

УДК 666.81.84

Гипсозольные композиции

Байменова Г. Р.

Кыргызский государственный университет строительства, транспорта и архитектуры имени Н.Исанова, г.Бишкек, Кыргызская Республика

Baymenova G. R.

Kyrgyz State University of Construction, Transport and Architecture named after N.Isanov, Bishkek, Kyrgyz Republic

Аннотация. *Статья посвящена процессу утилизации техногенных продуктов, получаемых на Бишкекской ТЭЦ.*

Сульфогипс, получаемый обессериванием дымовых газов, соответствует сырью 1 сорта по содержанию $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и на его основе получен полуводный гипс Г-4-Б-III. Путем утилизации золы уноса с модифицирующими добавками получены водостойкие зологипсовые композиции, характеризующиеся достаточной прочностью (14-15МПа).

Ключевые слова: *техногенное сырье, сульфогипс, утилизация, модифицирующие добавки, золошлаковые смеси, наполнитель, композиционные гипсовые вяжущие, экологический эффект.*

Динамично возрастающие темпа строительства в Республике Кыргызстан требуют значительного увеличения выпуска композиционных строительных материалов, изготовленных по энерго-ресурсосберегающей технологии из местного сырья и техногенной продукции.

К таким материалам относятся гипсовые вяжущие и изделия на их основе.

Республика Кыргызстан обладает достаточно большими запасами природного гипсового и гипсо-содержащего сырья (глиногипсы, карбонатогипсы), а также техногенного сырья (многоотнажные золошлаковые отходы, отходы камнедробления и камнепиления) при комплексном использовании которых можно внести весомый вклад в развитие строительной индустрии.

К сожалению, гипсовая отрасль в республике не развита, хотя имеются достаточные основания для ее развития. Это наличие минерального сырья, достаточно глубокий опыт использования гипсовых материалов и изделий в древнем строительстве и в недалеком прошлом. Так, изделия из гипсоцементнопуццолоновых вяжущих, приоритет создания которых принадлежит советским ученым (Волженский А.В., Ферронская А.В), были изготовлены в заводских условиях для местного сельского строительства (кошары, коровники), которые использовались в жестких условиях агрессивной среды, высокогорья. Изделия изготавливались и испытывались с участием авторов (Волженский А.В., Ферронская А.В и др.). Изделия выдержали 30-40 лет использования [1].

В настоящее время ощущается потребность в стеновых материалах. При рациональном использовании имеющейся сырьевой базы на основе передовых технологий можно получить изделия, конкурирующие с зарубежными аналогами. Это в полной мере относится к получению гипсовых композиционных вяжущих (КГВ) с наполнителями из ЗШС (золошлаковой смеси) и стенового изделия на их основе.

Данное научное направление по разработке композиционных гипсовых вяжущих с использованием техногенного сырья весьма актуально.

Обзор литературы.

Перспективным направлением развития промышленности строительных материалов является разработка строительных композитов на основе гипсовых вяжущих, которые отвечают по экологической оценке международных стандартов, учитывающих все этапы жизненного цикла изделия, от добычи сырья и кончая утилизаций.

Водостойкие быстротвердеющие гипсосодержащие вяжущие позволяют значительно повысить обрабатываемость форм, эффективность производства, упростить технологию без ТВО (тепловлажностной обработки) и уменьшить себестоимость готовой продукции.

Низкая водостойкость гипсового вяжущего обусловлена высокой растворимостью дигидрата сульфата кальция, его высокой проницаемостью и расклинивающим действием воды при проникании в межкристаллические полости. Структура затвердевшего гипсового вяжущего характеризуется высокой сообщающейся пористостью с размерами в пределах 1,5-3,0 мкм, удлиненными кристаллами дигидрата сульфата кальция, которые имеют между собой точечные соединения, имеющие тенденции к разрыву при небольших напряжениях. Кроме этого дигидрат сульфата кальция характеризуется достаточно большим объемом межплоскостных (межкристаллических) пространств (полостей), в которые проникает вода, ослабляя связи и растворяя гипс [1].

Коровяковым В.Ф. разработана научная концепция, согласно которой КГВ представляют гомогенную смесь дисперсных композитов, одно из которых представляет функцию регулируемого раннего схватывания и быстрого набора прочности (гипсовые вяжущие). Другой – обеспечивает гидравличность вяжущего и дальнейший рост прочности за счет формирования нового типа структуры, способствующего повышению долговечности (активированный портландцемент или известь с кремнеземистыми минеральными компонентами). Третьи – модифицирующие добавки предназначены для снижения водопотребности вяжущего, способствуя его более полной и более быстрой гидратации, обеспечение сближения дислокаций, увеличивая тем самым количе-

ство контактов между частицами (пластификаторы, регуляторы схватывания и твердения) [4].

Для обеспечения долговечности гипсоцементно-кремнеземистых систем необходимо соблюдать следующие условия: обеспечить связывание большей части алюминатов с гипсом с образованием этtringита в начальный период твердения системы с одновременным повышением степени гидратации портландцемента; поддержание концентрации гидроксида кальция на требуемом уровне в процессе твердения для образования различных гидратных новообразований, в т.ч. низкоосновных гидроалюминатов кальция. Для этого количество кремнеземистых добавок должно соотноситься с количеством портландцемента и его минералогическим составом, а связывание гидроксида кальция кремнеземом должно происходить как в первоначальный период структурообразования, так и при длительном твердении.

Настоящая работа посвящена разработке гипсо-зольных композиций с использованием в качестве кремнеземистой добавки золы-унос Бишкекской ТЭЦ.

Для обеспечения связывания большей части алюминатов с гипсом с образованием этtringита в начальный период твердения с одновременным повышением степени гидратации портландцемента в композиции вводили механоактивированный портландцемент в количестве 0-10%.

Для связывания гидроксида кальция с образованием различных гидратных новообразований как в первоначальный период структурообразования, так и при длительном твердении вводили известь 0-4%.

Кроме того, известь способствует снижению растворимости гипса. При этом, количество кремнеземистых добавок должно соотноситься с портландцементом. Количество кремнеземистых добавок 0-30%.

Для интенсификации кристаллизации вводили (0-3%) K_2SO_4 , присутствие которого в растворе обуславливает высокие концентрации ионов калия и сульфата. Сульфат кальция и сульфат калия способны выделяется в виде двойной соли, в результате перекристаллизации которой формируется пространственная структура $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Фазовые превращения кристаллогидратных новообразований способствуют изменению кинетики расширения системы и общему снижению деформации.

В качестве базового компонента вяжущего использовался гипс Г-4, полученный из сульфогипса.

Используемые в работе материалы.

В работе использовался портландцемент ПЦМ400 Д20, характеризуется НГ-23,75%; сроками схватывания: начало 3ч 45мин, конец 4ч 30мин, Ризг 6,5 МПа; Рсж 42,2 МПа, $T=10,8$; $S=312$ м²/г. Минералогический состав представлен (%): CaS-63,3; C₂S-15,9; C₃A-5,4; C₄AF-12,5.

Полуводный гипс, полученный на основе сульфогипса и характеризующийся НГ=67%; начало схватывания – 12мин, конец схватывания 16мин; $\rho=1,04$ г/см³; Ризг 3,86МПа; Рсж 8,2МПа.

Строительная известь I сорта с содержанием CaO+MgO – 92%; не погасившихся частиц – 1%. Для интенсификации кристаллизации добавляли K_2SO_4 .

Физико-механические характеристики золы Бишкекской ТЭЦ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики золы Бишкекской ТЭЦ

Наименование модуля	Значение показателя
Глиноземистый модуль, $\rho = Al_2O_3 / Fe_2O_3$	5,38
Модуль основности, $M_0 = CaO + MgO / SiO_2 + Al_2O_3$	$\frac{3,53}{78,55} = 0,045$
Модуль активности, $M_a = Al_2O_3 / SiO_2$	$\frac{23,15}{55,4} = 0,41$
Удельная поверхность, м ² /кг	350-400

Пуццолановой активностью в составе зол обладают продукты обжига глин: аморфизированное глинистое вещество типа метакаолинита, аморфные SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и алюмосиликатное стекло. Высокая гидравлическая активность аморфизированного глинистого вещества связана с его высокой удельной поверхностью, которая создается в результате распада ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) на аморфные глинозем и кремнезем.

Термически обработанный кварц, содержащийся в золе, благодаря повышенной растворимости, взаимодействует с гидроксидом кальция. Чем выше концентрация гидроксида в жидкой фазе, тем активнее зола.

Более кислые минеральные добавки, имеющие модуль основности $M_0 < 1$, обладают повышенной активностью, о чем можно судить по величине глиноземного модуля ρ и модуля активности M_a . Гидравлическая активность золы возрастает с увеличением значений этих модулей. При этом, чем выше

модуль активности, тем быстрее твердеет зола в измельченном состоянии.

Важной особенностью золы является ее высокая интенсивная способность размалывания. Она использовалась как наполнитель в гипсовые вяжущие вещества.

С использованием экспериментально статистического моделирования была установлена область рецептур гипсо-зольных вяжущих, характеризующихся повышенной утилизацией золы и достаточной прочностью (10-14МПа): содержание золы 20-25%; извести 0-2%; портландцемента до 1,5% и K_2SO_4 1,5%.

$K_r \geq 0,6$ достигается при соблюдении оптимальной рецептуры слагаемых компонентов: количество золы $x_1=15\%$; извести $x_2=0-2\%$; K_2SO_4 $x_3=0-1,5\%$; цемента $x_4=0-3\%$.

То есть полученные гипсо-зольные композиты характеризуются достаточной прочностью и водостойкостью.

Структурообразование гипсо-зольных вяжущих.

Согласно существующим представлениям водостойкость смешанных гипсовых вяжущих, включающих в себе портландцемент, воздушную известь и золу унос ТЭЦ, обуславливается гидратацией названных компонентов, а также образованием сложных по составу гидросульфоалюминатов кальция. При этом предполагается, что последние кристаллизуются после возникновения первичного кристаллического каркаса двуводного сульфата кальция и, таким образом, уплотняют структуру искусственного камня, способствуя повышению его водостойкости [4].

Для повышения степени гидратации цемента в рассматриваемой системе вводимый портландцемент (10%) был подвержен активации (тонкому измельчению).

По минералогическому составу используемый цемент низкоалюминатный ($C_3A=5,4\%$), поэтому образование этtringита происходит в начальный период твердения. Одновременно клинкерные минералы вступают в реакцию взаимодействия с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, что повышает степень гидратации цемента и уплотняет систему.

Присутствие гидроксида кальция способствует понижению растворимости гипса и замедлению гидратации дигидрата кальция. Однако наличие гидрата окиси в системе способствует более полному прохождению гидратации клинкерных минералов и связыванию гидроксида кальция с составляющими золы (кварц, глинозем, кремнезем) с образованием дополнительного количества гидросиликатов, гидросульфатов алюминатов кальция.

Литература:

1. Ферронская А.В. Сб.матер.академ.чтений: Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов. Ч.1. М.:МГСУ, 2000, с. 47-56.
2. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986, 464 с.
3. Балдин В.П. Современные виды эффективных гипсовых изделий и способы их производства. Уч.пособ. М.: изд.ВНИИЭСМ, 1990, 142 с.
4. Коровяков В.Ф. Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. В сб.: М., ГАСНТИ, 2002, с.51-56.

Присутствие до 3% K_2SO_4 способствует образованию двойной соли сульфата кальция и сульфата калия, в результате перекристаллизации которых происходит формирование пространственной структуры $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и снижению общей деформации системы.

Спектроскопией установлено, что наряду с атомами кальция, серы и кислорода, четко фиксируются на спектрах кристаллические новообразования атомов кремния, что возможно только в структуре соединений гидросиликатов кальция.

Выводы:

- на Бишечской ТЭЦ путем обессеривания промышленных газов получен сульфогипс, который относится к гипсовому сырью 1 сорта и на его основе получен строительный гипс Г4-Б-III;

- для повышения водостойкости и прочности гипсовых вяжущих веществ методом экспериментально-статистического моделирования установлено, что использование золы-унос в качестве наполнителя совместно с известью, портландцементом и K_2SO_4 способствует регулированию сроков схватывания (удлинения), что важно в технологическом плане. Рост Кр (коэффициент размягчения) гипсового камня показывает повышение водостойкости гипсовых изделий за счет образования нерастворимых гидросиликатов в процессе гидратации клинкерных минералов взаимодействие компонентов золы;

- водостойкие модифицированные гипсовые вяжущие могут найти применение для производства изделий различного назначения;

- в рамках одного предприятия производится утилизация золы и сульфогипса, что экономически целесообразно.