

DOI: 10.12737/article_59cd0c5892fe38.35639609

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

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КОМПОЗИЦИОННОЕ ГИПСОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА*

mdrebezgova@mail.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

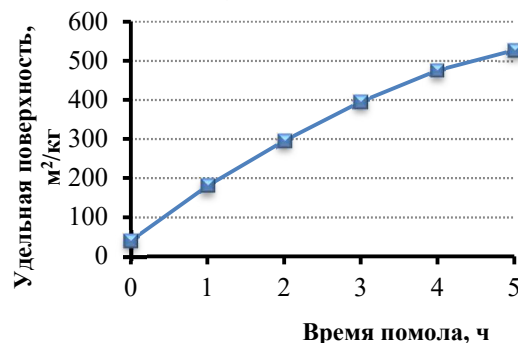


Рис. 1. Кинетика помола отходов ММС

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

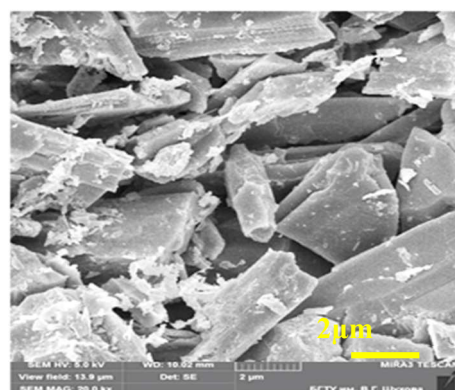
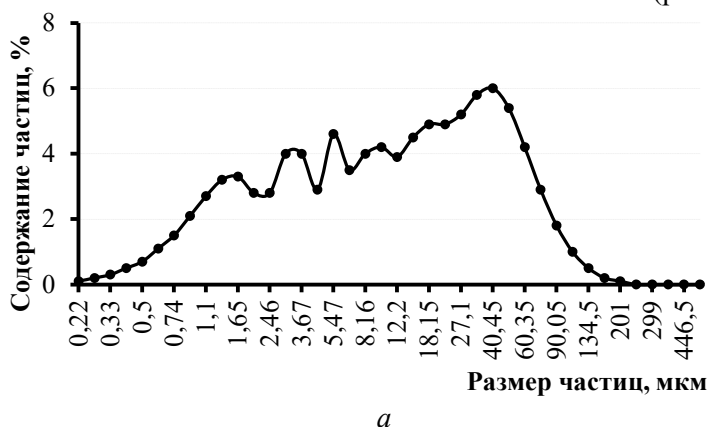


Рис. 2. Распределение частиц (а) отходов ММС и морфология их поверхности (б)

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

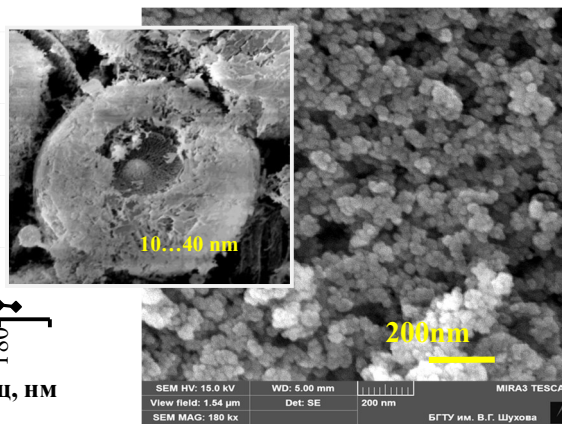
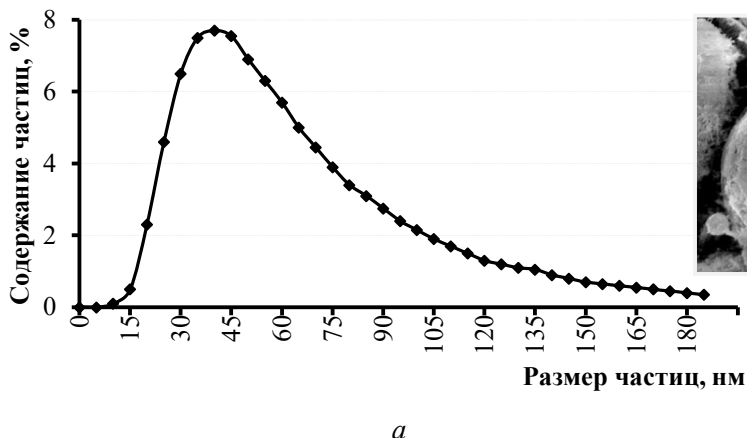


Рис. 3. Распределение частиц (а) НДП и морфология их поверхности (б)

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

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

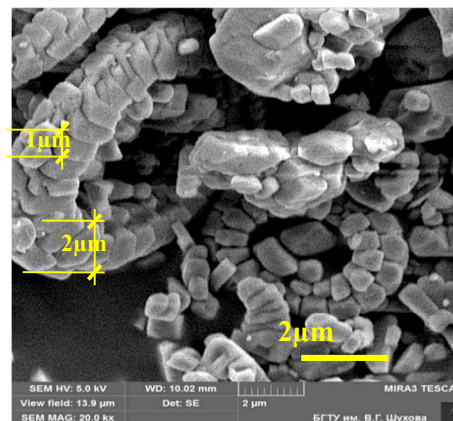
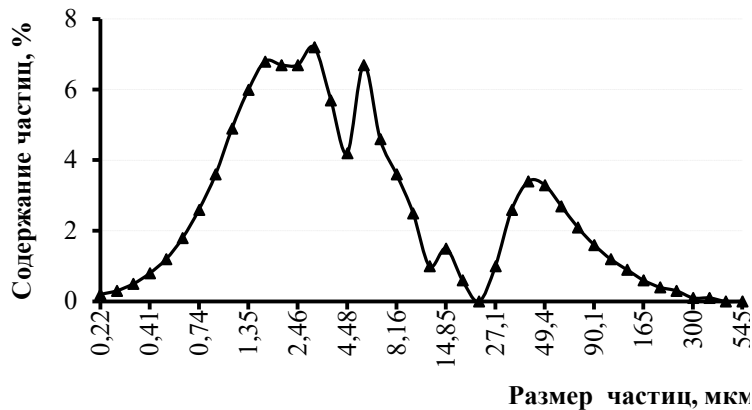


Рис. 4. Распределение частиц (а) мела и морфология их поверхности (б)

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

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

Таблица 1

Изменение концентрации CaO в водной суспензии КГВ

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

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

кремнеземаносит немонотонный характер (рис. 5).

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

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

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

нице отходы ММС мололи до $S_{уд}=500 \text{ м}^2/\text{кг}$, а затем домалывали (5, 10 и 15 мин), совместно с ПЦ (в соотношении 1:1) и мелом (1,5 % от массы

КГВ) и определяли оптимальное время его приготовления.

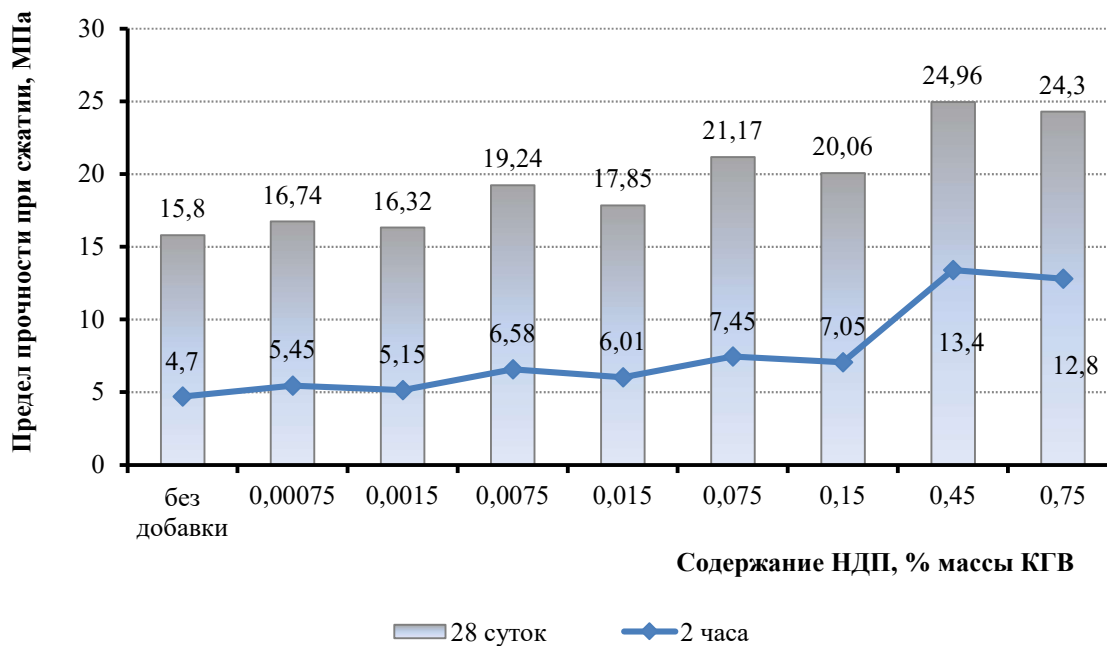


Рис. 5. Изменение прочности КГВ от содержания НДП кремнезема

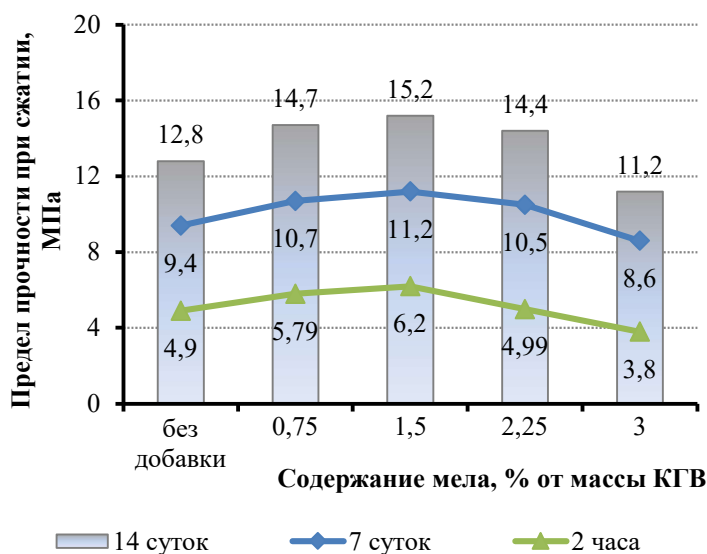


Рис. 6. Изменение прочности КГВ от содержания мела

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

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

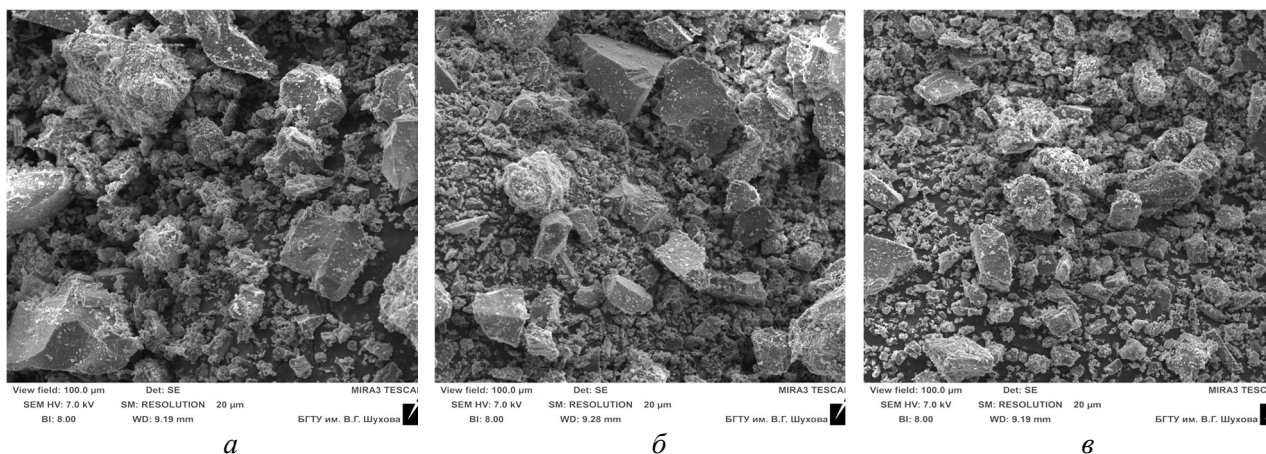


Рис. 7. Морфология поверхности, размер и характер частиц ММВ, полученные при помоле компонентов в течение: а – 5 мин; б – 10 мин; в – 15 мин

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

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

Таблица 2

Показатели свойств минерального модификатора вяжущего

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

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

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

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

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

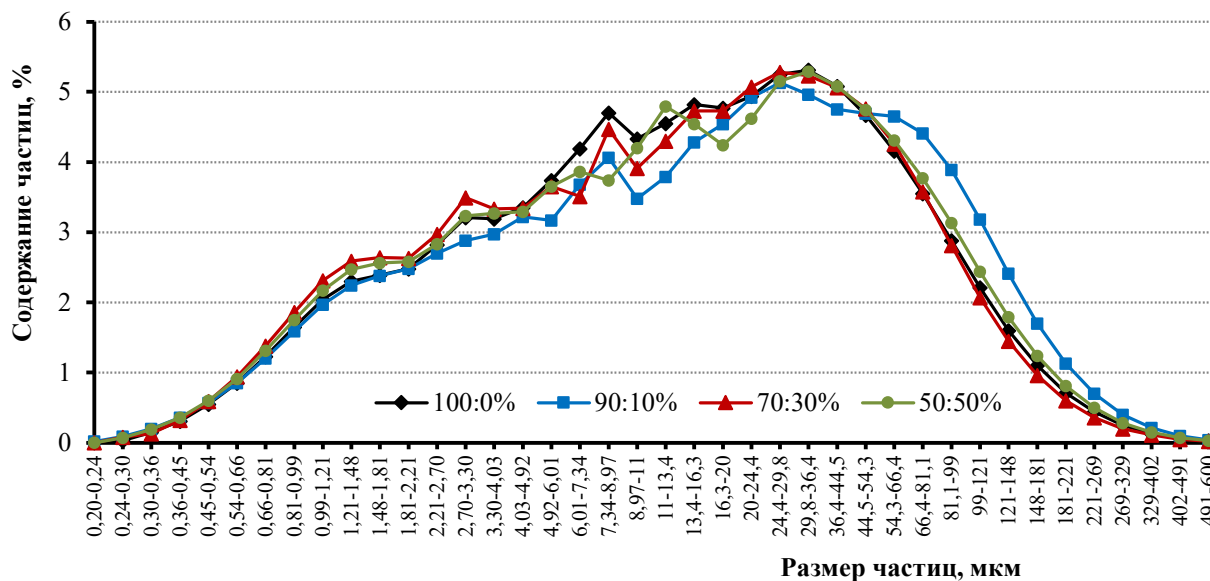


Рис. 8. Гранулометрический состав КГВ с различным соотношением Г-5 и Г-16

Таблица 3

Составы и основные свойства гипсовых вяжущих и КГВ

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

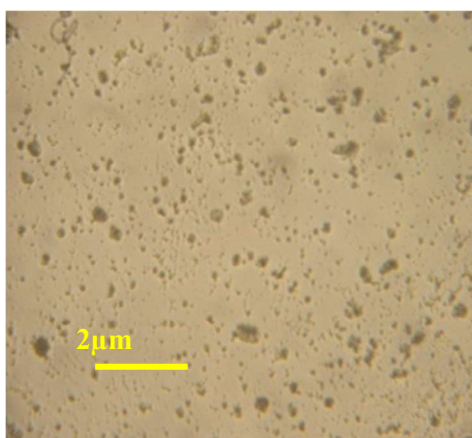


Рис. 9. Распределение частиц НДП в водной суспензии

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

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

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

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М.: Изд. АСВ, 2006. 526 с.
2. Коровяков В.Ф. Перспективы производства и применения в строительстве водостойких гипсовых вяжущих и изделий // Строительные материалы. 2008. № 3. С. 65–67.
3. Гончаров Ю.А., Дубровина Г.Г., Губская А.Г., Бурьянов А.Ф. Гипсовые материалы и изделия нового поколения. Оценка энергоэффективности. Минск: Колорград, 2016. 336 с.
4. Рахимов Р.З., Халиуллин М.И. Состояние и тенденции развития промышленности гипсовых строительных материалов // Строительные материалы. 2010. № 12. С. 44–46.
5. Бурьянов А.Ф. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. Москва: Изд-во Де Нова, 2012. 196 с.
6. Коровяков В.Ф., Бурьянов А.Ф. Научно-технические предпосылки эффективного использования гипсовых материалов в строительстве // Жилищное строительство. 2015. № 12. С. 38–40.
7. Муртазаев С.А.Ю., Чернышева Н.В., Аласханов А.Х., Сайдумов М.С. Использование композиционных гипсовых вяжущих на техногенном сырье в производстве стеновых материалов // Труды Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова, Грозный, 2011. № 11. С. 169–176.
8. Lesovik V.S., Tschernyschova N.W., Drebezova M.Y. Нанодисперсное кремнезёмсодержащее сырьё для повышения эффективности быстротвердеющих композиционных вяжущих (Nanodisperse kiesel säure haltige Rohstoffe zur Verbesserung der Effizienz schneller härten der Bindemittel mischungen) // 2. Weimar Gypsum Conference–Weimar, 26–27 März, 2014. P. 259 – 266.
9. Murtazaiev S.A.Y., Saidumov M.S., Lesovik V.S., Chernysheva N.V., Bataiev D.K.S. Fine-grained cellular concrete creep analysis technique with consideration for carbonation // Modern Applied Science. 2015. Т. 9. № 4. С. 233–245.
10. Tschernyschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.B., Drebesgowa M.J. Gipshaltige kompositbindemittel – zukunft des ökologischen bauens* В сборнике: 19-te INTERNATIONALE BAUSTOFFTAGUNG IBAUSIL (Weimar, 16-18 сентября 2015 г.), Weimar: Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität, 2015. С. 699–706.
11. Дребезгова М.Ю., Евсюкова А.С., Чернышева Н.В., Потапов В.В. К вопросу управления процессами структурообразования композиционных гипсовых вяжущих // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, члена-корреспондента РААСН, д-ра техн. наук, проф. В. С. Лесовика (Белгород, 15-16 марта 2016 г.), Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. Ч. 1. С. 263 – 268.

Информация об авторах

Дребезгова Мария Юрьевна, инженер.

E-mail: mdrebezgova@mail.ru

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

Чернышева Наталья Васильевна, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: Chernysheva56@rambler.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Шаталова Светлана Вячеславовна, магистр.

E-mail: Chernysheva56@rambler.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в августе 2017 г.

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

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

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

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

Information about the authors

Drebezgova Maria Yuryevna, engineer.

E-mail: mdrebezgova@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Chernysheva Nataliy Vasilevna, DSc, Professor.

E-mail: Chernysheva56@rambler.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Shatalova Svetlana Vyacheslavovna, engineer.

E-mail: Chernysheva56@rambler.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in August 2017

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