

УДК 666.913.22:666.914.4:658.567.1

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Лукьянова А.Н., Старостина И.В.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

В работе использовали гипсовое вяжущее, полученное дегидратацией суспензии цитрогипса в условиях автоклавной обработки. В качестве модификатора использовали полиакриламид (ПАА), который вводили в пульпу цитрогипса перед автоклавной обработкой. Использование ПАА в качестве модифицирующей добавки приводит к необходимости снижения водогипсового отношения (В/Г) смеси с целью предотвращения расслоения при литьевом способе формования изделий, в то же время для обеспечения необходимой подвижности смеси требуется введение пластифицирующих добавок или необходимо использование более жестких формовочных смесей и технологии прессования. Для образцов-цилиндров, полученных методом прессования при  $V/G = 0,25$  и удельном давлении прессования 20 МПа, оптимальное содержание ПАА в качестве модифицирующей добавки составляет 2% от первоначальной массы цитрогипса. Это способствует увеличению прочности на сжатие готовых образцов более чем в 5 раз. При этом образцы, изготовленные на основе модифицированных гипсовых вяжущих, характеризуются высокой водостойкостью – значение коэффициента размягчения составила более 0,8.

**Ключевые слова:** гипсосодержащие отходы, гидротермальная обработка, модифицирование, вяжущие вещества, полиакриламид, водостойкость, прочность на сжатие, коэффициент размягчения

## CONSTRUCTION COMPOSITE MATERIALS BASED ON MODIFIED GYPSUM PRODUCED FROM WASTE PRODUCTION

Lukjanova A.N., Starostina I.V.

FGBOU VPO «Belgorod Shukhov State Technological University», Belgorod, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

In this work we used gypsum binder, obtained by dehydration suspension tsitrogipsa in autoclaving. As a modifier used polyacrylamide (PAA), which was introduced into the pulp tsitrogipsa before autoclaving. The use of PAA as a builder makes it necessary to reduce vodogipsovogo ratio (H/D) of the mixture to prevent separation in injection molding process products at the same time to provide the necessary mobility requires the introduction of a mixture of plasticizers, or require the use of more stringent molding compounds and pressing technology. For samples-cylinder, obtained by pressing at  $H/D = 0,25$  and surface pressure 20 MPa pressing the optimal content of PAA as a builder of 2% of the original mass tsitrogipsa. This increases the compressive strength of finished samples to more than 5 times. The samples, prepared on the basis of modified gypsum binders are characterized by high water – softening coefficient of more than 0,8.

**Keywords:** gypsum-containing waste, hydrothermal treatment, modification, binders, polyacrylamide, water resistance, compressive strength, coefficient of softening

В настоящее время на предприятиях химической и пищевой промышленности вырабатывается сотни тысяч тонн гипсосодержащих отходов. Большинство проведенных исследований посвящены переработке и утилизации в основном фосфогипса – как наиболее крупнотоннажного отхода переработки апатитовых и фосфоритовых руд [1].

Для региона г. Белгорода среди проблем утилизации отходов различных промышленных предприятий вопрос переработки цитрогипса – отхода производства пищевой лимонной кислоты – относится к числу важнейших и трудно решаемых. В условиях производства ОАО «Цитробел» на 1 т кристаллической лимонной кислоты образуется 1,3 т сухого цитрогипса, что составляет в год около 5,5 тыс. т. По данным Государственного комитета по охране окружающей среды Белгородской области от 2008 г. в регионе скопилось более 500 тыс. т цитрогипса.

Одним из перспективных направлений в решении экологических проблем, связанных с хранением цитрогипса, является разработка и внедрение технологических процессов, позволяющих получать строительные гипсовые вяжущие и материалы на их основе. Это в свою очередь позволит не только сократить отчуждение земель, загрязнение почвы, воздуха, подземных и поверхностных вод, но и расширить номенклатуру продукции строительного комплекса, так как в регионе запасы гипсового природного сырья отсутствуют, а транспортирование повышает его стоимость.

Эффективность использования гипсовых строительных материалов обусловлена, конечно, простотой и экономичностью производства самих гипсовых вяжущих веществ. Так, на производство 1 т этого вяжущего требуется соответственно в 4–5 раз меньше топлива и электроэнергии, чем на производство тонны портландцемента.

В литературе рассматриваются различные способы переработки гипсосодержащих отходов – ориентированные на энергоемкие технологии [2], энергосберегающие безобжиговые безавтоклавные методы, использующие серную кислоту в качестве химического водоотнимающего средства [3, 4] и др. Однако полученные в результате гипсовые вяжущие, материалы и изделия на их основе (гипсокартонные и гипсоволокнистые листы, перегородочные плиты и панели, шпаклевки, штукатурные составы) применяются, как правило, внутри помещений с относительной влажностью воздуха не более 60%, что обусловлено их недостаточной водостойкостью. Так, вяжущие на основе  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> (строительный гипс) обладают высокой водопотребностью (50...70%), низкой водостойкостью, а изделия из них характеризуются значительной ползучестью при увлажнении, ограниченной прочностью, малой морозостойкостью, необходимостью длительной сушки изделий при их производстве и др.

Водостойкость гипсовых вяжущих веществ оценивается по коэффициенту размягчения, согласно которому гипсовые вяжущие делятся на:

- неводостойкие (НВ) –  $K_p < 0,45$ ;
- средней водостойкости (СВ) –  $0,45 \leq K_p \leq 0,6$ ;
- повышенной водостойкости (ПВ) –  $0,6 \leq K_p \leq 0,8$ ;
- водостойкие (В) –  $K_p > 0,8$ .

Согласно литературным данным [2] низкая водостойкость гипсовых вяжущих объясняется высокой растворимостью дигидрата сульфата кальция, составляющей 2,04 г/л CaSO<sub>4</sub> при 20°C, его высокой проницаемостью и расклинивающим действием молекул воды при проникании в межкристаллические полости (эффект Ребиндера). Структура затвердевшего гипсового камня характеризуется сообщающейся пористостью, удлиненными кристаллами дигидрата сульфата кальция, которые имеют между собой точечные соединения, имеющие тенденцию к разрыву при небольших напряжениях. Кроме того, дигидрат сульфата характеризуется достаточно большим объемом межплоскостных (межкристаллических) пространств (полостей), в которые проникает вода, ослабляя и растворяя дигидрат. Все это и приводит к значительному снижению прочности и разрушению гипсовых изделий под действием воды. Поэтому повышение водостойкости строительных материалов на основе гипсовых вяжущих является очень актуальным.

Повышение водостойкости гипсовых вяжущих возможно за счет реализации следующих технологических решений:

- повышение плотности изделий за счет их изготовления методом трамбования и вибропрессования из малопластичных смесей;

- повышение водостойкости гипсовых изделий наружной и объемной гидрофобизацией, пропиткой изделий веществами, препятствующими проникновению в них влаги;

- применение химических добавок, в том числе пластифицирующих, позволяющих модифицировать различные свойства гипсобетонов;

- уменьшение растворимости в воде сульфата кальция и создание условий для образования нерастворимых соединений, защищающих дигидрат сульфата кальция, сочетанием гипсовых вяжущих с гидравлическими компонентами (известью, портландцементом, активными минеральными добавками).

**Целью данной работы** является изучение возможности повышения водостойкости гипсовых изделий за счет поверхностной модификации гипсовых вяжущих, используемых для их изготовления.

#### Материалы и методы исследований

В качестве исходного сырья использовали цитрогипс, представляющий собой шламовый отход производства лимонной кислоты, образующийся в условиях деятельности ОАО «Цитробел», г. Белгород. Цитрогипс по своей структуре представляет тонкодисперсную механическую смесь светло-серого и серого цвета влажностью от 48% (при хранении на полях фильтрации до 1 месяца) до 60% (при более длительных сроках хранения). Химический состав цитрогипса, % по массе: CaO – 31,7; SO<sub>3</sub> – 45,69; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,04; MgO – 0,04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,12; CO<sub>2</sub> – 0,05; гидратная вода – 21,23. По содержанию CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (97,1%) цитрогипс соответствует I сорту гипсового сырья (ГОСТ 4013-82. Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства гипсовых вяжущих).

#### Результаты исследования и их обсуждение

В работе использовали гипсовое вяжущее, полученное дегидратацией суспензии цитрогипса в условиях автоклавной обработки при температуре 130°C в течение 2 часов. В качестве модификатора использовали полиакриламид (ПАА) в количестве 2, 5 и 10% от массы цитрогипса, который вводили в пульпу перед автоклавной обработкой.

ПАА относится к органическим высокомолекулярным соединениям синтетического происхождения, к группе флокулянтов. Механизм воздействия подобного рода веществ при введении в пульпу основан на адсорбции их на поверхности твердых частиц, в результате чего происходит модифицирование поверхности взвешенных веществ, далее взаимодействие молекул ПАА

между собой с образованием трехмерной пространственной сетки и последующее их слипание и осаждение.

Введение ПАА в пульпу цитрогипса перед процессом гидротермальной обработки приводит к модификации поверхности получаемого продукта дегидратации – кристаллов полугидрата сульфата кальция. Это способствует замедлению сроков схватывания получаемых вяжущих и расслоению смеси со значительным водоотделением при литьевом способе формования образцов. Но даже при таких недостатках прочность на сжатие готовых изделий в сухом состоянии увеличилась с 9,9 МПа (без применения ПАА) до 13 МПа при содержании ПАА 2%. При этом структура полученного затвердевшего гипсового камня характеризовалась высокой сообщающейся пористостью, что стало причиной их низкой водостойкости – коэффициент размягчения составил 0,42.

Таким образом, полученные результаты показали, что использование ПАА в качестве модификатора или регулятора процесса кристаллизации двуводного гипса приводит к необходимости снижения водо-гипсового отношения (В/Г) смеси с целью предотвращения расслоения формируемых изделий. В то же время понижение В/Г требует введения пластифицирующих добавок с целью обеспечения необходимой подвижности смеси при литьевой технологии формования изделий либо перехода от традиционных методов формования к использованию более жестких формовочных смесей и технологии прессования. В результате прессования обеспечивается сближение частиц дисперсной фазы на достаточно малое расстояние, при котором возможно образование кристаллизационных контактов между ними с увеличением общей площади контактов, что определяет прочность образующейся структуры, а следовательно, и повышенную водостойкость.

Существуют технологии получения облицовочных гипсовых плит из двуводного гипса путем прессования водных паст с одновременным отводом воды [5]. Однако широкого распространения подобные разработки не получили в связи с трудоемкостью удаления из системы лишней воды, т.е. из-за применения специальных сложных форм с фильтрующими устройствами и приспособлениями, а также образования отходов (фильтрата, содержащего мельчайшие частицы гипса).

Известно применение полусухого прессования при использовании в качестве исходных сырьевых материалов высокодисперсного техногенного двуводного сульфата кальция – отработанных форм фаянсо-

вого производства Конаковского завода [6]. При этом частицы дисперсной фазы должны находиться на достаточно малом расстоянии, при котором возможно образование кристаллизационных контактов между ними. Т.е. необходимы условия гиперпрессования – удельное давление в интервале от 30 до 150 МПа и определенный зерновой состав смеси, который регулирует не только степень пересыщения, но и площадь контактов – активных центров кристаллизации, что определяет прочность образующейся структуры. Также концентрация растворенного вещества в дисперсной среде должна быть больше растворимости гидрата, т.е. система должна быть метастабильной.

Однако подобные способы формования не всегда позволяют сблизить частицы двуводного гипса на расстояние, необходимое для образования кристаллизационной структуры. Это не удается из-за низкого водосодержания смеси и невысокого давления прессования. Следовательно, для подобных систем необходимо введение некоторого количества полуводного гипса. В свою очередь такие технологические решения позволяют снизить содержание гипсового вяжущего в составе формовочной смеси (вплоть до нулевого значения) и увеличить количество двуводного гипса, что способствует снижению общей энергоемкости технологического процесса получения изделий, а следовательно, и их стоимости.

Дальнейшие исследования проводили на образцах, полученных методом прессования из жестких полусухих смесей. С целью модификации поверхности частиц получаемого гипсового вяжущего использовали ПАА в количестве 2, 5, 10% от массы исходного цитрогипса, который вводили в состав пульпы перед автоклавной обработкой. Содержание полуводного гипса в составе формируемой смеси варьировали от 10 до 100%, В/Г составило 0,25. Образцы-цилиндры диаметром и высотой 30 мм формовали прессованием при удельном давлении 20 МПа. Отформованные образцы выдерживали в воздушно-сухих условиях в течение 14 суток. Полученные результаты, представленные на рис. 1, показали, что оптимальное содержание ПАА в качестве модифицирующей добавки составляет 2% от первоначальной массы цитрогипса. Это способствует увеличению прочности на сжатие с 6,4 (без ПАА) до 33,7 МПа (2% ПАА), т.е. более чем в 5 раз.

Можно предположить, что при водонасыщении происходит капиллярный подвод воды через пленку ПАА и гидратация полуводного сульфата кальция, до того не вступившего в процесс гидратации. Сле-

довательно, подобные материалы могут использоваться во влажных условиях. Увеличение содержания ПАА до 10% снижает

коэффициент размягчения до 0,4, что обусловлено повышенной пористостью готовых образцов.

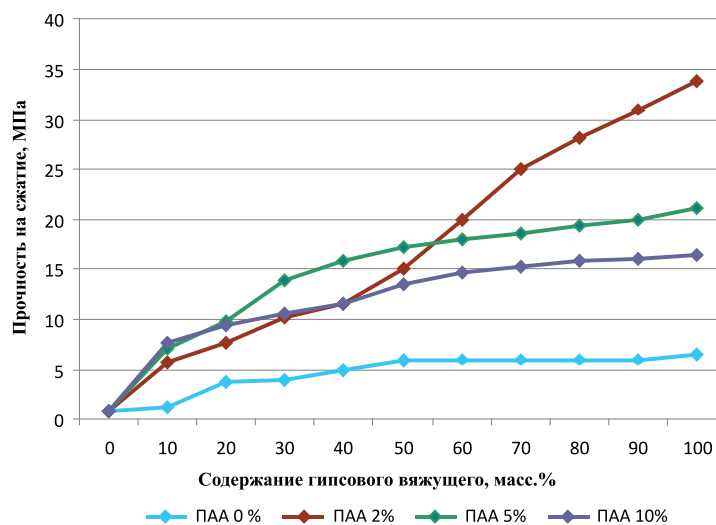


Рис. 1. Влияние содержания гипсового вяжущего, модифицированного различным количеством ПАА, на прочностные свойства композиционных материалов

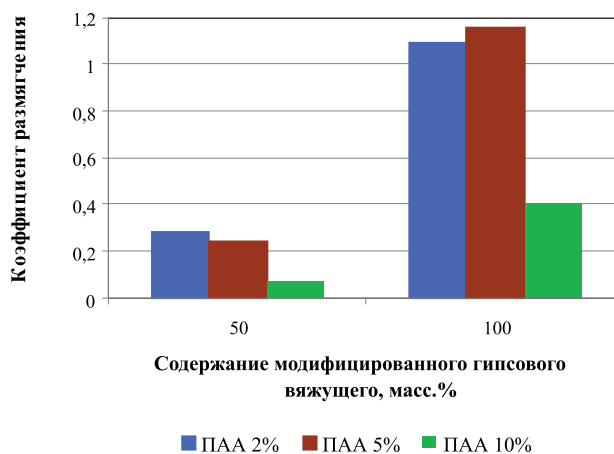


Рис. 2. Влияние содержания ПАА в составе гипсового вяжущего и цитрогипса в формовочной смеси на коэффициент размягчения образцов композиционных материалов

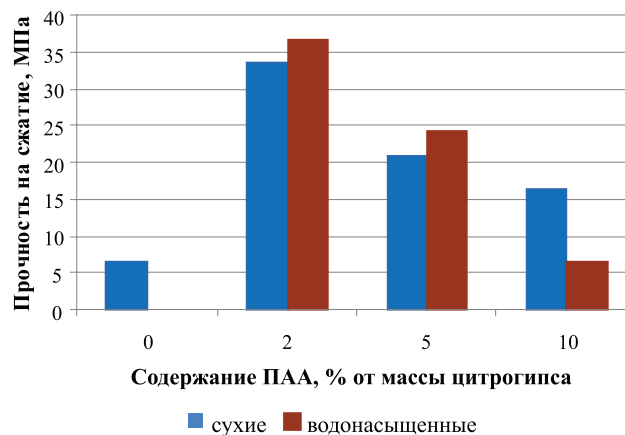


Рис. 3. Влияние содержания модифицирующей добавки на прочностные свойства гипсосодержащих композиционных материалов в сухом и водонасыщенном состоянии

### Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований установлена возможность получения модифицированных гипсовых вяжущих из цитрогипса за счет введения в сырьевую пульпу ПАА перед гидротермальной обработкой в количестве 2% от массы твердых компонентов.

Композиционные строительные материалы, полученные методом прессования на основе модифицированных гипсовых вяжущих с содержанием 2% ПАА, характеризуются высокой водостойкостью и могут использоваться в помещениях с повышенной влажностью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 гг. (№ 2011–ПР-146).*

### Список литературы

1. Лесовик В.С., Погорелов С.А., Строкова В.В. Гипсовые вяжущие материалы и изделия. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. – 223 с.
2. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник; под общ. ред. А.В. Ферронской. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 488 с.
3. Патент на изобретение № 2132310 РФ. Способ изготовления гипсовых изделий / Тарасова Г.И., Свергузова С.В. и др. – Оpubl. 27.06.1999.
4. Теоретическое обоснование возможности безобжиговой дегидратации цитрогипса / С.В. Свергузова, Г.И. Тарасова, Н.В. Чернышева, Л.И. Черныш // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 2. – С. 117–121.
5. Структурирование и прочность водовяжущих комбинированных гипсовых систем / А.Ф. Полак, В.В. Бабков, С.М. Капитонов, Р.А. Анваров // Изв. Вузов. Строительство и архитектура. – 1991. – № 8.

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

### References

1. Lesovik V.S., Pogorelov S.A., Strokovaya V.V. Gipsovye vyzhushchie materialy i izdeliya. – Belgorod: Izd-vo BelGTASM, 2000. 223 p.
2. Gipsovye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye). Spravochnik. Pod red. A.V. Ferronnskoj. Moscow. ASV, 2004. 488 p.
3. Patent na izobretenie no. 2132310 RF. Sposob izgotovleniya gipsovykh izdelii / Tarasova G.I., Sverguzova S.V. i dr. / opubl. 27.06.1999.
4. Sverguzova S.V., Tarasova G.I., Chernysheva N.V., Chernysh L.I. Teoreticheskoe obosnovanie vozmozhnosti bezobzhigovoi degidratatsii citrogipsa // Vestnik BGTU. 2010. no. 2. pp. 117–221.
5. Polak A.F., Babkov V.V., Kapitonov S.M., Anvarov R.A. Strukturirovanie i prochnost vodovyazhushchikh kombinirovannykh gipsovykh sistem. Izvestiya vuzov. Stroitelstvo i arkhitektura, 1991, no. 8.
6. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V., Buryanov A.F. Tverdeyushchie kristalizatsionnye sistemy na osnove poroshkov dvyvodnogo gipsa. Stroitelnye materialy. 2007, no. 12, pp. 46–47.

### Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Везенцев А.И., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химии ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 22.02.2013.