

На правах рукописи



Бондаренко Сергей Алексеевич

**МОДИФИЦИРОВАННОЕ ФТОРАНГИДРИТОВОЕ
ВЯЖУЩЕЕ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 Строительные материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2008

Работа выполнена на кафедре «Строительные материалы» Южно-Уральского государственного университета

Научный руководитель – советник РААСН, доктор технических наук,
профессор
Трофимов Борис Яковлевич

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки РФ, академик РИА,
доктор технических наук, профессор
Кузнецова Тамара Васильевна

член-корреспондент РИАН, кандидат
технических наук
Ахтямов Рашид Якубович

Ведущая организация – Новосибирский Государственный
Архитектурно-Строительный Университет

Защита состоится «05» декабря 2008 г. на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г.Челябинск, просп. им. В.И.Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, главный корпус, ауд. 1001

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим высылать в количестве двух экземпляров, заверенных печатью по адресу: 454080, г.Челябинск, просп. им. В.И.Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, диссертационный совет ДМ 212.298.08

Автореферат разослан «30» октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., проф., советник РААСН



Б.Я. Трофимов

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Несмотря на большое распространение природного гипсового сырья, как за рубежом так и в России, имеются обширные районы, лишенные этих запасов, и потому сырье приходится перевозить на далекие расстояния, что не всегда экономически целесообразно. В таких районах предпочтительнее применять побочные продукты промышленности, состоящие более чем на 90% из сульфата кальция. Немаловажной причиной использования побочных продуктов промышленности является то, что они накапливаются в огромных количествах в отвалах, занимающих большую полезную площадь и наносящих экологический ущерб.

По экспертным оценкам в мире ежегодно образуется около 160 млн. т синтетического гипса, из которых 15 млн. т составляют фторогипс, титаногипс и др, а остальную часть фосфогипс. В последние три года рост образования гипсовых побочных продуктов химической промышленности составляет около 7% в год.

Кроме того, на сегодняшний день как в стране, так и в Уральском регионе остро ощущается дефицит строительных вяжущих веществ. Сложившаяся ситуация требует расширения номенклатуры вяжущих за счет альтернативных видов сырья, в том числе побочных продуктов промышленности. Наиболее перспективным с точки зрения использования в производстве строительных материалов, является отход производства плавиковой кислоты – фторангидрит. Этот материал на предприятии ОАО «Галоген» образуется ежегодно в количестве 100000 т, поэтому разработки и внедрение технологий ангидритовых вяжущих техногенного происхождения и материалов на их основе представляются актуальными.

Актуальность научных исследований в этой области также подтверждается малым количеством информации о механизме твердения таких вяжущих и способах управления процессами структурообразования для создания ангидритового камня и строительных изделий с необходимыми свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению процессов твердения ангидритового вяжущего техногенного происхождения, структурообразования камня на его основе, способам формирования заданных свойств получаемых изделий.

Работа выполнялась по заказу ОАО «КнауфЧелябинск» (г.Челябинск) и ОАО «Галоген» (г.Пермь).

Цель и задачи исследования

Цель – разработка способов активизации фторангидрита, регулирование свойств вяжущего и получение строительных материалов на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Определить фазовый состав исходного материала – фторангидрита.
- Исследовать процесс твердения фторангидрита, выявить факторы, влияющие на свойства затвердевшего вяжущего.
- Определить возможность модифицирования вяжущего с целью повышения активности.
- Выявить возможности повышения водостойкости материалов на основе фторангидритового вяжущего.
- Определить оптимальную структуру и фазовый состав камня вяжущего, обладающего наилучшими свойствами.
- Разработать технические условия на фторангидритовое вяжущее.
- Установить параметры технологии строительных материалов на основе фторангидритового вяжущего.

Научная новизна

- Установлено, что фторангидрит техногенного происхождения состоит из нерастворимого и растворимого ангидрита, обладает вяжущими свойствами и при твердении формирует более плотную структуру камня по сравнению с камнем из строительного гипса.
- Выявлено, что при гидратации растворимый ангидрит переходит в двуводный гипс, а нерастворимый ангидрит медленно гидратирует, присоединяя 0,62 молекулы воды. Этот гидрат при наличии достаточного количества влаги переходит в двуводный гипс с уплотнением структуры и повышением прочности материала.
- Разработаны способы ускорения процессов гидратации с помощью добавок, повышающих растворимость нерастворимого ангидрита или являющихся центрами кристаллизации.

Практическая значимость и реализация работы

- Предложены способы регулирования свойств техногенного ангидрита для его использования в промышленности строительных материалов.
- Установлены технические требования к модифицированному ангидритовому вяжущему техногенного происхождения. Создан проект технических условий «Фторангидритовое вяжущее».
- Исследовано влияние различных добавок на фторангидрит и найдены оптимальные дозировки для производства сухих строительных смесей, пазогребневых перегородок и бетонных блоков.
- Разработанные технологии пазогребневых перегородок внедрены в ОАО «КнауфГипсКунгур». Выпущена опытная партия сухих строительных смесей в ООО «Уралбоксит».
- Показана экономическая эффективность применения фторангидритового вяжущего.

Выводы и рекомендации получены на основе лабораторных исследований и подтверждены результатами практического внедрения, сходимостью теоретических, модельных и экспериментальных результатов исследований. Эксперименты выполнены с применением современных методов изучения состава, структуры и свойств вяжущих материалов и искусственных камней. Результаты экспериментов с достоверностью 0,95 получены при испытании необходимого числа образцов и оценены коэффициентом вариации на основании статистической обработки.

Автор защищает:

- Способы управления процессами гидратации фторангидритового вяжущего.
- Теоретическое и экспериментальное обоснование модифицирования техногенного ангидрита добавками-интенсификаторами схватывания и твердения.
- Результаты исследования фазового состава и структуры получаемого камня, а также процессов, протекающих при твердении фторангидритового вяжущего.
- Технические требования к модифицированному ангидритовому вяжущему.

Апробация работы

Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-технических конференциях регионального, всероссийского и международного уровня в Челябинске, Новосибирске, Санкт – Петербурге в 2007-2008 гг.

Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 6 статьях, в т.ч. 1 – в рекомендуемых ВАК журналах и изданиях с внешним рецензированием. По результатам исследований получено 2 приоритета на Патенты Российской Федерации.

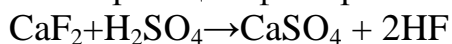
Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов, и 3 приложений, изложена на 124 страницах, содержит 60 рис., 48 табл., список литературы 114 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

При изучении вопроса выявлено, что наиболее перспективным с точки зрения использования в производстве строительных материалов является фторангидрит, он не требует обжига, свойства его легко регулируются.

Фторангидрит – отход производства плавиковой кислоты – образуется в результате реакции флюорита с 98-% серной кислотой:



Фторангидрит производства ООО «Галоген», г.Пермь по химическому составу и радиационно-гигиеническим характеристикам соответствует санитарным нормам.

Утилизация огромных отвалов фторангидрита окажет положительное влияние на окружающую среду, а использование техногенного сульфата кальция в строительных материалах позволит обеспечить им высокую конкурентоспособность за счет низкой цены вяжущего.

Требования к качеству ангидритового вяжущего техногенного происхождения как вяжущему строительного назначения

На гипсовые вяжущие, получаемые путем термической обработки гипсового сырья до полугидрата сульфата кальция, распространяется ГОСТ 125-79 «Гипсовые вяжущие. Технические условия», ангидритовое же вяжущее преимущественно состоит из безводного сульфата кальция. На сегодняшний день ГОСТ на ангидритовое вяжущее не существует. В связи с чем, необходимо создание технических условий на ангидритовое вяжущее, получаемое из попутного продукта промышленности.

Так как композиции строительных материалов из ангидритового вяжущего и область применения очень сходны с материалами на гипсовых вяжущих, поэтому при разработке новых технических условий за основу взяты требования ГОСТ 125, распространяющийся на гипсовые вяжущие вещества, а методики испытаний по ГОСТ 23789.

Предлагаемые требования к качеству ангидритового вяжущего сведены в табл. 1.

Табл. 1 – Требования к качеству ангидритового вяжущего

Характеристика	Требование по ТУ		Метод определения, примечания
	Прочность при сжатии, МПа (кг/см ²)	Прочность при изгибе, МПа (кг/см ²)	
Марка по прочности			По ГОСТ 23789 п.5, определяется в возрасте 28 суток твердения в ванне с гидравлическим затвором над водой, при температуре 20±2°С.
A-10	10 (100)	4,5 (45)	
A-15	15 (150)	5,5 (55)	
A-20	20 (200)	6,5 (65)	
A-25	25 (250)	7,5 (75)	
A-30	30 (300)	8,0 (80)	
Сроки схватывания, мин Начало, не ранее	6		По ГОСТ 23789 п.4
Степень помола, остаток на сите 02, %, не более	15		По ГОСТ 23789 п.3
Содержание металлопримесей в 1 кг гипса, мг, не более	8		По ГОСТ 23789 п.11

Введение новых требований к качеству вяжущего из техногенного гипса позволит наладить производство нового вида вяжущего и расширить номенклатуру материалов, производимых строительной промышленностью.

К ангидритовым вяжущим веществам относят порошкообразные материалы, состоящие из природного или искусственно получаемого ангидрита и активизаторов его твердения. Такое вяжущее имеет очень низкую активность. П.П. Будников и др. называли ангидритовое вяжущее, полученное обжигом природного двуводного гипса при температуре более 500...700°С, «мертвым», потерявшим способность присоединять кристаллизационную воду, к «мертвому» гипсу относят также природный ангидрит. Ангидритовое вяжущее и процессы его твердения рассмотрены в работах Ферронской А.В., Волженского А.В., Велтаури Т.Х., Стамбулко В.И., Гайнутдинова А.К. и других. По данным этих ученых ангидритовый цемент твердеет медленно, присоединяя через 3 недели 4%, через 3 месяца 8% воды (вместо теоретических 21%). Решающее влияние на прочность ангидритового камня оказывает степень гидратации ангидрита.

Чтобы «оживить» «мертвый» гипс, его необходимо размолоть и активизировать катализаторами твердения.

Фторангидрит состоит из очень мелких первичных кристаллов CaSO₄, агломерированных во вторичные агрегаты. Благодаря высокой удельной поверхности он обладает некоторой реакционной способностью. Природный ангидрит представляет собой крупные кристаллы и приобретает реакционную способность лишь при очень тонком измельчении.

Таким образом, фторангидритовое вяжущее без добавок обладает низкой активностью, что определяет его медленное схватывание, набор прочности, низкую степень гидратации.

В настоящее время ангидритовые вяжущие из природного ангидрита используют в сравнительно небольших количествах для изготовления стяжек

под полы, в угольных шахтах для укрепления и заполнения выработанных пространств или для упрочнения горных пород, а вяжущие из побочных продуктов промышленности – в небольших количествах при подготовке штукатурных составов. Модифицируя ангидритовое вяжущее различными добавками, можно направленно изменять его свойства и тем самым расширить область применения этого вяжущего в строительстве.

Физико-химические процессы твердения фторангидрита

Фазовый состав материалов определяли с помощью рентгенофазового и дериватографического анализа. Для сравнения также исследовали полуводный гипс (Г-5АП) и камень из него. Результаты расшифровки дериватограмм и рентгенограмм приведены в табл. 2. Микроструктуру камня вяжущего исследовали с помощью электронной растровой микроскопии.

Табл. 2 – Фазовый состав фторангидритового и гипсового камней и исходных вяжущих

Возраст твердения	Содержание минералов, %				
	CaSO ₄ *0,62H ₂ O	CaSO ₄ *0,5H ₂ O	CaSO ₄ *2H ₂ O	β-CaSO ₄	γ-CaSO ₄
Ангидритовое вяжущее					
	следы	следы	следы	+	+
Гипсовое вяжущее (строительный гипс Г-5АП)					
	–	88	4	–	+
Ангидритовый камень (100% фторангидрита)					
1 сут	21	следы	–	+	+
3 сут	39	следы	–	+	– ^{**}
7 сут	80	–	–	+	–
28 сут	77	–	следы	+	–
2 года	74	–	4	+	–
Гипсовый камень, полученный затворением полуводного гипса					
28 сут	0	следы	89	+	–

* «+» – наличие отражений минерала на рентгенограммах

** «–» – отсутствие отражений минерала на рентгенограммах

Анализ данных табл. 2 позволяет установить, что фторангидрит при затворении водой твердеет с образованием из растворимого (γ) и части нерастворимого (β) ангидрита промежуточного соединения – CaSO₄*0,62H₂O, отражения которого наблюдаются на рентгенограммах и дериватограммах образцов фторангидритового камня в любом возрасте.

Со временем мелкокристаллический CaSO₄0,62H₂O, перекристаллизовывается частью в двухводный гипс, а большей частью остается в довольно устойчивом исходном состоянии. На рентгенограммах камня из фторангидрита пики, соответствующие двухводному гипсу, даже к 28 суткам имеют очень малую интенсивность. Дериватографией установлено, что количество CaSO₄*2H₂O в формирующемся камне незначительно. Если

материал не подвергается воздействию воды, то фазовый состав камня не изменялся вплоть до 2 лет твердения.

Растворимый ангидрит не фиксируется фазовым анализом уже в 3 суточном возрасте, что говорит о его активной гидратации в ранние сроки. А количество нерастворимого ангидрита хоть и снижается, но очень медленно, и к марочному возрасту в материале остается большое количество непрореагировавшего ангидрита.

Структура ангидритового камня значительно отличается от структуры гипсового камня. В гипсовом камне из строительного гипса (рис. 1) основной фазой являются хорошо оформленные кристаллы двуводного гипса, имеющие призматическое шестигранное строение, при этом кристаллы, вытянутые в направлении 1-0-0, срastaются в виде «ласточкиного хвоста», структура рыхлая, с большим количеством пустот.

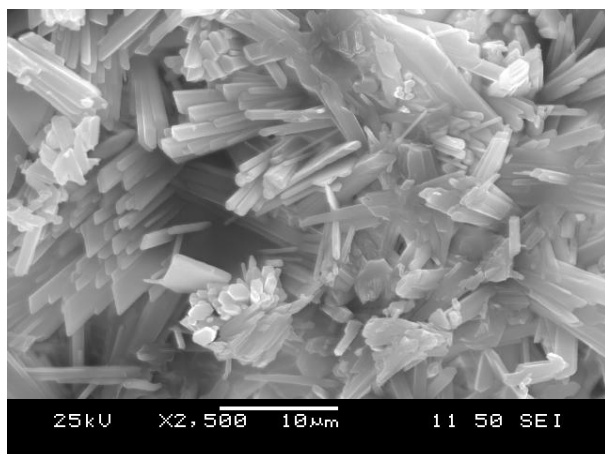


Рис. 1– Структура гипсового камня, х2500 в возрасте 28 суток

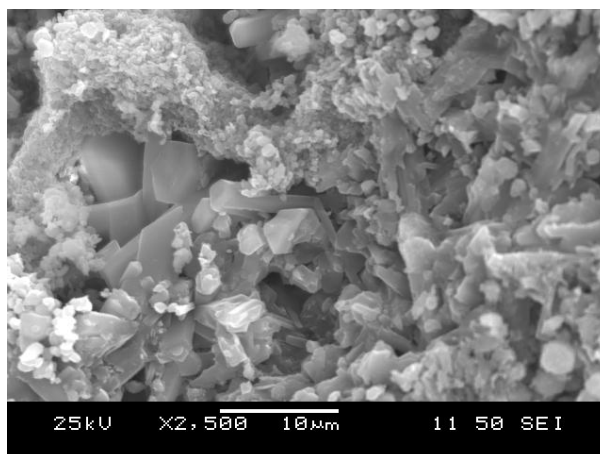


Рис. 2– Структура ангидритового камня, х2500 в возрасте 28 суток

Структура ангидритового камня менее однородна и представлена небольшим количеством кристаллов двуводного гипса, скрепляющимися между собой шестигранными пластинчатыми кристаллами $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$. Благодаря более плотной структуре, ангидритовый камень имеет высокие показатели прочности. Непрореагировавший сульфат кальция также входит в структуру камня в виде мелкокристаллической массы. Даже к 28 суткам процессы гидратации в ангидритовом камне не завершены. Со временем переход нерастворимого ангидрита в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ и в дальнейшем в двуводный гипс в сформировавшейся структуре может привести к сбросу прочности и растрескиванию материала, так как образование двуводного сульфата кальция происходит с увеличением объема.

Для выяснения этого вопроса образцы фторангидритового камня в возрасте 28 суток были помещены на 28 суток в воду, после чего хранились 1 сутки на воздухе.

Затем образцы испытывали на прочность при сжатии и определяли фазовый состав камня. Результаты определения прочности и фазового состава камня разных условий твердения приведены в табл. 3.

Табл. 3 – Свойства и состав ангидритового камня, твердевшего в различных условиях

Условия твердения	57 суток на воздухе	28 суток на воздухе, 28 суток в воде, 1 сутки на воздухе
Предел прочности при сжатии, МПа	18	22
Внешний вид	Образцы без видимых повреждений	Образцы без видимых повреждений
γ -CaSO ₄	0	0
β -CaSO ₄	+	Следы
CaSO ₄ *0,5H ₂ O	0	0
CaSO ₄ *0,62H ₂ O	77	Следы
CaSO ₄ *2H ₂ O	следы	79

Прочность ангидритового камня при этом не только не снизилась после водного твердения, но даже повысилась на ~20%, фазовый состав материала также изменился, практически весь нерастворимый ангидрит и CaSO₄0,62H₂O перешли в двухводный гипс. Повышение прочности объясняется уплотнением материала при гидратации CaSO₄0,62H₂O образующиеся новообразования заполняют пустоты в ангидритовом камне. Структура камня становится более плотной и равномерной. Таким образом, твердение техногенного ангидрита происходит в результате перехода растворимого ангидрита в двухводный гипс. Нерастворимый ангидрит присоединяет 0,62 молекулы воды. При наличии благоприятных условий (достаточное количество влаги) CaSO₄0,62H₂O гидратирует до двухводного гипса с дополнительным уплотнением структуры, прочность материала повышается. Минерал CaSO₄0,62H₂O хотя и является промежуточной фазой в цепочке твердения, однако при эксплуатации изделий в сухих условиях является устойчивым соединением.

Следовательно, для рационального использования резервов прочности материала и регулирования его технических свойств и стабилизации структуры необходимо интенсифицировать процесс гидратации нерастворимого ангидрита.

При изменении содержания в гипсовом вяжущем различных модификаций водного и безводного сульфата кальция, можно управлять процессами производства для получения гипсовых вяжущих веществ с заданными свойствами. В частности, при введении в состав фторангидритового вяжущего добавки полуводного (строительного) гипса можно регулировать сроки схватывания.

На рис. 3,4 показаны зависимости свойств вяжущего от соотношения фторангидрит/гипс.

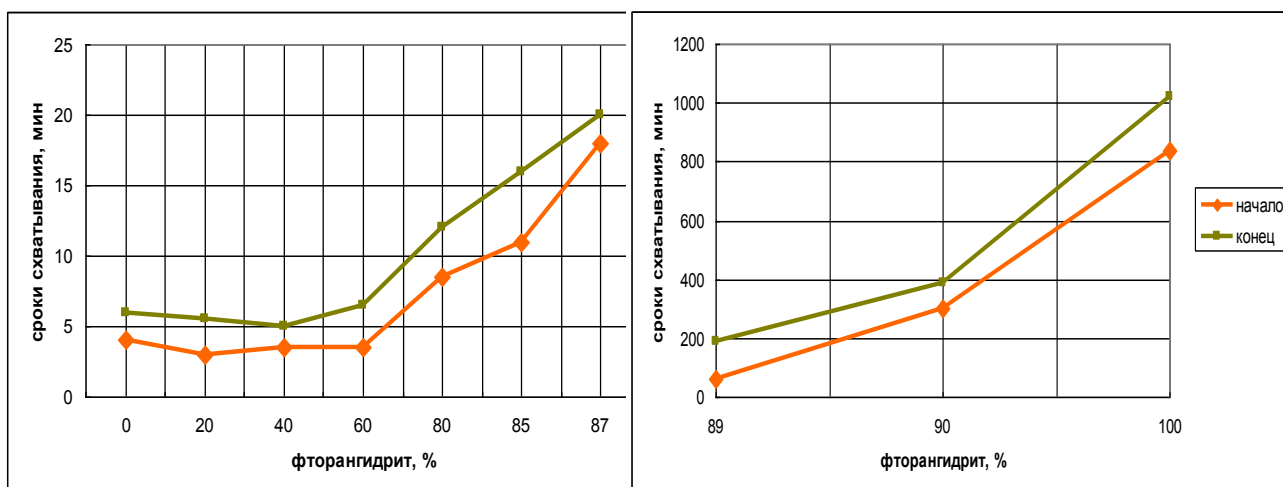


Рис. 3 – Сроки схватывания вяжущего гипс-фторангидрит.

Используя композицию фторангидрит/гипс, можно варьировать сроки схватывания вяжущего в очень широких пределах (рис.3): начало схватывания от 3 минут до 14 часов, конец схватывания от 5 минут до 17 часов. При этом с точки зрения использования вяжущего в производстве сухих строительных смесей оптимальным является соотношение компонентов фторангидрит/гипс 89,5/10,5...88/12. При этом сроки схватывания в зависимости от соотношения составляют: начало – 40 минут...3 часа, конец – 1...5 часов.

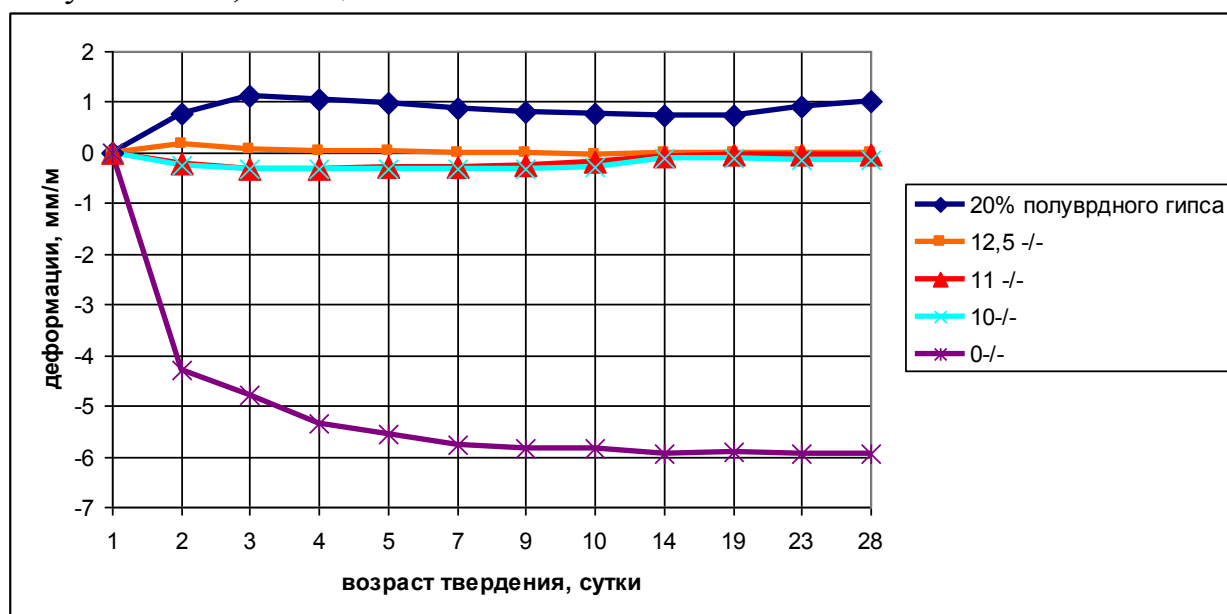


Рис. 4 – Деформации образцов на основе вяжущего гипс – фторангидрит.

По зависимостям, представленным на рис. 4 видно, что вяжущее, содержащее в составе 20% полуводного гипса при твердении расширяется до 1 мм. На 1 м. за счет увеличения в объеме при гидратации полуводного

гипса, фторангидритовое вяжущее без добавок дает усадку до 6 мм/м. Вяжущее, содержащее 10, 11 и 12,5% полуводного гипса, являются практически безусадочными – усадка фторангидрита нивелируется расширением твердеющего полуводного гипса. Вяжущее с добавкой 12,5% полуводного гипса характеризуется расширением до +0,01 мм/м и является более предпочтительным для использования в сухих строительных смесях. Таким образом, вяжущее, содержащее 10...12,5% полуводного гипса, является практически безусадочным, и его можно рекомендовать для создания тонкослойных покрытий с повышенной трещиностойкостью, таких как внутренние штукатурки и шпаклевки. Такие покрытия, кроме своей безусадочности имеют замедленные сроки схватывания (нач. схв. – 30 минут) по сравнению с обычным строительным гипсом (нач. схв. – 4 минуты) и ускоренные по сравнению с вяжущим из чистого фторангидрита (нач. схв. – 14 часов).

Вяжущее, имеющее в составе 60-80% фторангидрита и 20-40% гипса, имеет свойства, сходные со свойствами чистого гипса по таким параметрам как сроки схватывания, прочность при сжатии и при изгибе в возрасте более семи суток, деформациям расширения. Т.е. замена на производстве чистого строительного гипса на смешанное вяжущее, имеющее в составе 60-80% фторангидрита приведет к существенной экономии как природных материалов, так и энергии, затрачиваемой на обжиг. Введением в гипсовое вяжущее фторангидрита можно существенно снизить стоимость получаемых изделий без ухудшения свойств получаемых материалов.

Таким образом достигается многократный эффект от использования ангидрито-гипсового вяжущего:

1. Решается проблема регулирования сроков схватывания гипсового вяжущего.
2. Получаемое вяжущее является безусадочным.
3. Экономическая эффективность от производства разработанного вяжущего достаточно высока, за счет использования в качестве основного компонента – фторангидрита, имеющего низкую стоимость.
4. За счет производства и применения ангидрито-гипсового вяжущего решается вопрос утилизации отходов промышленности и экономии природных и энергетических ресурсов.

При гидратации смешанного вяжущего в возрасте 3 суток в минералогическом составе камня характерно преобладание нерастворимого ангидрита. К седьмым суткам ангидрит взаимодействует с водой и частично переходит в двуводный сульфат кальция. В этот период наблюдается интенсивный набор прочности. Микроструктура камня на основе смешанного вяжущего (90% фторангидрита и 10% полуводного гипса) в возрасте 28 суток твердения исследовали с помощью электронной микроскопии (рис. 5).

По данным электронной микроскопии видно, что в отличие от призматических кристаллов двуводного гипса, расположенных в гипсовом камне в различных направлениях, большинство кристаллов твердеющей

системы смешанного вяжущего имеют пластинчатую форму и образуют менее пористую и более плотную структуру, что и объясняет высокую прочность фторангидрито-гипсового камня.

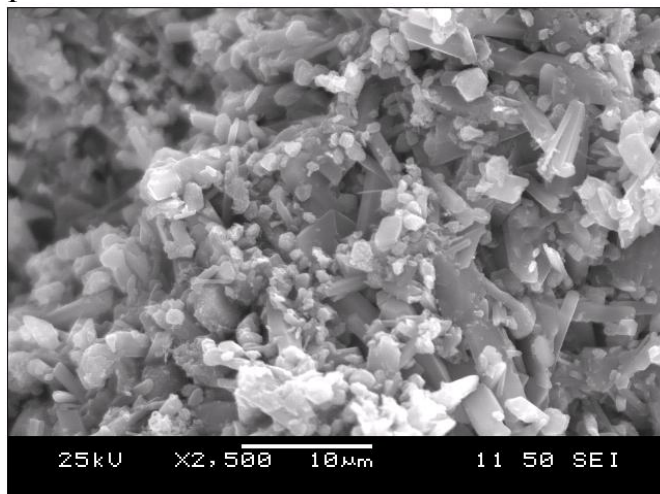


Рис. 5 – Структура камня на основе фторангидрито-гипсового вяжущего при увеличении в 2500 крат (28 суток твердения)

Влияние добавок-солей на свойства и структуру фторангидритового камня

Добавки сульфатов (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CuSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ускоряют сроки схватывания фторангидритового вяжущего за счет увеличения растворимости сульфата кальция. Эти добавки обеспечивают более быструю кристаллизацию сульфата кальция из раствора и способствуют образованию зародышей гидратной фазы. С увеличением дозировки добавки сульфата натрия сроки схватывания укорачиваются, оптимальной является дозировка 2% сульфата натрия.

В сравнении с добавкой сульфата натрия, сульфат калия является более эффективной добавкой-ускорителем, оптимальное значение дозировок для производства ССС находится в пределах 1,5...3,0%.

Влияние добавки сульфатов двухвалентных металлов (CuSO_4 , FeSO_4 , MgSO_4) отличается от действия солей одновалентных металлов. Они оказывают незначительное ускоряющее действие при дозировках около 0,2...0,5%. При повышении количества этих добавок сроки схватывания не только не ускоряются, но даже удлиняются. Вероятно, это связано с тем, что сульфаты двухвалентных металлов CuSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 высоких концентраций значительно повышают кислотность среды ($\text{pH} < 4,0$), при которой возможна обратная дегидратация двуводного гипса до γ -ангидрита. Таким образом, использовать в качестве ускорителей соли двухвалентных металлов нерационально.

Следовательно, эффективными ускорителями являются сульфаты одновалентных металлов (калия и натрия) в дозировках 1,5...3,0%. Соли двухвалентных металлов (меди и магния) несколько ускоряют сроки

схватывания в дозировках 0,2...0,5%, а в больших количествах являются замедлителями.

Механизм действия добавок хлоридов сходен с механизмом ускорения схватывания и твердения сульфатов. Интенсификация процессов схватывания и твердения происходит вследствие повышения растворимости ангидрита. Наиболее эффективным ускорителем является хлорид калия, наименее эффективным – хлорид кальция. При увеличении дозировки добавки в исследуемом интервале (до 3% от массы фторангидрита) сроки схватывания сокращаются. При повышении дозировок свыше 3% на образцах появляются высолы.

Сравнение фазового состава камня из чистого фторангидрита и фторангидрита с солями (2,2% NaCl и 2,5% K₂SO₄) представлено в табл. 4.

Табл. 4 – Фазовый состав ангидритового камня с добавкой солей

Возраст твердения / кол-во добавки	Содержание минералов, %				
	CaSO ₄ *0,63H ₂ O	CaSO ₄ *0,5H ₂ O	CaSO ₄ *2H ₂ O	β-CaSO ₄	γ-CaSO ₄
Ангидритовый камень (100% фторангидрита)					
1 сут	21	следы	0	+	+
3 сут	39	следы	0	+	–**
7 сут	80	0	0	+	–
28 сут	77	0	следы	+	–
Ангидритовый камень с комплексом солей (NaCl – 2,2%, K ₂ SO ₄ – 2,5%)					
3 сут	12	0	60	+	–
7 сут	8	0	67	+	–
28 сут	8	0	68	+	–

*«+» – наличие отражений минерала на рентгенограммах

**«–» – отсутствие отражений минерала на рентгенограммах

Как видно, соли ускоряют процесс гидратации фторангидрита: снижается количество нерастворимого ангидрита (интенсивность его отражений на рентгенограммах ниже), появляется кристаллический двухводный сульфат кальция, снижается количество полуводного гипса. Конечный продукт гидратации – двухводный гипс формируется через CaSO₄*0,62H₂O, соли играют роль ускорителя твердения, повышая растворимость ангидрита и образуя с ним неустойчивые промежуточные соединения, облегчающие процесс гидратации.

Со временем (до 28 суток) количество нерастворимого и полуводного сульфата кальция снижается, двухводного сульфата кальция повышается, структура становится более оформленной и стабильной. Эффект ускорения твердения и активизации достигнут, однако в материале еще остается нерастворимый сульфат кальция. Учитывая то обстоятельство, что добавки-соли являются активными ускорителями схватывания и твердения, такую композицию можно считать вполне эффективной, резервы прочности исходного материала использованы довольно полно, образующаяся структура является вполне устойчивой.

Влияние активных минеральных добавок на свойства и структуру фторангидритового камня

Предварительными опытами было установлено, что наиболее эффективной минеральной добавкой к ангидритовому вяжущему является зола Рефтинской ТЭС (предварительные опыты проводили с использованием золы Рефтинской ТЭС, шлака ЧМК, микрокремнезема).

Добавка золы не оказывает существенного влияния на сроки схватывания, при максимальной добавке золы начало схватывания ускоряется на 2 часа.

Зола в твердеющей системе выступает в роли центров кристаллизации, ускоряя процесс твердения материала и способствуя более полной его гидратации, формируется более плотная структура искусственного камня, в связи с чем водостойкость камня вяжущего возрастает до 0,67 (рис. 6).

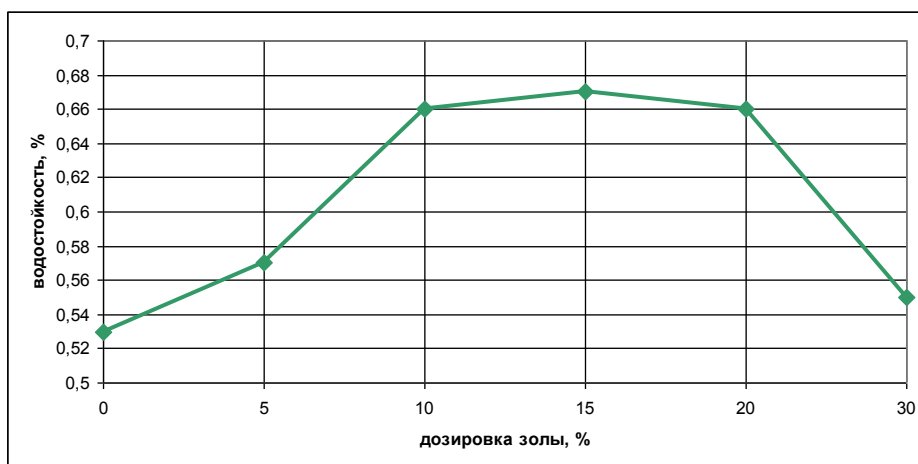


Рис. 6 – Зависимость коэффициента размягчения от количества добавки золы

Оптимальной является дозировка золы 10...20%. При дальнейшем повышении дозировок происходит снижение прочности и коэффициента размягчения вследствие снижения количества активной в нормальных условиях вяжущей части, при этом частички золы при большой дозировке выступают в роли непрочного пористого наполнителя.

Влияние добавки золы на фазовый состав камня из фторангидрита приведен в табл. 5.

По результатам эксперимента оптимальным является добавка золы в количестве 5...10% (ангидрит и полуводный гипс полностью переходят в двуводный). В связи с более полной гидратацией происходит уплотнение системы и, соответственно, повышение ее водостойкости.

Твердение разработанных вяжущих происходит по той же схеме, что и фторангидритового вяжущего без добавок, однако, процессы гидратации протекают быстрее, образуется более стабильная система, технические характеристики полученного камня выше, отпадает необходимость длительного ухода за материалами в процессе твердения.

Табл. 5 – Влияние добавки золы на фазовый состав камня из фторангидрита

Возраст твердения / кол-во добавки	Содержание минералов, %				
	CaSO ₄ *0,63H ₂ O	CaSO ₄ *0,5H ₂ O	CaSO ₄ *2H ₂ O	β-CaSO ₄	γ-CaSO ₄
Ангидритовый камень (100% фторангидрита)					
1 сут	21	следы	0	+	+
3 сут	39	следы	0	+	–**
7 сут	80	0	0	+	–
28 сут	77	0	следы	+	–
Ангидритовый камень с добавкой золы (28 суток)					
5%	следы	0	78	–	–
15%	2	0	70	следы	–
30%	4	0	73	следы	–

* «+» – наличие отражений минерала на рентгенограммах

** «–» – отсутствие отражений минерала на рентгенограммах

Строительные материалы на основе разработанных вяжущих

На основе разработанных вяжущих с учетом их свойств определена технология наиболее востребованных на современном рынке строительных материалов.

Свойства пазогребневых перегородок, производимых на основе модифицированного фторангидритового вяжущего, приведены в табл. 6.

Табл. 6 – Свойства изделий на основе фторангидритового вяжущего

Свойство	Требования к изделиям по ГОСТ 6428-83 (попр. 1989)	Показатели для изделий на модифицированном фторангидритовом вяжущем
Сроки схватывания начало конец	Не нормируется	7 мин 9 мин
Предел прочности при сжатии образцов-балочек: в возрасте 2 ч высушенных до постоянной массы	3,5 МПа 5,0 МПа	3,8 МПа 5,4 МПа
Предел прочности при изгибе: в возрасте 2 ч высушенных до постоянной массы	1,7 МПа 2,4 МПа	2,1 МПа 2,7 МПа
Предел прочности при сжатии образцов-балочек в возрасте 3 суток (воздушно-сухие условия)	Не нормируется	12 МПа
Предел прочности при сжатии образцов-балочек в возрасте 7 суток (воздушно-сухие условия)	Не нормируется	28,0
Предел прочности при сжатии образцов-балочек в возрасте 28 суток (воздушно-сухие условия)	Не нормируется	29,2

Переход на производство пазогребневых перегородок на основе фторангидрита снижает себестоимость изделий за счет низкой стоимости вяжущего.

Сухие строительные смеси на фторангидрите подобраны с применением различных добавок (метилгидрооксипропилцеллюлозу МГПЦ, ЛСТ, СП-1, Melment F 10, Melflux 1641F).

Наиболее эффективной пластифицирующей добавкой является Melflux, которая позволяет получать самовыравнивающиеся смеси для наливных полов, добавка СП-1 рекомендуется для остальных видов смесей.

Добавка эфиров целлюлозы снижает прочность получаемых растворов, для снижения этого эффекта подобрали комплекс добавок для улучшения удобообрабатываемости смеси без ухудшения прочностных характеристик: МГПЦ – 0,05...0,06% от массы смеси и СП-1 – 0,8% от массы фторангидрита.

Комплекс добавок улучшает внешний вид растворной смеси и ее удобообрабатываемость. Смесь дольше сохраняет подвижность, обладает хорошей водоудерживающей способностью, так как не происходит седиментация частиц и водоотделение. Прочность при сжатии смесей выше на 10% по сравнению с бездобавочными растворами.

Свойства сухих строительных смесей на фторангидрите при оптимуме добавок представлены в табл. 7,8.

Табл. 7 – Свойства штукатурок и клеев

	Грубая штукатурка для внутренних работ	Тонкая штукатурка для внутренних работ	Клей для облицовки, эксплуатируемый в сухих помещениях
Водоудерживающая способность, %	97,4	98,2	98,8
Сохраняемость, ч	Не менее 1,5	Не менее 1,5	Не менее 1,5
Подвижность по погружению конуса, см	5,2	7,2	7,5
Марка по подвижности	П _к 2	П _к 2	П _к 2
Водо-фторангидритовое отношение	0,33	0,35	0,36
Прочность при сжатии в возрасте 28 суток, МПа	7,3	7,2	9,5
Прочность при изгибе в возрасте 28 суток, Мпа	2,4	2,2	2,1
Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа	0,52	0,56	0,75
Марка по прочности	M50	M50	M75
Деформации при твердении (в возрасте 28 суток), мм/м	+0,02	+0,03	+0,04

Табл. 8 – Состав и свойства шпаклевок

	Шпаклевка для внутренних работ
Водоудерживающая способность, %	98,4
Сохраняемость, мин	Не менее 30
Подвижность по погружению конуса, см	4,7
Марка по подвижности	Пк2
Водо-фторангидритовое отношение	0,38
Прочность при сжатии в возрасте 28 суток, МПа	7,3
Прочность при изгибе в возрасте 28 суток, МПа	3,3
Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа	0,4
Марка по прочности	M50
Деформации при твердении (в возрасте 28 суток), мм/м	+0,02

Бетоны

При обжиге природного гипса на вяжущее на предприятии Кнауф используется фракция более 60 мм. Для полной утилизации отходов дробления (0...60 мм) на их основе предлагается получать бетоны, которые могут использоваться как сухие бетонные смеси для полов, для производства стеновых блоков и брикетов. Последние предназначены для обжига при получении вяжущего на заводе Кнауф. Это позволяет утилизировать все отходы от дробления гипса в производстве вяжущего. Свойства полученного бетона представлены в табл. 9.

Табл. 9 – Свойства изделий, полученных на оптимальном составе

Свойства изделий	Значение
Подвижность	П2
Водо-вяжущее отношение	0,33
Сохраняемость	не менее 15 минут
$R_{изг}^{3 \text{ суток}}, \text{ МПа}$	3,83
$R_{сж}^{3 \text{ суток}}, \text{ МПа}$	9,7
$R_{изг}^{7 \text{ суток}}, \text{ МПа}$	6,12
$R_{сж}^{7 \text{ суток}}, \text{ МПа}$	16,95
$R_{изг}^{28 \text{ суток}}, \text{ МПа}$	7,38
$R_{сж}^{28 \text{ суток}}, \text{ МПа}$	22,57

По результатам исследований выпущены в заводских условиях опытные партии разработанных материалов: ССС в количестве 10 т, пазогребневые перегородки в объеме 20 м³.

Экономическая эффективность от перехода на ангидритовое вяжущее техногенного происхождения составляет:

для пазогребневых перегородок – 61,39 руб/м² (снижение себестоимости на 35%);

для сухих строительных смесей – 526,55 руб/т (снижение себестоимости на 14%).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Фторангидрит без специальных добавок на воздухе схватывается и твердеет медленно, процесс кристаллизации не начинается даже к 28 суткам.
2. Твердение техногенного ангидрита можно представить в две стадии. На первой стадии растворимый ангидрит переходит в двуводный гипс, а частички нерастворимого ангидрита постепенно гидратируют, присоединяя 0,62 молекулы воды. Затем на второй стадии при наличии достаточного количества влаги $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ гидратирует до двуводного гипса, при этом структура самоуплотняется и прочность материала повышается.
3. Гидратация техногенного ангидрита с добавками – интенсификаторами твердения также происходит в две стадии. Введение добавок интенсификаторов ускоряет гидратацию с присоединением 0,62 молекулы воды. Так как процесс происходит довольно быстро в системе остается свободная вода, поэтому складываются благоприятные условия для гидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ до двуводного гипса. При введении центров кристаллизации, таких как зола или полуводный гипс, кристаллизация двуводного гипса также ускоряется, структура самоуплотняется и прочность материала повышается.
4. Разработано фторангидритовое вяжущее для производства пазогребневых перегородок, отвечающих требованиям существующего стандарта. Изделия отличаются повышенной прочностью.
5. Разработанные сухие строительные смеси на основе фторангидритового вяжущего отличаются высокими физико-механическими свойствами (марки по прочности при сжатии от М50 до М150), требуемыми технологическими свойствами, применение смешанного вяжущего обуславливает безусадочность смесей и их низкую стоимость за счет снижения стоимости вяжущего.
6. Бетоны на основе фторангидритового вяжущего позволяют полностью утилизировать отходы от дробления природного гипса, которые применяются в качестве заполнителей. Разработанные рецептуры таких бетонов марок до М200 применимы для производства полов, стеновых камней и брикетов для производства гипсового вяжущего.
7. Сформулированы требования к фторангидритовому вяжущему и составлен проект технических условий.
8. По результатам внедрения выявлена возможность получения экономического эффекта при замене гипсового вяжущего на фторангидритовое вяжущее с необходимыми добавками при изготовлении пазогребневых перегородок, сухих строительных смесей и бетонов. Ожидаемый экономический эффект за счет меньшей стоимости фторангидритового вяжущего достигает 58,7 млн.руб. в год

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. С.А. Бондаренко, Б.Я. Трофимов, Т.Н.Черных, Л.Я.Крамар «Использование фторангидрита в производстве пазогребневых перегородок», журнал «Строительные материалы», март 2008 г.
2. С.А. Бондаренко, Б.Я. Трофимов, Т.Н.Черных «Альтернатива гипсу – ангидритовый цемент», журнал «Стройэксперт», ноябрь 2007 г.
3. Т.Н. Черных, С.А. Бондаренко, Б.Я. Трофимов «Бетоны на фторангидритовом вяжущем», Материалы II Международной научно-практической конференции ЮУрГУ, Челябинск.
4. С.А. Бондаренко «Перспективы использования ангидритового вяжущего в промышленности строительных материалов», Материалы 60-ой юбилейной научной конференции ЮУрГУ, Челябинск
5. С.А. Бондаренко, Б.Я. Трофимов «Физико-химические процессы твердения ангидритового вяжущего техногенного происхождения» Материалы 65-ой всероссийской конференции «Актуальные проблемы строительной отрасли» НГАСУ (Сибстрин), Новосибирск 2008 г.
6. С.А. Бондаренко, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов «О требованиях к ангидритовому вяжущему строительного назначения» Материалы международного сборника научных трудов «Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве», г.Новосибирск, 2007-2008гг.

Бондаренко Сергей Алексеевич

**МОДИФИЦИРОВАННОЕ ФТОРАНГИДРИТОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ И
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 Строительные материалы и изделия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук