

УДК 666.91

Ю.Г. Гасан

А.Ю. Дорошенко

В.И. Тарасевич

И.А. Азнаурян, С.В. Бондаренко, Г.В. Кучерова

ГИПСОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕРОЙ И ЗОЛОЙ

В работе изложены теоретические основы модификации гипсосодержащих материалов и изделий золой-унос ТЭС и серой.

Показано, что зола направленно изменяет массопереносные характеристики твердеющих гипсосодержащих систем, позволяя создавать оптимальные для пропитки расплавом серы матрицы.

Полученный гипсозолосерный композит отличается высокой прочностью, водо- и коррозионной стойкостью к агрессивным средам животноводческих комплексов, предприятий пищевой и химической промышленности, где его целесообразно использовать в виде специальных облицовочных изделий, имеющих бактерицидные свойства.

Разработано также новое зологипсоцементное вяжущее с повышенным содержанием золы унос ТЭС, которое конкурентоспособно дефицитному сейчас в Украине гипсоцементно-пуццолановому вяжущему.

У роботі викладені теоретичні основи модифікації гіпсовмісних матеріалів і виробів попелом-унос ТЕС і сіркою.

Показано, що попіл направлено змінює масопереносні характеристики твердіючих гіпсовмісних систем, дозволяючи створювати оптимальні для просочення розплавом сірки матриці.

Одержаний гіпсопопелосірковий композит відрізняється високою міцністю, водо- і корозійною стійкістю до агресивних середовищ тваринницьких комплексів, підприємств харчової і хімічної промисловості, де його варто використовувати у вигляді спеціальних облицовальних виробів з бактерицидними властивостями.

Розроблено також нове попелогіпсоцементне в'язуче з підвищеним вмістом попелу-унос ТЕС, яке конкурентоздатне дефіцитному зараз в Україні гипсоцементно-пуццолановому в'язучому.

Строительные изделия, изготовленные на основе гипсовых вяжущих, обладают рядом ценных свойств – низким коэффициентом теплопроводности, хорошей акустичностью, огнестойкостью и гвоздимостью.

Но, наряду с положительными свойствами, им присущи и отрицательные: низкая водостойкость и морозостойкость, высокая ползучесть.

Известны достаточно эффективные способы повышения водостойкости и прочности гипсосодержащих изделий – применение гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ), пропитка гипсовых изделий полимерами. Однако после распада Советского Союза Украина, не производящая пуццолановый цемент, не имеет возможности изготавливать и применять ГЦПВ, а реализация идеи пропитки гипсовых

изделий полимерами сложна в технологическом плане и приводит к повышению себестоимости изделий.

Выполненная научно-исследовательская работа по повышению водостойкости гипсо-бетонов проведена по следующим направлениям: пропиткой гипсобетона серой и созданием нового вида вяжущего - зологипсоцементного вяжущего (ЗГЦВ) и бетона на его основе.

В настоящей работе описан способ получения коррозионно-стойкого материала путем пропитки расплавом серы изделий из гипсобетона.

Технология пропитки гипсобетонных изделий включает следующие операции: изготовление гипсобетонных изделий по любой традиционной технологии; сушка и нагрев изделий до температуры расплава серы (140...155 °С); пропитка изделий расплавом серы; охлаждение изделий до температуры окружающей среды.

В качестве наполнителя использовали золой уноса Ладыжинской ТЭС. Известно, что зола является эффективной добавкой для гипсовых вяжущих. В то же время сера обладает хорошей адгезией к поверхности частиц золы.

Пропитку проводили при температуре 140... 150° С, что соответствует минимальной вязкости расплава серы. Для снижения вязкости расплава серы и повышения огнестойкости в него можно добавлять различные добавки комплексного действия (стирол, дициклопентадиен, полифторсодержащие фосфаты и др.).

Несмотря на известное снижение прочности гипсобетона после сушки при температуре выше 60° С, прочность изделия даже при нагреве до 160° С оставалась достаточной (более 1 МПа) для последующих технологических операций.

В результате лабораторных исследо-

ваний были изучены процессы тепло- и массопереноса в гипсо-бетонных изделиях при нагреве до температуры расплава серы, а также исследованы поровая структура и процессы структурообразования в гипсобетонных изделиях при различных температурах сушки и концентрациях наполнителя. На основании этих исследований разработана технология изготовления изделий, обеспечивающая оптимальные характеристики для пропитки гипсовых изделий в расплаве серы.

Исследование и учет характеристик массопереноса при пропитке гипсобетонных изделий расплавом серы позволили оптимизировать технологию пропитки. Так, методом капиллярной пропитки на оригинальной лабораторной установке были измерены коэффициенты массопереноса по сере. В результате этих исследований получены зависимости коэффициента массопереноса от температуры расплава серы, темпа нагревания расплава, концентрации наполнителя и водогипсового отношения.

Методом математического планирования эксперимента исследованы зависимости прочности на сжатие и изгиб, количества поглощенной серы от технологии изготовления гипсобетонных изделий и режима пропитки в расплаве серы.

Изучение реологических свойств композиционного серо-гипсового материала позволили установить демпфирующую роль гипсобетонной матрицы при возникающих внутренних напряжениях, связанных с аллотропными превращениями серы при отверждении в поровом пространстве гипсобетона.

Изделия, изготовленные из композиционного материала на основе гипса и серы, имеют следующие строительно-технические характеристики:

Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	30,0
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	6,0
Коэффициент водостойкости, не менее	0,7
Коэффициент коррозионной стойкости, не менее	0,7
Износостойкость, г/см², не более	0,3

Следует отметить, что гипсобетон, пропитанный серой, является примером принципиально нового типа строительных композитов. Если цементные бетоны и древесина лишь повышают свою прочность и другие строительно-технические характеристики после пропитки расплавом серы, то гипсобетоны после пропитки серой приобретают механическую прочность, сопоставимую с прочностью цементных бетонов, а по водостойкости, коррозионной стойкости и некоторым другим свойствам превосходят их.

Это связано с тем, что гипсобетоны имеют развитую капиллярно-пористую структуру при заполнении которой сера образует непрерывный каркас, определяющий все свойства готового материала. Кроме того, между серой и гипсобетоном образуются прочные адгезионные связи, которые способствуют блокированию слабых межкристаллических контактов гипса и обеспечивают высокую плотность и долговечность материала.

Водостойкие гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ) широко используются в целом ряде строительных изделий. Однако, экономичность таких вяжущих снижается при использовании в качестве пуццолановых добавок осадочных горных пород - трепела, опоки, диатомита, поскольку их приходится возить на дальние расстояния и подвергать специальной обработке. Между тем, наличие в странах СНГ большого количества ГРЭС и ТЭС, золы-уноса которых также проявляют гидравлическую активность, предопределяет возможность

использования их для производства ГЦПВ вяжущих. Применение зол уноса в ГЦПВ известно, однако количество ее, согласно требованиям ТУ-21-31-62-89, колеблется в пределах 10...25% от массы вяжущего. Наряду с этим, традиционное ГЦПВ вяжущее содержит в своем составе не менее 50... 75% гипсового вяжущего, что отрицательно сказывается, в конечном итоге, на прочности и водостойкости гипсобетонных изделий.

Авторами разработано и запатентовано новое экономичное и водостойкое смешанное вяжущее на основе строительного гипса, рядовой неклассифицированной золы уноса ГРЭС и портландцемента, которое позволяет исключить пуццолановый портландцемент и отличается пониженным расходом гипса и портландцемента в своем составе.

Компонентами гипсоцементно-золистого вяжущего (ГЦЗВ) служили гипсовое вяжущее марки Г-5, портландцемент Каменец-Подольский М400 и неклассифицированная зола-унос Ладыжинской ГРЭС. Подбор оптимального состава проводили методом математического планирования эксперимента с использованием двухфакторной модели, предварительно осуществив оценку устойчивости новообразований гипсоцементно-золистого камня с учетом физико-химических процессов, происходящих при твердении ГЦПВ вяжущих.

В результате серии экспериментов было получено вяжущее с золоцементным отношением $Z/C = 3$, при следующем соотношении компонентов (по массе) в оптимальном составе вяжущего:

Зола - 54 %
 Гипс - 28%
 Портландцемент - 18%

Разработанное нами вяжущее было названо зологипсоцементным (ЗГЦВ), так как основным компонентом (по массе) является не строительный гипс, а

Прочность при сжатии
 Прочность при изгибе
 Ср. плотность
 Открытая пористость
 Коэффициент диффузии влаги
 Коэффициент размягчения

Проведенные исследования массопереносных и сорбционных характеристик (методами капиллярной пропитки и изотерм адсорбции) показали, что формирующаяся матрица

зола уноса, содержание которой превышает суммарное содержание гипсового вяжущего и портландцемента. ЗГЦВ характеризуется пониженной водопотребностью и имеет следующие строительно-технические характеристики:

$K_{сж} = 17... 19$ МПа
 $K_{изг} = 3,5... 4,5$ МПа
 $\rho = 1450 ... 1550$ кг/м³
 $\Pi = 23... 25\%$
 $A_m = (3,0... 4,0) \times 10^{-8}$ м²/с
 $K_r = 0,65... 0,75$

ЗГЦ камня по своей структуре и влагопереносным характеристикам более близка к структуре цементного камня, чем матрица ГЦП камня традиционного состава (табл. 1).

Таблица 1.

Содержание компонентов, мас. %			Открытая пористость, П, %	Коэффициент массопереноса a_m , м ² /с	Эффективный радиус $R_{эф}$, нм
Гипс	Портланд цемент	Зола			
100	-	-	32	$6,0 \times 10^{-7}$	300
67	13	20	30	$4,0 \times 10^{-7}$	200
70	17	13	29	$3,0 \times 10^{-7}$	150
28	18	54	24	$3,6 \times 10^{-7}$	18
-	100	-	19	$2,0 \times 10^{-7}$	10

Коэффициент массопереноса и эффективный радиус пор у ЗГЦВ камня соизмерим с коэффициентом массопереноса цементного камня, что на практике означает замедление процессов переноса влаги и способствует повышению водостойкости и долговечности изделий с использованием ЗГЦ вяжущего.

На основе ЗГЦВ разработан бетон следующего состава (расход материалов приведен на 1 м³ бетона):

ЗГЦВ - 800 кг
 Керамзит - 350 кг
 Песок - 200 кг

Вода - 270 л.

Керамзитобетон на ЗГЦВ достигает прочности при сжатии 11 МПа, имеет среднюю плотность 1450 кг / м³ и коэффициент размягчения 0,85. Испытания на морозостойкость показали, что керамзитобетон выдерживает 35 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Были определены прочностные и деформативные характеристики ЗГЦ камня оптимального состава и керамзитобетона на его основе. В таблице 2 приведены показатели прочностных характеристик ЗГЦ камня

и бетона на его основе при кратковременном нагружении. Как видно из таблицы, разработанный состав керамзитобетона на ЗГЦВ по прочностным и упругим характеристикам превосходит керамзитобетон контрольного состава, в котором в качестве вяжущего используется ГЦЗВ с низким содержанием золы и с соотношением компонентов,

соответствующих требованиям ТУ- 21-31-62-89.

Длительные временные испытания на деформативность показали, что деформации усадки стабилизировались через 120 сут. Среднее значение деформации усадки для ЗГЦ камня было равно $\epsilon_{ус.} = 54 \times 10^{-5}$, а для бетона - $\epsilon_{ус.} = 45 \times 10^{-5}$.

Таблица 2

№ состава	Кубиковая прочность, МПа	Призменная прочность, МПа	Коэффициент призменной прочности, Кпп	Модуль упругости, Е.,	Коэффициент Пуассона
1	18,0	15,7	0,87	1,176	0,1650
2	11,5	11,9	0,98	1,058	0,1110
3	11,6	9,7	0,84	0,899	0,0933

Примечания: 1 - Основной состав ЗГЦВ; 2 - Керамзитобетон на ЗГЦВ основного состава; 3 - Контрольный состав керамзитобетона на ЗГЦВ, соответствующего ТУ-21-31-62-89.

Процесс развития деформаций ползучести во времени происходит равномерно и практически стабилизируется на 180... 200 сут. Деформация ползучести для керамзитобетона была равна $\epsilon_{п} = 235 \times 10^{-5}$.

Таким образом, на основе нового ЗГЦ вяжущего разработан экономичный и водостойкий легкий бетон класса В 7,5, который по своим основным физико-техническим параметрам соответствует бетонам на ГЦП вяжущем.

Технология изготовления таких бетонов полностью соответствует технологии изготовления бетонов на ГЦП

вяжущем, что делает возможным использование их для изготовления целого ряда изделий повышенной водостойкости вместо бетонов на ГЦПВ.

Предложенные технические решения модификации гипсосодержащих материалов серой и золой существенно расширяют области применения гипсовых вяжущих в строительстве и способствуют созданию новых классов материалов.

Перспективным в этой области направлением являются изучение возможности управления процессами структурообразования бетонов на основе ЗГЦ вяжущего, разработка группы ячеистых бетонов на таком вяжущем и использование серосодержащих отходов для серогипсовых композиционных материалов.