УДК 631.821.2

В.Б. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ[1], канд. техн. наук, В.В. БЕЛОВ[1], д-р техн. наук, Т.Б. НОВИЧЕНКОВА[1], канд. техн. наук, А.Ф. БУРЬЯНОВ[2], д-р техн. наук, Ю.Ю. ПОЛЕОНОВА[1], инженер, К.С. ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ[1], магистр

[1] Тверской государственный технический университет (170023, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22);
[2] Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Ресурсосберегающие безобжиговые гипсовые композиты

В работе приведены результаты исследований возможности получения безобжиговых гипсовых композитов по ресурсосберегающей технологии на основе гипсовых отходов керамического производства и отходов производства базальтового волокна. Введение в состав сырьевой смеси базальтовой модифицирующей добавки позволяет не только повысить физико-механические свойства гипсового композита, но также значительно снизить себестоимость изделий и вовлечь в производство ценное техногенное сырье.

Ключевые слова: дисперсная система, структура, гипс, отходы производства, базальтовое волокно.

V.B. PETROPAVLOVSKAYA[1], Candidate of Sciences (Engineering), V.V. BELOV[1], Doctor of Sciences (Engineering), T.B. NOVICHENKOVA[1], Candidate of Sciences (Engineering), A.F. BURIANOV[2], Doctor of Sciences (Engineering), Yu.Yu. POLEONOVA[1], Engineer, K.S. PETROPAVLOVSKY[1], Master
[1] Tver State Technical University
[2] Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, 129337, Moscow, Russian Federation)

Resource Saving Unburned Gypsum Composites

The article presents results of the study of possibilities to obtain unburned gypsum composites with the use of resource saving technique on the basis of gypsum waste of ceramic production and waste of basalt fiber production. The introduction of a basalt modifying additive into the composition of the raw mix makes it possible not only to improve the physical-mechanical properties of gypsum composite but also significantly reduce the cost of articles and involve valuable anthropogenic raw materials in the production.

Keywords: disperse system, structure, gypsum, production waste, basalt fiber.

Решение проблем ресурсосбережения и энергоэффективности позволяет обеспечить высокую конкурентоспособность продукции в области строительных материалов и строительного производства в целом.

Внедрение безобжиговых технологий в производство гипсовых строительных изделий и конструкций могло бы не только снизить затраты на добычу, транспортир овку и переработку сырья, но и на сушку готовых изделий [1, 2].

Российская Федерация располагает значительными запасами гипсового камня, а вовлечение гипсовых и гипсосодержащих отходов создает дополнительные преимущества в конкурентной борьбе на строительном рынке [3, 4, 5]. В настоящее время в мире ежегодно добывается около 100 млн т гипсовой породы, одновременно в качестве побочных продуктов производится около 150 млн т синтетического гипса [6].

Повысить эксплуатационные характеристики безобжиговых изделий возможно за счет модификации их структуры минеральными добавками, повышающими их водостойкость и огнестойкость [7]. В настоящее время промышленность обладает рядом технологий по производству изделий, где в качестве добавки применяют равномерно распределенное в гипсовой массе минеральное волокно, например базальтовое для армирования гипсовой матрицы.

Интерес представляет не только базальтовое волокно, но и пылевидные отходы его производства. Ввиду того что применение базальтового волокна в производстве гипсовых изделий не всегда эффективно [8], в данной работе проведены исследования возможности получения модифицированных безобжиговых изделий на основе гипсовых отходов и базальтовой пыли.

В исследованиях возможность модификации гипсового камня ультрадисперсной базальтовой добавкой оценивали по результатам изучения физико-механических свойств безобжигового гипсового композита, получаемого методом полусухого гиперпрессования сырьевой смеси оптимального зернового состава.

В качестве основного исходного материала использовался техногенный гипс в виде отработанных форм Самарского фаянсового производства. Бинарные смеси гипсовых порошков отвечали ГОСТ 125–79** (содержание дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в составе отхода в среднем составляло 87 %). Порошки различной тонины помола получали путем дробления отходов в щековой дробилке с последующим помолом в лабораторной шаровой мельнице. Приготовление бинарных сырьевых смесей производилось перемешиванием вручную.

В качестве ультрадисперсного модификатора в исследованиях использовались отходы производства базальтового волокна ООО «Парок» (Тверская обл.).

Анализ содержания аморфной фазы в образцах выполнялся методом сравнения площадей гало и рефлексов кристаллических фаз. Фазовый состав базальтового отхода приведен в табл. 1. На зарегистрированной дифрактограмме отхода базальтового волокна (рис. 1) наблюдается увеличение фоновой интенсивности при d=2,5–3,4 Å, которое указывает на наличие в исследуемом материале аморфной составляющей.

Результаты количественного РФА по методу Ритвельда приведены в табл. 2.

Определение химического состава производилось на сканирующем микроскопе Quanta 200 с приставкой для элементного анализа Apollo 40 методом энергодисперсионной спектроскопии. Результаты проведенного анализа приведены в табл. 3, 4.

Зерновой состав гипсовых порошков и отхода базальтового волокна оценивали по результатам дисперсионного анализа с помощью лазерного анализатора типа FritschParticleSizer ‘analysette 22’ на базе МГСУ.

Результаты исследования гранулометрического состава порошкообразного отхода базальтового производства приведены на рис. 2.

Среднюю плотность и прочность прессованных гипсовых образцов-цилиндров, полученных методом полусухого прессования на лабораторном гидравлическом прессе и выдержанных 7, 14 и 28 сут во влажных условиях, оценивали по стандартным методикам согласно ГОСТу. Структурные особенности прессованного композита оценивали методом микроскопии с использованием прибора QIDDYCOME.

Эффективность модифицирующей добавки отхода базальтового производства оценивалась по величинам плотности и прочности безобжигового гипсового композита, полученного на основе сырьевых смесей порошков дигидрата. Содержание базальтовой добавки варьировалось в пределах от 0 до 15 %.

Таблица 1

Фазовый состав отхода производства базальтового волокна ООО «Парок» (мас. %)

Наименование	Кальцит	Доломит	Кварц	NaCl	Аморфная фаза
Отход дробления	2,9	19	4,9	13,2	60

Таблица 2

Фазовый состав техногенного гипсового камня Самарского фаянсового производства (мас. %)

Образец	Двуводный гипс	Ангидрит II	Доломит	Кварц
Техногенный гипсовый отход Самарского производства	87	–	11,9	1,1

Результаты проведенных исследований показали, что введение ультрадисперсного модификатора в состав сырьевой смеси от 5 до 10 % позволяет повысить прочность (рис. 3) и плотность прессованного композита (рис. 4).

Максимум прочности безобжигового гипсового композита составляет 42,26 МПа при 10 % содержания ультрадисперсного модификатора. Кинетика набора прочности безобжигового композита показывает, что введение добавки улучшает гранулометрический состав сырьевой смеси (рис. 5), обеспечивая тем самым плотную упаковку частиц в составе композита и его несколько повышенную среднюю плотность. Однако прочность в отдаленные сроки твердения для модифицированного композита не носит нарастающего характера, как это происходит в случае бездобавочного гипсового образца, что, по-видимому, объясняется более ранним окончанием процесса структурообразования (рис. 4). На рис. 5 приведен оптимальный гранулометрический состав сырьевой смеси модифицированного гипсового композита с 10 %-м содержанием ультрадисперсного модификатора, полученный с использованием программного расчетного комплекса.

Таблица 3

Химический состав техногенного гипсового камня Самарского фаянсового производства (мас. %)

№	Оксид	Содержание
1	SO_3	57,83
2	CaO	42,17

Таблица 4

Химический состав отхода базальтового производства ООО «Парок»

Наименование оксида	Содержание оксида, %
CO_2	1,45
Na_2O	1,58
MgO	9,06
Al_2O_3	12,14
SiO_2	52,67
SO_3	0,65
K_2O	0,57
CaO	13,92
TiO_2	1,1
Fe_2O_3	6,87

Исследования показали, что ультрадисперсный модификатор не только механически уплотняет структуру безобжигового композита, но и участвует в процессе структурообразования, что подтверждается результатами фазового анализа модифицированного гипсового камня (табл. 5) и исследованиями микроструктуры материала.

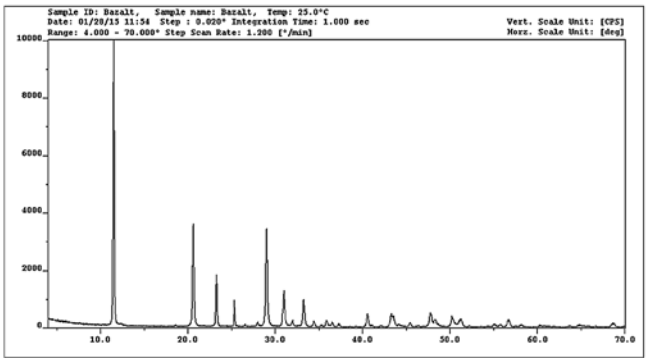

Рис. 1. Дифрактограмма отхода производства базальтового волокна ООО «Парок»

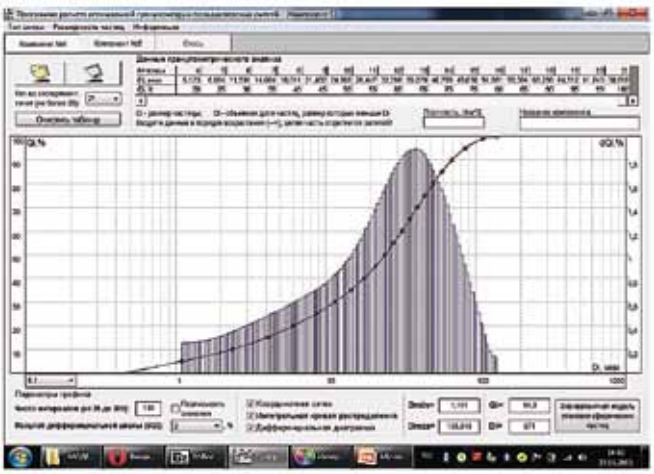

Рис. 2. Гранулометрический состав отхода базальтового производства ООО «Парок»

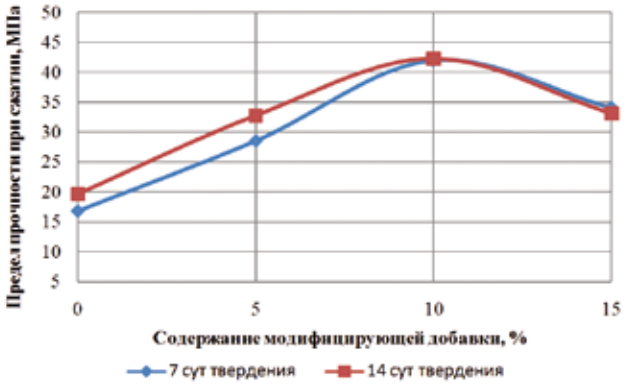

Рис. 3. Зависимость прочности гиперпрессованных гипсовых композитов от процентного содержания ультрадисперсного модификатора и сроков твердения

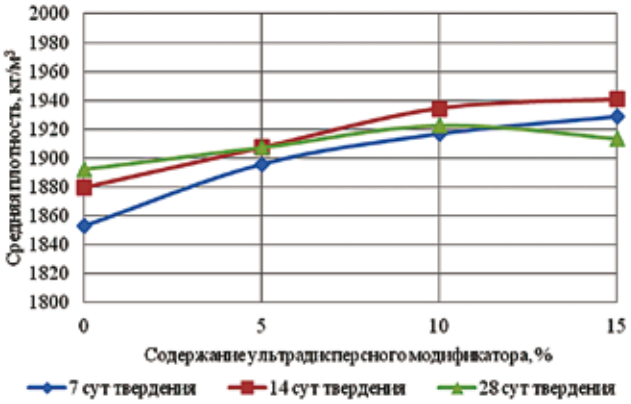

Рис. 4. Зависимость средней плотности гиперпрессованных гипсовых композитов от процентного содержания ультрадисперсного модификатора и сроков твердения

Таблица 5

Фазовый состав модифицированного гипсового композита с добавкой отхода базальтового производства

Наименование	Двуводный гипс	Полуводный гипс	Ангидрит II	Доломит	Кварц	Аморфная фаза
Безобжиговый гипсовый камень с добавкой базальтового отхода	86,5	-	2,6	0,9	-	10

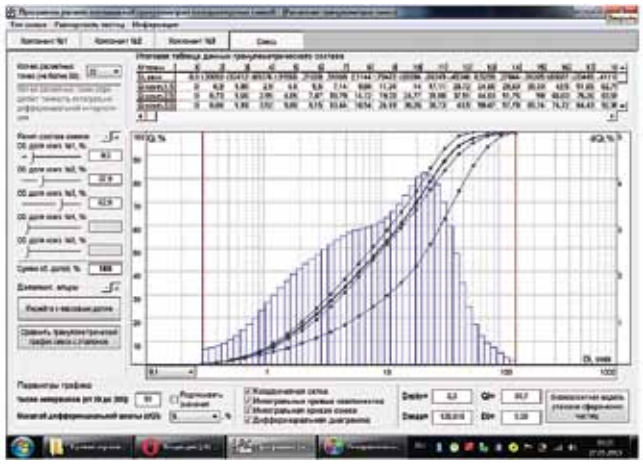

Рис. 5. Гранулометрический состав оптимизированной сырьевой смеси с 10 %-м содержанием ультрадисперсного модификатора

Участие ультрадисперсного модификатора в физико-химических превращениях, по-видимому, обусловлено достаточно высокой химической однородностью кристаллизующегося вещества и подложки согласно представленным исследованиям химического состава материалов.

Результаты микроскопических исследований структуры прессованных образцов безобжигового композита представлены на рис. 6.

Таким образом, установлено, что введение ультрадисперсного модификатора в состав прессованного гипсового композита обеспечивает повышение его физико-механических свойств, и в первую очередь прочности более чем в три раза.

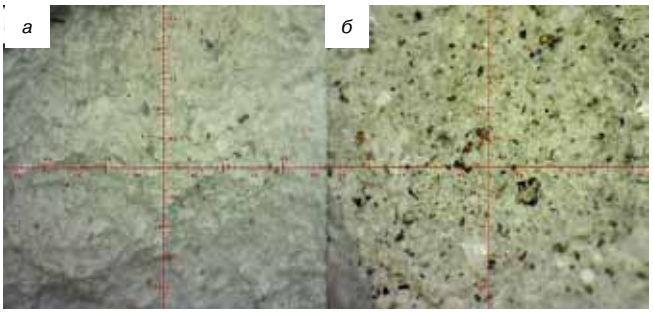

Рис. 6. Микроструктура прессованного композита на основе дигидрата сульфата кальция нормированного зернового состава на 7 сут твердения: а – без добавок; б – с ультрадисперсным модификатором

Повышенные эксплуатационные характеристикиполучаемого материала обеспечивают его преимущественное применение в производстве строительных изделий для индустриального и жилищного строительства, а применение в качестве основного сырья вторичных ресурсов – гипсовых отходов в виде отработанных форм для литья фаянсового производства и отходов производства базальтового волокна в качестве ультрадисперсного модификатора позволит повысить ресурсную составляющую безобжиговой технологии, а также повысить энергоэффективность производства и снизить себестоимость изделий.

Список литературы

1. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Новиченкова Т.Б. Регулирование свойств безобжиговых гипсовых материалов // *Строительные материалы.* 2008. № 8. С. 14–15.
2. Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Полеонова Ю.Ю., Бурьянов А.Ф. Модифицированные гипсовые безобжиговые композиты // *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 76–78.
3. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Новиченкова Т.Б., Бурьянов А.Ф., Пустовгар А.П. Оптимизация внутренней структуры дисперсных систем негидратационного твердения // *Строительные материалы.* 2010. № 7. С. 22–23.
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.
5. Морева И.В., Медяник В.В., Соколова Ю.А. К вопросу о комплексной активации компонентов при получении гипсовых вяжущих веществ // *Известия вузов. Строительство.* 2008. № 8. С. 17–20.
6. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новиченкова Т.Б. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. М.: Де Нова. 2012. 196 с.
7. Хежев Х.А., Пухаренко Ю.В. Гипсобетонные композиты, армированные базальтовыми волокнами // *Вестник гражданских инженеров.* 2013. № 2. С. 152–156.
8. Рязапов Р.Р., Мухаметрахимов Р.Х., Изотов В.С. Дисперсно-армированные строительные композиционные материалы на основе гипсового вяжущего // *Известия КГАСУ.* 2011. № 3. С. 145–149.

References

1. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V., Novichenkova T.B. Regulating properties unburned gypsum materialsю. *Stroitel nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 8, pp. 14–15. (In Russian).
2. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Poleonova Y.Y., Bur'yanov A.F. Modified Gypsum Unburned Composites. *Stroitel nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 5, pp. 76–78. (In Russian).
3. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V., Novichenkova T.B., Bur'yanov A.F., Pustovgar A.P. Optimization of internal structure of disperse systems of not hydration hardening. *Stroitel nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 7, pp. 22–23. (In Russian).
4. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V., Bur'yanov A.F. Hardening crystallization system based powders dihydrate gypsum. *Stroitelnye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 12, pp. 46–47. (In Russian).
5. Moreva I.V., Medyanik V.V., Sokolova Y.A. On the question of a comprehensive activation of components in the preparation of gypsum binders. *Izvestiya Vuzov. Stroitel'stvo*. 2008. No. 8, pp. 17–20. (In Russian).
6. Belov V.V., Bur'yanov A.F., Yakovlev G.I., Petropavlovskaya V.B., Fisher Kh.-B., Maeva I.S., Novichenkova T.B Modifikatsiya struktury I svoistv stroitel'nykh kompozitov na osnove sul'fata kal'tsiya [Modification of the structure and properties of composites based on building calcium sulfate]. Moscow: De Nova. 2012. 196 p.
7. Khezhev Kh.A., Pukharenko Y.V. Gypsum concrete composites reinforced with basalt fibers. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2013. No. 2, pp. 152–156. (In Russian).
8. Ryazapov R.R., Mukhametrakhimov R.Kh., Izotov V.S. Dispersion-reinforced construction composite materials based on gypsum binder. *Izvestiya KGASU.* 2011. No. 3, pp. 145–149. (In Russian).