

## Сухие строительные смеси на основе эстрих-гипса

А.А. МЕЧАЙ, канд. техн. наук, зав. кафедрой химических технологий вяжущих материалов,  
М.В. НОВИК, ассистент кафедры (Белорусский государственный технологический университет)

**В статье рассматриваются вопросы увеличения объемов применения в строительстве сухих гипсовых смесей и расширение их номенклатуры за счет использования высокообжиговых гипсовых вяжущих (ангидритовых вяжущих и эстрих-гипса).**

Сухие строительные смеси на основе эстрих-гипса находят широкое применение в зарубежной практике. По своим техническим свойствам высокообжиговые гипсовые вяжущие (ВГВ) занимают промежуточное положение между портландцементом и строительным гипсом, что позволяет получать сухие смеси со свойствами, компенсирующими ряд недостатков смесей аналогичного применения на цементе, гипсе и извести.

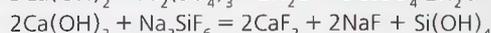
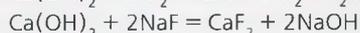
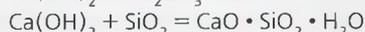
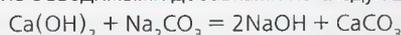
Сырьем для получения ВГВ может служить фосфогипс – отход производства экстракционной фосфорной кислоты на химических заводах минеральных удобрений. В Республике Беларусь объемы данного отхода составляют более 18 млн тонн, что позволяет создать крупное производство по выпуску строительных материалов из отвального фосфогипса, который сейчас практически не используется и складировается в отвалах, представляющих опасность для экологии региона. Основным сдерживающим фактором на пути использования фосфогипса является наличие в его составе кислотных примесей – соединений фтора и фосфора, которые при термической обработке переходят в газообразную фазу, что приводит к различным негативным последствиям. В связи с этим известные технологии переработки фосфогипса включают дополнительные технологические операции (нейтрализация, промывка), что сказывается на капитальных и энергетических затратах и приводит к образованию большого количества промывных вод, нуждающихся в нейтрализации и последующей утилизации шлама. Использование же фосфогипса, находящегося в отвалах свыше 10 лет, представляется более целесообразным и перспективным, так как кислые примеси вследствие длительного воздействия атмосферных осадков в значительной степени вымываются (рН равен 6,5-7).

Сравнительный анализ свежего и отвального фосфогипса (ОАО «Гомельский химический завод») представлен в табл. 1. Как видно из таблицы, содержание в отвальном фосфогипсе вредных соединений фтора и фосфора ниже, а содержание основного вещества ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) соответствует гипсовому сырью I сорта, что свидетельствует о потенциальной возможности его использования для получения гипсовых вяжущих.

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета (г. Минск) были разработаны составы высокообжиговых гипсовых вяжущих на основе отвального фосфогипса.

Учитывая экологические аспекты, а также влажность отвального фосфогипса (25-27%), приготовление сырьевых смесей предусматривалось по пластичному способу. Для нейтрализации кислотных примесей и перевода их в нелетучие нерастворимые соединения в сырьевые смеси включали добавку карбонатного компонента в виде мела. С помощью метода ионометрии установлено, что количество фторсодержащих примесей в смеси фосфогипса и мела и в продукте их обжига остается практически неизменным, в то время как при обжиге одного фосфогипса в газообразную фазу выделяется 70-80% соединений фтора. Кроме того, образующийся при декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  свободный  $\text{CaO}$  является активатором процесса гидратации нерастворимого ангидрита.

Известно, что ускорение твердения ангидрита могут вызвать вещества, которые либо повышают его растворимость, либо способствуют образованию зародышей гидратной фазы. Исходя из вышеизложенного, для повышения степени гидратации ангидрита использовались следующие добавки-активаторы: содовый плав (отход производства капролактама), кремнегель (отход производства фторида алюминия), технические сульфат алюминия, кремнефторид натрия и фторид натрия. При затворении ВГВ находящийся в его составе  $\text{CaO}$  гасится с образованием  $\text{Ca(OH)}_2$ , который вступает во взаимодействие с вводимыми добавками по следующим реакциям:



При взаимодействии  $\text{Ca(OH)}_2$  с карбонатом натрия и фторидом натрия образуются нерастворимые соединения, которые способствуют уплотнению твердеющей системы, что приводит к росту прочности и водостойкости. Гидроксид натрия увеличивает растворимость ангидрита, что ускоряет процесс его гидратации, способствуя набору прочности в ранние сроки твердения. Образующийся в результате взаимодействия  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  гелеобразный гидроксид алюминия в виде пленки покрывает кристаллы двуводного гипса, повышая их водостойкость. Низкоосновные гидросиликаты кальция, являющиеся продуктами взаимодействия  $\text{Ca(OH)}_2$  с аморфным  $\text{SiO}_2$ , формируют прочный водостойкий кар-

Таблица 1. Химический состав свежего и отвального фосфогипса в пересчете на сухое вещество

Содержание оксидов, масс. %	Свежий фосфогипс	Отвальный фосфогипс
$\text{SiO}_2$	0,77	0,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,33	0,0
PЗЭ	0,58	0,11
CaO	31,8	31,5
MgO	0,0	0,0
$\text{SO}_3$	44,6	45,9
$\text{R}_2\text{O}$	0,1	0,03
$\text{F}_{\text{общ}}$	0,33	0,1
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{эфирн}}$	1,44	0,46
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,42	0,4
П.П.П.	19,63	20,9

Таблица 2. Зависимость прочности на сжатие образцов эстрих-гипса с различными добавками-активаторами

Вид добавки	Предел прочности при сжатии, МПа		
	3 сут.	7 сут.	28 сут.
Содовый плав	12,7-19,5	23,7-29,9	25,7-27,0
Кремнегель	5,0-9,2	10,2-14,2	15,0-19,0
NaF	19,6-23,8	23,8-31,2	30,9-42,3
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	9,5-15,7	20,9-25,0	33,7-40,2
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	17,4-21,0	32,9-40,9	38,9-46,4
$\text{NaF} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	22,4-27,3	27,5-35,2	39,9-51,2
Контрольные образцы:			
- обожженный фосфогипс	3,0-4,7	7,0-9,5	8,1-9,8
- обожженный в смеси с мелом фосфогипс	3,9-5,2	7,8-9,9	8,9-11,8

кас, что также способствует уплотнению твердеющей системы. Таким образом, продукты взаимодействия в данном случае выполняют, с одной стороны, кольтирующую функцию, а с другой – способствуют более интенсивной гидратации ангидрита.

Указанные добавки в количестве от 0 до 5% вводились на стадии помола продукта обжига. Водопотребность вяжущего составляла 22-24%. Результаты определения прочности на сжатие представлены в табл. 2.

Для интерпретации полученных результатов были проведены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов гидратации ВГВ в возрасте 7 сут. Рентгенофазовый анализ (рис. 1, 2), позволил установить значительное увеличение степени гидратации ангидрита в присутствии активаторов твердения, а также образование нерастворимых продуктов взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с добавками, что способствует формированию плотной водостойкой структуры. Анализ рентгенограмм позволил обнаружить дифракционные максимумы, характерные для ангидрита ( $d = 3,493; 2,327; 2,206; 1,749; 1,648 \text{ \AA}^\circ$ ),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 4,27; 3,786; 3,059; 2,679; 2,08 \text{ \AA}^\circ$ ) и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaF}_2$  ( $d = 1,937 \text{ \AA}^\circ$ ).

На рентгенограмме контрольного образца (рис. 1) видно, что интенсивность дифракционных максимумов ангидрита гораздо выше. Это свидетельствует о том, что степень его гидратации незначительна, подтверждением чему является низкая прочность образцов.

Анализ рентгенограммы образца с добавкой NaF (рис. 2) показал, что гидратация ангидрита проходит более полно, что приводит к увеличению прочности в несколько раз. На рентгенограмме видно, что интенсивность дифракционных максимумов дигидрата сульфата кальция резко возросла, а интенсивность максимумов, соответствующих ангидриту, уменьшилась в 2,5 раза. Данные РФА подтверждаются дифференциально-термическим анализом (рис. 3, 4).

Дегидратация  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проходит ступенчато. Первый эндозффект связан с удалением 1,5 молей воды, его температурный диапазон составляет 130-160°C. При этом образуется полугидрат сульфата кальция. Затем при 160-200°C на второй стадии происходит полное обезвоживание полугидрата до растворимого ангидрита с удалением 0,5 моля воды. В интервале температур 380-450°C растворимый ангидрит переходит в нерастворимый.

Как видно из дериватограмм, потеря массы у образца с добавкой-активатором в интервале температур 130-200°C в 2 раза выше, чем у контрольного, что свидетельствует о более высоком содержании  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  за счет большей степени гидратации ангидрита.

Таким образом, получены составы ВГВ со следующими физико-механическими характеристиками: прочность на сжатие в возрасте 3 суток – 20-30 МПа, в возрасте 28 суток – 30-50 МПа; коэффициент водостойкости ( $K_w$ ) – 0,6-1; сроки схватывания: начало – 45 мин. – 1 ч. 30 мин., конец – 1 ч. 15 мин. – 4 ч.

Следующим этапом исследований была разработка составов сухих строительных смесей различного назначения на основе эстрих-гипса путем подбора оптимальных составов вяжущего, заполнителя, наполнителя и функциональных добавок.

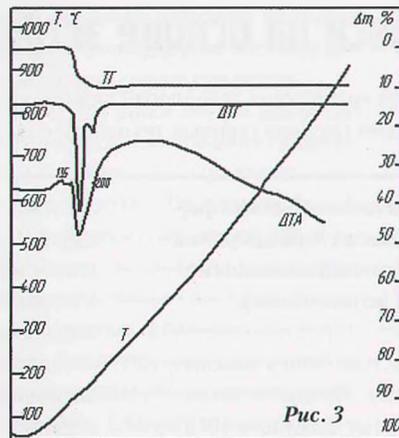


Рис. 3

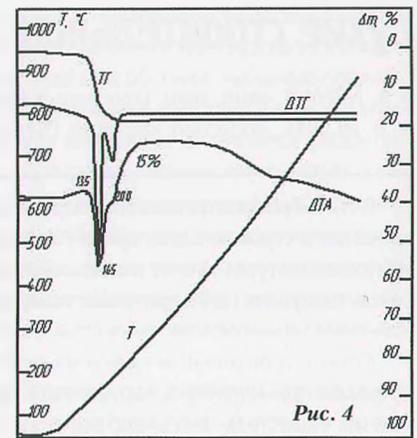


Рис. 4

Для штукатурных смесей не требуются высокие прочностные показатели, поэтому помимо фракционного песка был использован карбонатный заполнитель для снижения плотности раствора и достижения рационального гранулометрического состава. В качестве минеральных добавок применялся портланд-цемент ПЦ 500 Д0 для улучшения адгезии смеси к основанию поверхности. Для управления процессом структурообразования в сухие штукатурные смеси вводили химические добавки – регуляторы схватывания, водоудерживающие, загущающие и редиспергируемые полимерные порошки. Использовались следующие виды добавок:

- водоудерживающая, одна из разновидностей этилгидроксипропилцеллюлозы (Vermocol CCA 379);
- загуститель на основе эфира крахмала (Опагель СМТ);
- ускоритель схватывания и твердения (Роксимат SA 502);
- дисперсионный порошок (Виннапас 8031 Н);
- волокно целлюлозы (Арбоцел FLP-500).

Для определения основных физико-механических свойств сухих строительных смесей были использованы СТБ 1263-2001 «Композиции защитно-отделочные строительные. Технические условия» и СТБ 1307-2002 «Смеси растворные и растворы строительные». Апробация данных смесей проходила в аккредитованной лаборатории предприятия по выпуску сухих строительных смесей ЗАО «Пралеска-ТМФ» (Минская область).

В табл. 3 приведена рецептура сухих штукатурных смесей на основе эстрих-гипса.

Водоудерживающая способность штукатурных растворов 98,8%; сроки схватывания: начало – 1-1,3 ч., конец – 1,9-2,5 ч.; прочность сцепления с основанием – 1-1,25 МПа; прочность при сжатии в возрасте 3 сут. – 2,8-4,1 МПа, а в возрасте 7 сут. – 4,2-5,2 МПа. Водопоглощение при капиллярном подсосе для всех составов составляло не более 1 кг/м<sup>2</sup>. Трещины в слое проектной толщины отсутствовали. Важным свойством является время жизни штукатурных растворов после нанесения на поверхность стен. Данное свойство оценивалось визуально. Время жизни раствора для смесей на основе традиционных гипсовых вяжущих составляло 40-90 мин., для смесей на основе высокообжиговых гипсовых вяжущих – не менее 6 часов.

По своим физико-механическим свойствам разработанные составы штукатурных смесей соответствуют СТБ 1263-2001 «Композиции защитно-отделочные строительные. Технические условия».

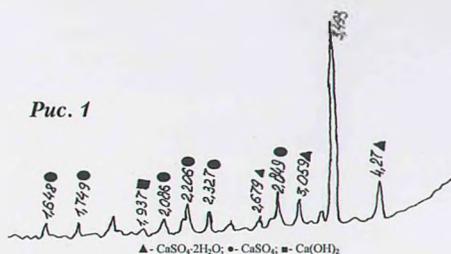


Рис. 1

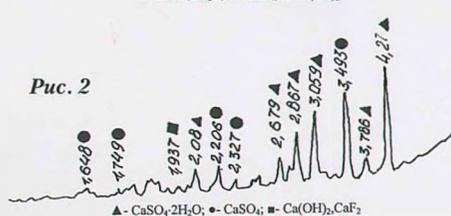


Рис. 2

Таблица 3. Рецептура сухих штукатурных смесей

Наименование компонентов	Содержание, масс. %
Эстрих-гипс с активирующей добавкой	30,0-40,0
Песок 0-0,5	37,0-41,0
Песок 0,5-1,0	12,0-15,0
Мел	5,0
Портландцемент ПЦ 500 Д0	5,0-10,0
Волокно целлюлозы Арбоцел FLP-500	0,6
Дисперсионный порошок Виннапас 8031 Н	1,5
Загуститель Опагель СМТ	0,02
Ускоритель схватывания и твердения Роксимат SA 502	0,1
Водоудерживающая добавка Bergmocolл СА 379	0,25

Таблица 4. Составы сухих напольных смесей

Наименование компонентов	Содержание, масс. %
Эстрих-гипс с активирующей добавкой	35,0-45,0
Песок 0-0,16	7,0-9,0
Песок 0,16-0,315	10,0-12,30
Песок 0,315-0,63	9,0-11,17
Песок 0,63-2,5	9,0-11,16
Пеногаситель Делфоам DKT	0,15
Доломитовая мука	13,0
Глиноземистый цемент	3,0-4,5
Волокно полипропиленовое	0,09
Дисперсионный порошок Виннапас 8031 Н	2,3-3,3
Пластификатор Sika 225	0,3-0,4
Ускоритель схватывания и твердения Роксимат SA 502	0,1-0,12
Водоудерживающая добавка Bergmocolл E230	0,08

Кроме штукатурных смесей были разработаны составы сухих напольных смесей на основе эстрих-гипса. Для этой цели использовались следующие виды добавок:

- водоудерживающая, одна из разновидностей этилгидроксисэтилцеллюлозы (Bergmocolл E230);
- ускоритель схватывания и твердения (Роксимат SA 502);
- дисперсионный порошок (Виннапас 8031 Н);
- волокно полипропиленовое;
- пластификатор (Sika 225);
- пеногаситель (Делфоам DKT);
- глиноземистый цемент;
- мука доломитовая.

Рецептура сухих напольных смесей приведена в табл. 4.

Экспериментальная проверка показала, что в зависимости от содержания минерального заполнителя показатели прочности затвердевшего раствора на сжатие изменяются в достаточно широком диапазоне от 7 до 20 МПа, а прочность сцепления с основанием пола от 0,25 до 1 МПа.

Установлено, что высокая прочность раствора достигается только при применении фракционированного кварцевого песка следующего зернового состава: фракция 0-0,16 мм – 19,7%; 0,16-0,315 мм – 30,0%; 0,315-0,63 мм – 25,15%; 0,63-2,5 мм – 25,15% по массе и химических добавок, позволяющих снизить водопотребность растворов смесей до В/Т=0,2-0,25.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность получения сухих строительных смесей различного назначения на основе активированного высокообжигового гипсового вяжущего – эстрих-гипса. Производство эстрих-гипса может быть освоено по экологически безопасной технологии при крупнотоннажной утилизации отвального фосфогипса. Разработанные составы сухих смесей соответствуют необходимым требованиям и могут составить конкуренцию традиционным смесям на основе строительного гипса и портландцемента.

Двенадцатая специализированная выставка



# ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 2011



26–29 ЯНВАРЯ  
МОСКВА, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

ОРГАНИЗАТОРЫ:



ПРАВИТЕЛЬСТВО МОСКВЫ  
ИЛИНИЦИИТЕ РАДСТРОИТЕЛЬНОИ  
ПОЛИТИКИ И СТРОИТЕЛЬСТВА Г. МОСКВЫ



ЕВРОЭКСПО

ОФИЦИАЛЬНАЯ  
ПОДДЕРЖКА:



ПРИ СОДЕЙСТВИИ:



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ  
СПОНСОР ВЫСТАВКИ:



WWW.OSMEXPO.RU  
E-mail: osm@osmexpo.ru

Тел.: +7 (495) 925 65 61/62  
Факс: +7 (499) 248 07 34