повышение качества строительных работ, материалов и проектных работ: сб. Вып. 2. – Брянск: БГИТА, 2000. – С. 240–245.
9. Шамис Е.Е. Стратегический маркетинг в строительстве / Е.Е. Шамис, В.Е. Зубко, Ю.Е. Малинина (и др.) // Доклады НТК Технического Университета Молдовы: сб. – Кишинёв: ТУМ. – С. 259–262.
10. Шамис Е.Е. Концепция стратегического маркетинга новых технологий / Е.Е. Шамис, Ю.Е. Малинина // Доклады НК Международной академии экономического права: сб. – Кишинёв: МАЭН, 2002. – с. 24–26.
11. Шамис Е.Е. Новые эффективные материалы и технологии для строительной отрасли Молдовы: обзор / Е.Е. Шамис, А.А. Избында. - Кишинёв: НИЭИ, 2004. – 32 с.
12. Ţurcanu N. Marketingul tehnologilor moderne in construcţie. Monografie / N. Ţurcanu, E. Şamis. - Chişinău:UTM, 2005. - 180 p.

СФЕРЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

ШамисЕ.Е. Технический университет Молдовы,
Solid Stone International (USA), Холдаева М.И. Одесская ГАСА

Положительные свойства гипсовых материалов и изделий настолько известны, что не имеет смысла повторяться, тем более в профессиональной среде. Впрочем, их минусы тоже хорошо известны.

Комплекс всех качеств гипса определил в настоящее время сферу их разумного использования в общей системе строительной отрасли экономики. Для компаний, занимающихся производством традиционных гипсовых изделий, тенденции к совершенствованию практически сводятся к некоторой технической рационализации и настойчивой маркетинговой деятельности за расширение своей доли рынка.

На данный момент это нормально. Однако беспечность на фоне внешнего благополучия гипсовой суботрасли может привести её к тяжким последствиям. В принятых способах производства гипсовых изделий уже сегодня заложена технологическая «мина замедленного действия».

Мы имеем в виду завышенный почти в 3,5 раза расход добротной пресной воды в сопоставлении с количеством её, необходимым для химической реакции образования конечного продукта, а также обязательность сушки изделий после изготовления. На фоне современных тенденций энерго– и водосбережения – это, по сути своей, технологический парадокс. Если в ближайшее время не заняться научно обоснованным поиском устранения данных противоречий, то их результаты могут оказаться весьма серьёзными уже в ближайшее время.

Значительным препятствием для расширения сферы применения гипса в строительстве является потеряим положительных качеств во влажной среде. Покрытие поверхности гипсовых изделий гидрофобными составами не является радикальнымспособом решения этой проблемы.

В 50-ых годах А.В. Волженскийс сотрудниками разработали водостойкие гипсоцементнопуццоланновые вяжущие (ГЦПВ). В 60-70-ых годах довольно широко применялись изделия на их основе. Уже в наше время были разработаны водостойкие гипсовые вяжущие нового поколения с органо-минеральныммодификатором [1,2,3,4]. Попробуем понять, что сдерживает производство и использование изделий из водостойких гипсовых вяжущих (ВГВ).

Если рассматривать гипсовую суботрасль промстройматериалов в историческом контексте, то станет обоснованным её направленность в послевоенный период (40-50-ые годы). Необходимость скорейшего восстановления пострадавших от войны зданий и сооружений и нового

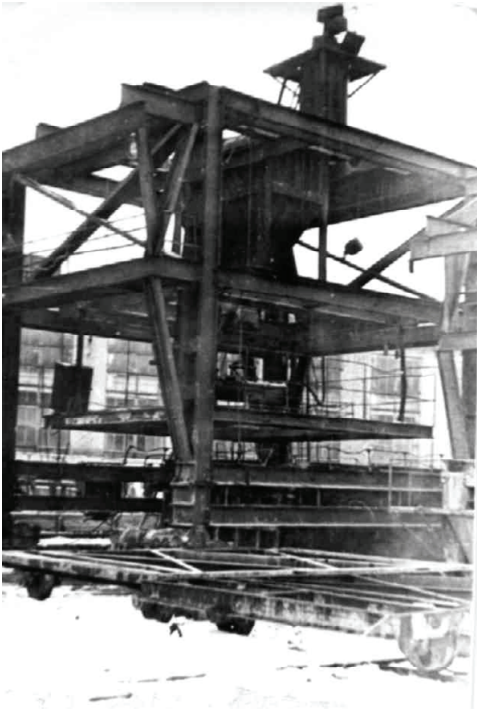


Рис. 1. Формующая установка объёмных блок-комнат из ГЦП бетонов (Киев 70-ые годы)

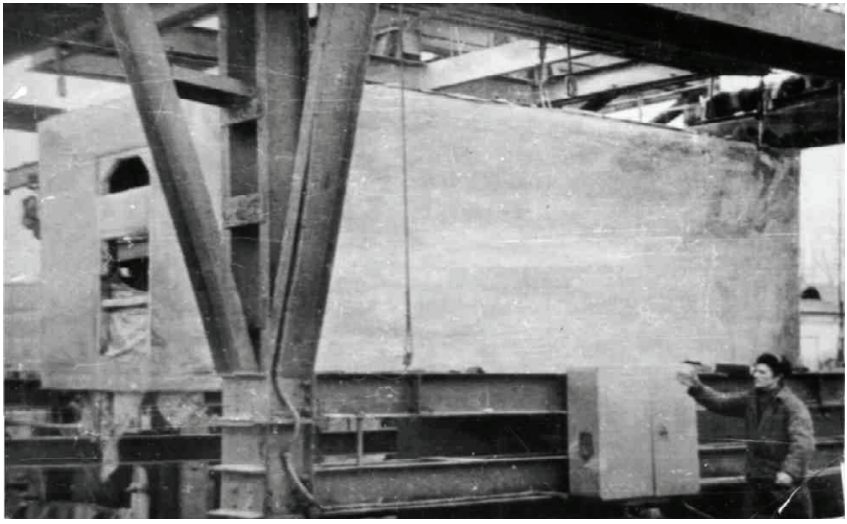


Рис. 2. Распалубка отформованного объёмного блока (Киев 70-ые годы)

строительства способствовали развитию индустриальных методов. Как следствие, индустриализация затронула и гипсовиков. В большом объёме стали производиться крупные панели перегородок и оснований под полы, вентиляционные панели, объёмные блоки санузлов и инженерных коммуникаций и т.д. К последним у автора своё особо доброе отношение [7,8,9].

Однако гипсовые изделия оставались дополняющими элементами к могучему сборному железобетону того периода. После развала СССР индустриальное домостроение стало сдавать свои позиции, а хиреющая гипсовая отрасль, да и не только она, потихоньку начали переходить к другим хозяевам.

В ряде случаев эти процессы принесли блага, в основном денежные, которые в некогда небедной стране успели исчезнуть вместе с перестройкой и золотым запасом государства. Очень полезными оказались инновационные технологии и новые методы организации производства, которые получила гипсовая суботрасль, хотя бы- сухие смеси на гипсовой основе и т.д.

В то же время рыночная экономика жёстко диктует свои принципы взаимоотношений в бизнесе. Главная цель в условиях постсоветского периода – максимальная прибыль любой ценой. Если системный анализ проблемных ситуаций, а это ведущая методология бизнеса, предполагает доминанту общей цели системы над частными целями корпораций и отдельных предприятий, то здесь всё наоборот [6]. Как в «Пиковой даме»: «пусть неудачник плачет, кляня свою судьбу».

К примеру, в Молдове найти обычный гипс на рынке совсем непросто. Компании KNAUF неинтересно выпускать строительный гипс, как отдельный продукт, на теперь уже своём заводе в г. Бельцы из сырья своего же месторождения. Сейчас нам, в основном, предлагают продукцию украинских заводов по цене, превышающейв 1,4 раза цену портландцемента завода LAFARGE в г. Резина. Вот так – с ног на голову. Позвольте спросить, а где здесь маркетинг и где здесь прессинг?

В этих условиях представляется целесообразным чётко определиться с номенклатурой изделий, в первую очередь из ВГВ, и сферами их применения. При этом сразу же следует оговорить, что серийный выпуск подобных изделий возможен только при организации промышленного производства самих вяжущих.

По нашему мнению, таковыми могут стать средние и крупные элементы стеновых ограждений, причём не только для малоэтажного строительства, но и для многоэтажных строений с несущим остовом, к примеру, каркасных. Полагаем, что здесь будет разумным использовать опыт производства гипсобазальтовых изделий [5,11].

В 70-ых годах изучались возможности объёмно-блочного домостроения с использованием ГЦПВ. Результаты оказались исключительно привлекательными. В Киеве на заводе НИИСК Госстроя

СССР были изготовлены из керамзитобетона на ГЦПВ и успешно испытаны с участием ряда ведущих организаций страны, в том числе и с нашим, объёмные блоки размером на комнату (рис. 1 и 2). В конце 80-ых годов пионерное производство их планировали начать в Молдавии, но…без комментариев.

Жизнь всё равно заставит строительную отрасль вернуться к индустриальным методам – такова логика развития строительства, потребность в продукции которого вечна. Эта направленность суботрасли резко расширит сферу применения гипсовых материалов.

Литература

1. Волженский А.В. Гипсобетонные панели для перегородок и внутренней облицовки стен / А.В.Волженский, Г.С. Коган, Н.Т. Арбузов. - М.: Промстройиздат, 1960. – 168с.
2. Волженский А.В. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие и изделия / А.В.Волженский, М.И. Роговой, В.И. Стамбулко. - М.: Госстройиздат, 1960. – 168с.
3. Волженский А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В.Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. - М.: Стройиздат, 1971. – 318с.
4. Волженский А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение) / А.В.Волженский, А.В. Ферронская. - М.: Стройиздат, 1974. – 328с.
5. Костиков В.И. Гипсобазальтовые строительные изделия и технологии / В.И. Костиков, Е.Е. Шамис, Л.Н. Смирнов (и др.) // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 1999. №3-4. – С. 42-43.
6. Оптнер С. Системный анализ для решения деловых и промышленных проблем / С. Оптнер; пер. с англ. - М.: Советское радио, 1969. – 216с.
7. Печуро С.С. Производство гипсовых и гипсобетонных изделий и конструкций. 3-е изд., перераб. и доп. / С.С. Печуро. - М.: Высшая школа, 1971. – 224с.
8. Шамис Е.Е. Производство перегородок и ограждающих конструкций на стенде / Е.Е. Шамис // Строительные материалы. – 1960. - №3. – С. 28-29.
9. Шамис Е.Е. Объёмные элементы на основе гипсоцементно-пуццолановых вяжущих / Е.Е. Шамис // Строительные материалы. – 1964, - №5. – С.34-35.
10. Шамис Е.Е. Объёмно-блочное домостроение с применением быстротвердеющих материалов / Е.Е. Шамис. - Кишинёв: Картя Молдовеняскэ, 1971. – 107с.
11. Шамис Е.Е. Технологии гипсобазальтовых строительных изделий / Е.Е. Шамис, В.Е. Зубко, Л.В. Игнатова (и др.) // Конверсия в машиностроении. – 1999. - №5. – С. 17 - 21.

ГИГАНТСКИЙ ЗАВОД ДЛЯ КОМПАНИИ КНАУФ В РЕКОРДНЫЕ СРОКИ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПСА И СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Джевдет Караибрахимоглы, ERISIM MAKINA LTD, г. Анкара, Турция

I. Информация о фирме Erisim Makina и результаты в 2010 г.

Фирма Erisim Makina занимается проектированием технологического процесса, производством оборудования&технологии и постройки комплексных заводов под ключ по производству гипса, сухих строительных смесей (ССС), гипсокартона, кальцита, извести и вспученного перлита различной производительной мощности. Основным направлением является, проектирование и постройка заводов под ключ по производству гипсовых материалов и ССС.

За 17 лет своего существования, фирма Erisim Makina построила под ключ свыше 40 заводов во многих странах мира. В данный момент мы сотрудничаем с лидирующими российскими и международными компаниями гипсовой отрасли, как КНАУФ, SAINT GOBAIN (BPB-RIGIPS), ВОЛМА, ЮНИС, МОРДОВ ЦЕМЕНТ, ABS, ALCIBAY и др. В данный момент фирма Erisim Makina продолжает строительство заводов под ключ по производству гипса, сухих строительных смесей, гипсокартона заводов в Турции, России, Казахстане, Грузии, Сирии

С 2006 по 2008 год фирма Erisim Makina сделала большие капиталовложения для развития своего проектного, лабораторного отдела, технического обслуживания, повышения производительной мощности и улучшения производимой продукции. Erisim Makina продолжает активно участвовать на международных конференциях и выставках как BAUMA, Baltimix, Global Gypsum, Drymix, Expomix которые были организованы в различных странах с 2007 по 2010 г.

Благодаря выше указанной стратегии, 2007 и 2009 год стал периодом высокого и обширного развития нашей фирмы на внутреннем и внешнем рынке. За эти годы Erisim Makina сформировала тесные отношения с новыми международными компаниями, приступила и завершила самые крупные проекты за весь период своего существования. За последние 5 лет, Erisim Makina построила под ключ более 15 самых крупных заводов в регионе (СНГ, Ближний и Средний Восток, Западная Европа, Северная Африка) и стала лидером в своей индустрии. В Июне 2009 года, Erisim Makina получила благодарность и награду от Премьер-Министра Турции за высокое и быстрое развитие технологии и повышение объема экспорта.

Текущий 2010 год, для фирмы Erisim Makina является очень важным периудом, так как в 2010 году наша фирма завершила и запустила 4 крупных ниже указанных проектов.

- Комплексный гигантский завод для фирмы Кнауф по производству гипсового вяжущего, микрокальцита, сухих строительных смесей и вспученного перлита в Турции который состоит из трех производственных линий (Рисунок-1). Завод запушен в конце 2009 года и уже почти год работает в непрерывном режиме на всю производительную мощьность.

- Комплексный крупный завод по производству гипсового вяжущего, сухих строительных смесей, вспученного перлита и сыромолотого гипса для фирмы ВОЛМА в г.Волгоград который состоит из четырех производственных линий (Рисунок-2). В конце августа начаты и в данный момент продолжаются пуско-наладочные работы четырех линий и уже получены первые хорошие результаты гипсового вяжущего, вспученного перлита и другой продукции.

- Комплексный завод по производству гипсового вяжущего, сухих строительных смесей, вспученного перлита и крупного перлита для фирмы Bias Tech в Казахстане (Рисунок-3). Первая стадия пуско-наладочных работ выполнена и достигнут результат производства качественного гипсового вяжуго и вспученного перлита.

- Завод по производству микронного кальцита для фирмы Filli Boya в Турции которая является мировым лидером по производству лакокрасочной продукции в мире.

А также в текущем году мы планируем запуск комплексного завода по производству гипсового вяжущего, микрокальцита, сухих строительных смесей и вспученного перлита для фирмы Karavil в г.Диярбакыр, юго-восточной части Турции и завод по производству гипсового вяжущего и вспученного перлита для фирмы Юнис в России.

Рисунок-1

Рисунок-2

Рисунок-3

Основные причины выбора технологии и сотрудничества с компанией Erisim Makina на наш взгляд заключается в следующем:
- комплексное решение и реализация проектов путем постройки заводов под ключ, которая начинается от проектирования технологического процесса и всего завода в комплексе вместе с вспомогательными конструкциями, поставки всего технологического оборудования и продолжается монтажом, пуском в эксплуатацию, обучением и предоставлением гарантии на качество производимой продукции и на оборудования. Благодаря этому у инвесторов появляется возможность минимизирования всех возможных рисков инвестиции.
- правильные технические решения, высокое качество технологии и полностью автоматизированная эксплуатация заводов. Благодаря этому, низкая сибестоимость производства продукции.
- поставка оборудования и постройка заводов в короткие сроки.
- гибкий подход компании к техническим и финансовым возможностям клиентов.
- опыт и профессионализм компании в глобальном масштабе

II. Гигантский Завод для Фирмы Кнауф в рекордные сроки

Компания Erisim Makina в 2009 году построила под ключ гигантский завод для фирмы KNAUF в рекордном сроке 11 месяцев в столице Турции, г.Анкара. Завод состоит из трех производственных линий:

1) Технологическая линия по производству гипсового вяжущего и сухих строительных смесей мощностью 1800 тонн/сутки.
2) Технологическая линия по производству микрокальцита мощностью 400 тонн/сутки.
3) Технологическая линия по производству вспученного перлита мощностью 15 м3/час.

Строительство завода было начато компанией Erisim Makina в Ноябре-2008 г. В результате усердного старания и профессиональной работы квалифицированной команды, в Августе-2009 г. завод был введен в эксплуатацию. Через месяц с момента ввода в эксплуатацию завод начал работать на полную производительную мощность. В строительстве завода была использована самая современная технология производства и высококачественное оборудование, что дало возможность производства в непрерывном процессе широкий ассортимент гипса и сухих смесей выкого качества. Управление и контроль завода выполняется полностью в автоматическом режиме. Эксплуатция такого крупного завода выполняется всего 20 работающим персоналом, невключая руководство и тех-обслуживание. С помощью высокой системы автоматизации, чтобы выйты на режим работы

завода в автоматическом режиме достаточно только нажатие оператором на пять кнопок на экране компьютера. Благодаря этому, на заводе работает низкое количество работающего персонала. Данный завод, строительство которого выполнялось на условиях «под ключ», которое включает в себя поставку всего оборудования завода, изготовление и поставка металлоконструкции, силосов и другого нестандартного оборудования, монтаж, пуска в эксплуатацию, обучение и гарантийное обслуживание, является одним из самых крупных заводов в мире в своей отрасли.

III. Новые технологические решения в производстве гипса

С целью повышения качества производимой гипсовой продукции, уменьшения сибестоимости производства и автоматизирования технологического процесса, фирма Erisim Makina сделала ниже указанные разработки и развития в технологие и получены результаты на всех выше указанных заводах:

а) Гипсоварочная технология:

- С помощью сита установленное на вращающуе печи, частотного преоброзователя на приводной части печи, и весового ленточного конвейера, смогли изготовить гипсовое вяжущее для дольнейщего применения его в производстве сухих смесей и ГКЛ. А также мы смогли изготовлять гипсовое вяжущее в разных фазах и в результате уменьшить применение химических добавок при производстве сухих смесей и сисбестоимость готовой продукции.
- Применение ленточного весового конвейера для равномерной подачи гипсового щебня в вращающуюся печь, обеспечивает стандартизацию качества гипсового вяжущего путем стабильного количество подачи сырья в печь в определенный периуд времени
- Применение особого экономического и эфективного газо-горелочного оборудования с рабочим диапазоном 1/10, обеспечивает экономичное и качественное производство вяжущего. Горелка автоматически регулирует себя в рабочем диапазоне 1/10 в зависимости от количества горячего пара, который образовывается от гипсового сырья подаваемого в печь.
- Узел перемешивания и обогащения горячего воздуха, который находется на печи, обеспечивает применение горячего отходного газа на выходе дымоходной трубы. А также гипсовый щебень подается в данный узел и входет в контакт с горячим воздухом. Благодаря этому предотвращается контакт гипсового сырья с пламенем, несжигая сырье осуществляется варка гипса с допустимым количеством анхидрита.
- Контроль качества гипсового вяжущего основан на измерении температуры горячего пара гипса, который образуется на выходе печи через не-

сколько секунд после подачи гипсового сырья в печь. Благодаря этому качество гипсового вяжущего контролируется и стабилизируется еще в начале процесса варки и для производства сухих строительных смесей обеспечивается стабильное гипсовое вяжущее.

На схеме-1 указана технологическая схема гипсоварочного отдела взятая из рабочей программы завода.

б) Технология измельчения и классифицирования:

Принцип работы уникальной технологии измельчения и классифицирования фирмы Erisim Makina, основан на производстве гипса различной фракции от 0-100 мкм и до 0-800 мкм полностью в автоматическом режиме. Отдел измельчения и классифицирования имеет различные альтернативные пути производства, которые обеспечивают производство различных фракций продукции. Установленная мощность данного отдела очень низкая по сравнению с производительной мощьностью. Основные оборудования данной технологии это две центробежные мельницы и динамический воздушный сепаратор. В схеме №:2 указана технологическая схема отдела измельчения и классифицирования взятая из рабочей программы завода с параметрами производства. На выше указанных построенных заводах мы разработали систему и возможность возврата готовой продукции из отдела складирования на отдел измельчения-классифицирования. Благодаря этому, даже если будут ошибки оператора, нет никаких рисков производства отходного/дефектного продукта. Мы гарантируем производство продукции только хорошего качества. А также с помощью простой системы выгрузки продукции из силосов, появилась возможность усреднения производимой продукции.

Схема-1

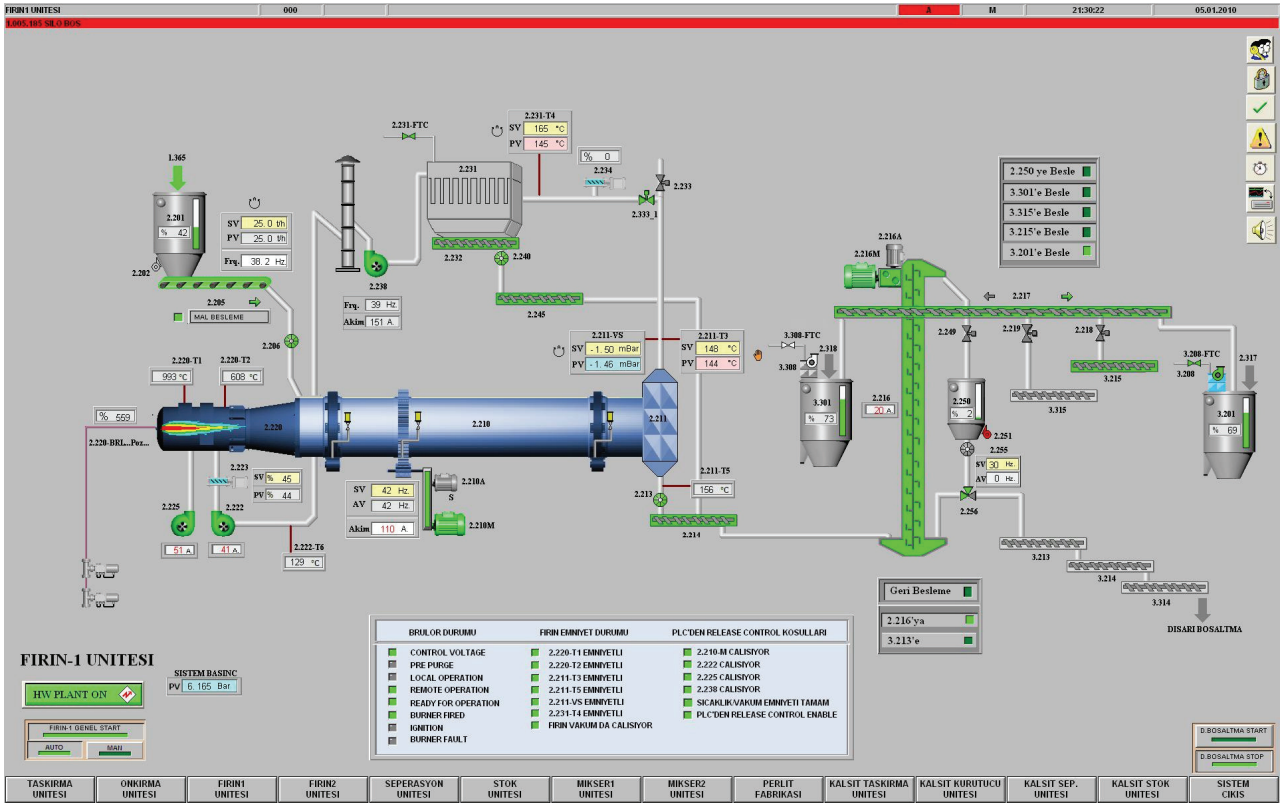

FIRIN1 UNITESI
000
A
M
21:30:22
05.01.2010
1.005.185 SILO BOS
2.250 ye Besle
3.301'e Besle
3.315'e Besle
3.215'e Besle
3.201'e Besle
Geri Besleme
2.216'ya
3.213'e
DISARI BOSALTMA
FIRIN-1 UNITESI
SISTEM BASINC
PV 6.165 Bar
HW PLANT ON
FIRIN-1 GENEL START
AUTO
MAN
BRULOR DURUMU
CONTROL VOLTAGE
PRE PURGE
LOCAL OPERATION
REMOTE OPERATION
READY FOR OPERATION
BURNER FIRED
IGNITION
BURNER FAULT
FIRIN EMNIYET DURUMU
2.220-T1 EMNIYETLI
2.220-T2 EMNIYETLI
2.211-T3 EMNIYETLI
2.211-T5 EMNIYETLI
2.211-VS EMNIYETLI
2.231-T4 EMNIYETLI
FIRIN VAKUM DA CALISIYOR
PLC'DEN RELEASE CONTROL KOSULLARI
2.210-M CALISIYOR
2.222 CALISIYOR
2.225 CALISIYOR
2.238 CALISIYOR
SICAKLIK/VAKUM EMNIYETI TAMAM
PLC'DEN RELEASE CONTROL ENABLE
D.BOSALTMA START
D.BOSALTMA STOP
TASKIRMA UNITESI
ONKIRMA UNITESI
FIRIN1 UNITESI
FIRIN2 UNITESI
SEPERASYON UNITESI
STOK UNITESI
MIKSER1 UNITESI
MIKSER2 UNITESI
PERLIT FABRIKASI
KALSIT TASKIRMA UNITESI
KALSIT KURUTUCU UNITESI
KALSIT SEP. UNITESI
KALSIT STOK UNITESI
SISTEM CIKIS

Схема-2

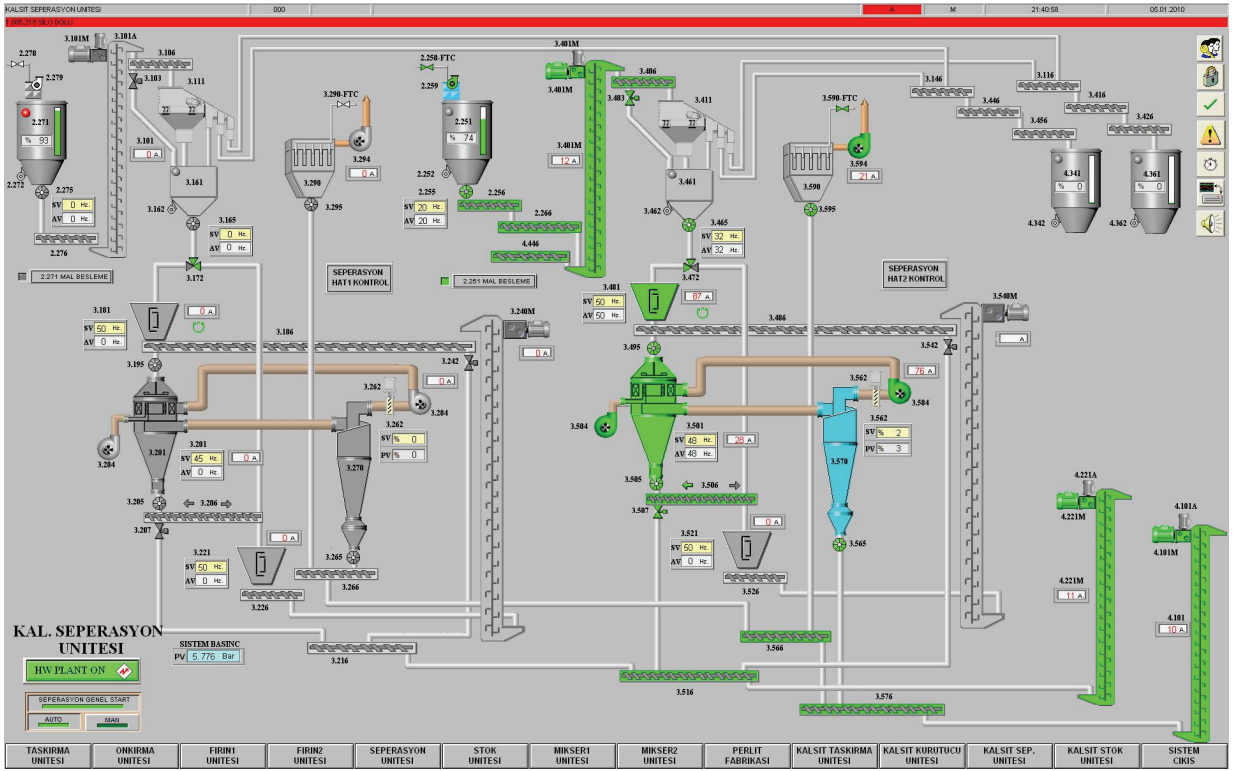
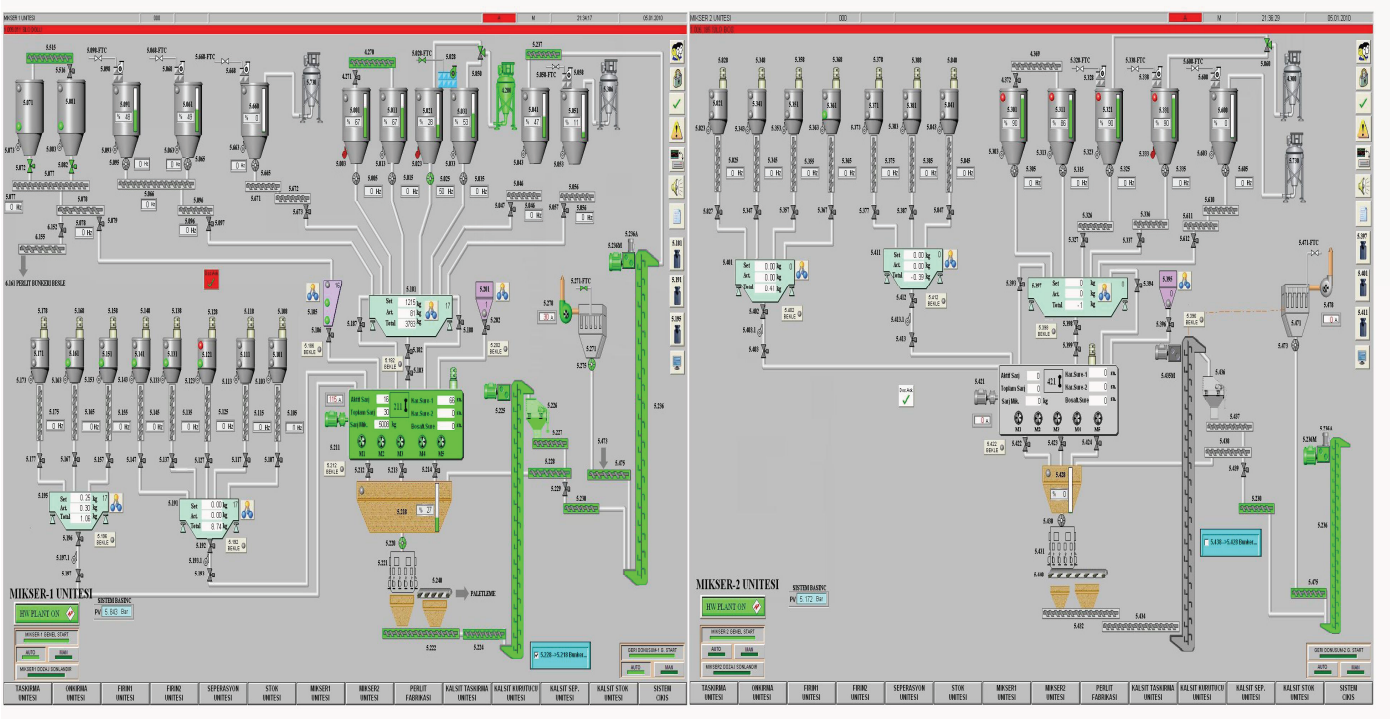

KALSIT SEPERASYON UNITESI
000
21:40:58
05.01.2010
KAL. SEPERASYON UNITESI
HW PLANT ON
SEPERASYON GENEL START
AUTO
MAN
SISTEM BASINC
PV 5.776 Bar
SEPERASYON HAT1 KONTROL
SEPERASYON HAT2 KONTROL
2.271 MAL BESLEME
2.251 MAL BESLEME
TASKIRMA UNITESI
ONKIRMA UNITESI
FIRIN1 UNITESI
FIRIN2 UNITESI
SEPERASYON UNITESI
STOK UNITESI
MIKSER1 UNITESI
MIKSER2 UNITESI
PERLIT FABRIKASI
KALSIT TASKIRMA UNITESI
KALSIT KURUTUCU UNITESI
KALSIT SEP. UNITESI
KALSIT STOK UNITESI
SISTEM CIKIS

Схема-3



IV. Технология для производства сухих строительных смесей

Фирма Erisim Makina также производит оборудования для производства ССС на гипсовой и цементной основе.

Производство качественных ССС в основном зависит от процесса взвещивания-дозирования и смешивания. В схеме №:3 указана технологическая схема установки по производству ССС, которая состоит из двух производственных линий взятая из рабочей программы завода с параметрами производства. На одном из смесителей производятся шпатлевочные смеси, на другом штукатурные смеси. Для практичного и серийного производства мы советуем осуществлять производство штукатурочных и шпатлевочных смесей на отдельных смесителях установленных параллельно друг к другу.

- наша фирма автоматизировала и упростила подачу химических добавок на башню сухих смесей путем применения пневмо-камерных насосов.

- На зводах с высокой производительной мощьность использованы смесители с производительностью 6 тонн/замес. С помощью быстрого выполнения взвешивания-дозирования-перемешивания цикл изготовления такой мощьности занемает всего 5 минут. Были достигнуты результаты среднего цикла только перемешивания до 30 секунд на 1 тонну, при этом качество перемешивания оставалось одинаковое.

- С помощью особой системы трубопровода между смесителем, бункером над фасовкой и весовым бункером мы смогли проконтролировать поток воздуха и избыточное давление которое образовывается при процессе перемешивания. В результате этого понизили срок выгрузки добавок из дозаторного оборудования и повысили точность дозировки как основных так и химических добавок.

МЕЛЬНИЦЫ «Gebr. Pfeiffer» ДЛЯ РАЗМОЛА И КАЛЬЦИНАЦИИ ГИПСА

Йорк Райхардт

Предприятия по переработке гипса уже много лет используют оборудование «Gebr Pfeiffer AG». Оборудование, поставляемое нашей компанией, варьирует от отдельных агрегатов, а именно, валковых мельниц MPS, шаровых и молекуляторных мельниц, сепараторов и гипсоварочных котлов, до полного комплекта оборудования для заводов по производству гипса.

Процесс кальцинации либо происходит в валковой мельнице MPS, либо в гипсовом котле GK, либо начинается в мельнице и заканчивается в котле.

ВАЛКОВАЯ МЕЛЬНИЦА MPS

Сегодня по всему миру используются более 2000 валковых мельниц MPS производительностью более 600 т/ч цементного сырья, 250 т/ч цемента и 90 т/ч угля и полугидрата типа бета.

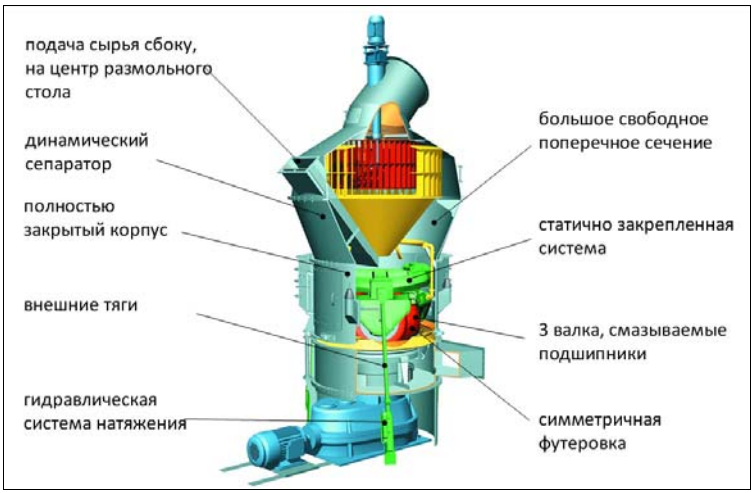


рис. 1

Все мельниц MPS используют единый принцип размола **(рис. 1)**.

Загружаемый материал размалывается между тремя стационарными мелющими валками и вращающейся размольной плитой путем сжатия и

сдвига. Сила сжатия, требуемая для измельчения, создается системой гидропневматического натяжения.

Материал размалывается и передается центробежной силой на стационарное кольцо со штуцерами для воздуха. Горячие газы, проходящие через кольцо со штуцерами, смешиваются с материалом и создают флюидизированный слой, в котором происходят процессы сушки и/или кальцинирования. Размолотый материал переносится газами в сепаратор. Материал делится на тонкий помол и крупную фракцию в зоне сепарирования около вращающегося колеса сепаратора. Крупная фракция падает в центр зоны размола. Готовый продукт покидает сепаратор вместе с потоком газа и отделяется от газа в фильтре, расположенном далее. При пуске агрегата валки подняты, что упрощает процедуру пуска и уменьшает необходимый пусковой вращающий момент.

Для размола натурального гипса, независимо от того, включено ли определенное количество десульфуризованного гипса или иного вторичного материала, удельное потребление энергии на приводе мельницы варьируется от 2,5 до 5,5 кВт/ч, т.е. оно достаточно низкое.

Однако количество тепловой энергии, требуемой для размола-кальцинирования, достаточно высоко. Более того, из-за влияния на качество продукта, тепловой процесс, имеющий место во время размола-кальцинирования, должен быть значительно более стабильным, чем процесс, имеющий место при размоле-сушке. Главные приводы мельницы MPS GC оборудованы преобразователями частоты для регулировки скорости с тем, чтобы оптимальным образом приспособить механическую нагрузку размольного слоя между мелющими валками и размольной плитой к условиям кальцинирования.

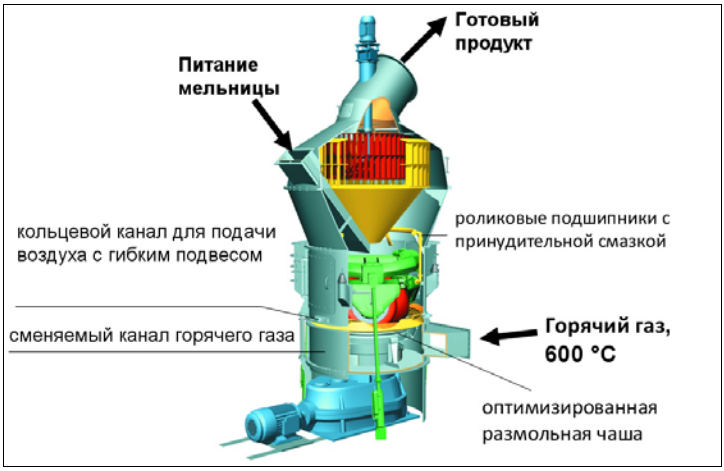


рис. 2

С учетом вопросов экономичности и размера мельницы, уровень температуры повышается до 600°C после размольно-кальцинирующих мельниц серии MPS GC. **(рис. 2)**
Этот более высокий уровень температуры ведет к некоторым изменениям в конструкции агрегата, особенно в зоне канала горячего газа, размольного стола, кольца со штуцерами для воздуха, подшипников валков и высокоэффективного сепаратора.

Подшипники трех валков и сепаратора расположены в зоне, где температура равна 160 °C, но запроектированы и выполнены на работу при температуре 160 °C. Для улучшения работы, подшипники размольных валков имеют принудительную смазку, причем масло охлаждается и очищается за пределами мельницы.

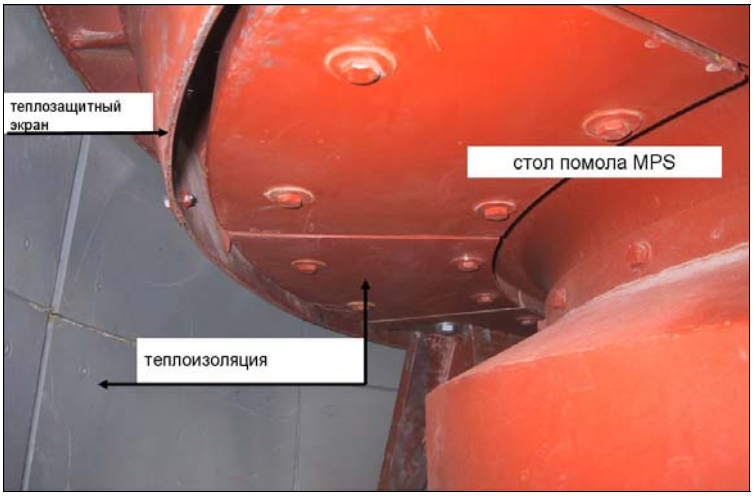


рис. 3

Канал горячего газа имеет слоистую теплоизоляцию с внутренней стороны для защиты внешнего корпуса. Он также имеет легкозаменяемую конструкцию благодаря имеющимся фланцам (**рис.3**).

При кальцинировании гипса размольная плита подвергается гораздо более сильным термальным нагрузкам, чем при размоле. Следовательно, конструкция плиты рассчитана на эти нагрузки и исполнена с применением современных FEM-технологий. Плита дополнительно защищена щитом и термической изоляцией.

Использование сегментированных покрытий плиты и сегментированного направляющего конуса воздуха являются дальнейшими мерами по уменьшению воздействия высокой температуры. Кольцо со штуцерами для воздуха снабжено гибкими элементами подвески и дает возможность теплового расширения без подвергания стрессу других частей мельницы (**рис.4**).

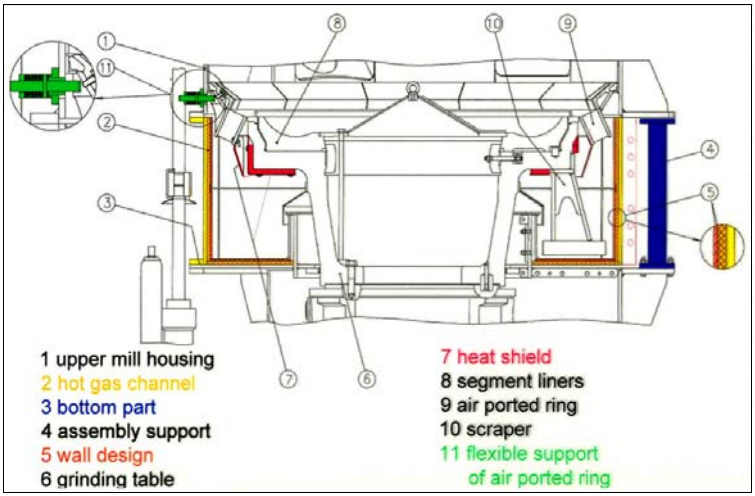


рис. 4

Эксплуатационные результаты мельниц серии MPS GC

Типичная установка, производящая полугидрат с содержанием кристаллизационной влаги около 5.5 % включает (**рис. 5)**

- измерительное оборудование
- валковую мельницу MPS
- генератор горячего газа
- фильтр и вентилятор, а также
- удаление продукции

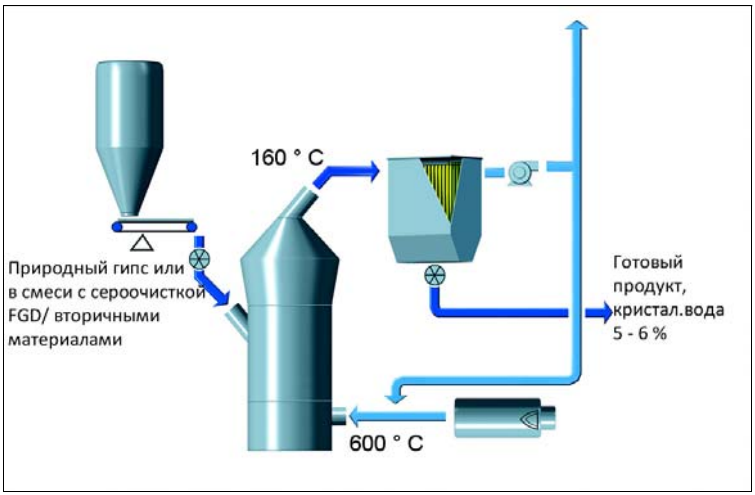


рис. 5

Требования по удельной теплоемкости - около 200 ккал/кг полугидрата, потребление электроэнергии для мельницы, сепаратора и вентилятора варьируется между 12 и 15 кВт-ч/т.

Самые крупные установки с мельницами MPS 2800 GC были успешно введены в эксплуатацию в США и Японии, они имеют производительность 90 т/ч полугидрата (**рис.6**).

United States Gypsum, Чикаго, США

MPS 2800 GC, 600 кВт

размол-кальцинация

сырье:	гипсовый камень	
в эксплуатации с:	2007	
	гарантия	факт
производительность		
по готовому продукту:	90.7	94.5 т/ч

рис. 6

Мельница MPS может иметь конструкцию, рассчитанную на переработку до 60 % десульфуризованного (FGD) гипса и 40 % природного гипса (**рис.7**).
На предприятии компании КНАУФ в России, в г.Кунгуре уже 5 лет успешно работают две мельницы MPS 200 GC, каждая имеет производительность 30 т/ч полугидрата.

рис. 7

Производительность мельниц MPS GC, работающих по размолу-кальцинации гипса, варьирует от 4 до 90 т/ч полугидрата (**рис.8**), а энергопотребление равно соответственно 30-600 кВт. Верхний предел производительности мельницы ограничен не особенностями ее конструкций, а лишь тем, что Заказчику пока не нужны более мощные мельницы. Со своей стороны мы готовы предложить вам более высокопроизводительную мельницу, так как большое число наших мельниц крупнее MPS 5000 работают на цементных заводах, производя более 600 т/ч сырьевой муки.

customer	*тип*	*пр-ть, т/ч*	*kBm*	*год*
United States Gypsum, США	MPS 2800 GC	90	600	2005
Marubeni, Япония	MPS 2800 GC	90	500	2006
для Babcock на Gacki, Польша	MPS 2500 GC	60	355	2001
для BSH for Abu Dhabi, ОАЭ	MPS 225 GC	60	355	2007
для Knauf Eng. на Кунгур, Россия	MPS 200 GC	30	200	2004
для Knauf Eng. на Кунгур, Россия	MPS 200 GC	30	200	2002
Knauf GmbH, на Escuzar, Испания	MPS 200 GC	45	250	2006
Knauf GmbH, на Escuzar, Испания	MPS 200 GC	45	250	2006
для Knauf Eng. на Fleurus, Алжир	MPS 200 GC	45	250	2006
для Knauf Eng. на Knauf Байкал,Россия	MPS 200 GC	45	250	2007
для Knauf Eng. на Knauf Байкал,Россия	MPS 200 GC	45	250	2007
для BSH for Queretaro, Россия	MPS 180 GC	26	160	2001
Knauf Austria, на Knin, Хорватия	MPS 180 GC	24	160	2002
для Knauf Eng., Казахстан	MPS 180 GC	30	160	2002
для Knauf Eng., Бухара, Узбекистан	MPS 180 GC	24	160	2007
для BSH на Queimados, Бразилия	MPS 140 GC	24	90	1998
для Ferrostaal на Yesos Ind, Мексика	MPS 140 GC	26	160	2000
для BSH, Атырау, Казахстан	MPS 80 GC	4	30	1999

рис. 8

ГОМОГЕНИЗАТОР Claudius Peters – ГИПСОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЗАТРАТ И ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА

Х. ВЕТЕГРОВЕ, Claudius Peters Projects GmbH (Германия)

Компания Claudius Peters известна во всем мире как поставщик ключевых технологий для производства гипсовых вяжущих, начиная от складской техники для сырья до всемирно известных кальцинирующих мельниц типа EM, а также оборудования в области пневмотранспорта, силосов, смешивания, упаковочных и отгрузочных систем. Поставка может осуществляться как в виде отдельных элементов, так и проектов «под ключ».

Claudius Peters предлагает различную технику и технологии для гипсовой промышленности в зависимости от ассортимента продукции и объема производства:

- штабелеукладчики и штабелеразборщики для усреднения исходного сырья;
- вертикальные тарельчато-шаровые мельницы Claudius Peters *для одновременного помола, сушки, кальцинации и сепарации гипса;*
- гомогенизаторы Claudius Peters;
- гипсоварочные котлы;
- кальцинаторы высокотемпературного обжига для получения многофазного гипса;
- горизонтальные ударные мельницы для дезагломерации и кальцинации синтетического гипса;
- охладители гипса (барабанного и пневматического типов);

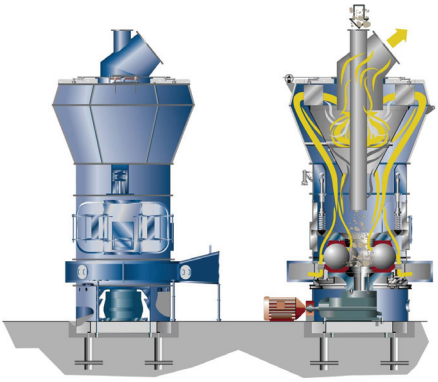


Рис. 1. Вертикальная тарельчато-шаровая мельница EM Claudius Peters

- силосное и отгрузочное оборудование навального гипса;
- пневмотранспорт (пневмовинтовые и камерные насосы, эйрлифты, струйные насосы, аэрожелоба);
- оборудование сухого смешивания для производства сухих смесей;
- системы упаковки гипса в мешки и укладки мешков на паллеты

Производство гипсового вяжущего на основе вертикальной тарельчато-шаровой мельницы EM

Из бункера сырьевой гипсовый камень поступает в цепной скребковый питатель Claudius Peters или на ленточные весы, позволяющие равномерно подавать материал в систему помола и кальцинации (рис. 1, 2). Равномерная непрерывная подача необходима для строгого контроля параметров системы и производства гипса однородного качества. Под действием центробежной силы гипс равномерно распределяется под мелющими шарами и выводится из зоны помола через внешний край нижней мелющей тарелки, где вовлекается в поток горячего газа, поступающий из генератора горячего газа с температурой до 620°C и поднимающийся снизу вверх к сепаратору. Равномерное распределение материала по периметру нижнего мелющего кольца, а также оптимальное распределение горячего газа благодаря особому способу подачи воздуха в сопло обеспечивает равномерную сушку и обжиг гипса.

До поступления в сепаратор частицы крупных размеров оседают в зоне помола благодаря гравитационной силе. Оставшиеся частицы поступают в сепаратор (статический или динамический), где происходит процесс разделения материала. Материал, измельченный до заданной тонкости помола, выносится из мельницы с потоком горячего газа. Конечный продукт отделяется от газового потока в пылеуловителе. Система работает в замкнутом контуре, т.е. значительная часть горячего воздуха, использованного для кальцинации, очищается и повторно подается вместе с горячими газами газогенератора в мельницу.

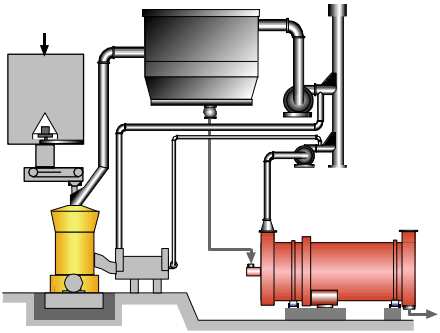


Рис. 2. Технологическая схема цеха кальцинации гипса на основе мельницы EM Claudius Peters

Гипсовое вяжущее, осажденное в пылеуловителе, поступает в гомогенизатор или направляется в систему охлаждения.

Преимущества технологии помола и кальцинации гипса с использованием вертикальной тарельчато-шаровой мельницы Claudius Peters

Расход тепловой энергии в процессе помола и кальцинации гипса в тарельчато-шаровых мельницах ниже, поскольку при варке в котлах температура отходящих газов более высокая и большее количество