МИНИСТЕРСТВО СТРОИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Жуков А.Д., Асаматдинов М.О., Сатторов З.М.

ШТУКАТУРНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩЕГО ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Монография

Ташкент
«Shafoat Nur Fayz»
2021

КБК 38.639.1
УЎК 691.55
Ж 86

Жуков А.Д., Асаматдинов М.О., Сатторов З.М. Штукатурные составы на основе вяжущего из местного сырья [Текст] / А.Д. Жуков, М.О. Асаматдинов, З.М. Сатторов .-Ташкент: “Shafoat Nur Fayz”, 2021.-156 с.

В монографии рассматриваются научные и практические аспекты получения штукатурных интерьерных смесей на основе глиногипсового сырья. Осуществлен обзор современных технологий использования композиционных гипсосодержащих композиций, в том числе и на основе побочных продуктов других производств. На основе современных методов исследования и методологии планирования и обработки результатов эксперимента обоснована методика подбора состава глиногипсового вяжущего и глиногипсовых штукатурных смесей.

Монографии представляет интерес для докторантов, магистров, научных работников, специализирующихся на исследовании свойств и технологий гипсовых вяжущих, инженеров – технологов и строителей.

Рецензенты:

Бессонов И.В. – к.т.н., главный научный сотрудник Федеральное государственное бюджетное учреждение “Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук” Министерство строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации

Пилипенко А.С. – к.т.н., доцент Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

Каддо М.Б. – к.т.н., доцент Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

Шакиров Т.Т. – к.т.н., доцент Ташкентского архитектурно-строительный институт

Монография рекомендована к изданию решением научно-технического Совета Ташкентского архитектурно-строительного института протокол за № 1 от 31 марта 2021 года.

ISNB: 978-9943-6743-9-4

© Жуков А.Д., Асаматдинов М. О., Сатторов З.М.
© Издательство «Shafoat Nur Fayz», 2021 г.

ВВЕДЕНИЕ

Использование минеральных вяжущих веществ на основе местного сырья и получение на их основе строительных материалов является одним из эффективных путей ресурсо- и энергосбережения как за счет снижения себестоимости продукции и логистических расходов, так и за счет снижения технологических и монтажных затрат. Обязательным условием при этом является получение конечного продукта, свойства которого соответствуют нормативным требованиям и позволяют улучшить как условия труда, так и качество и долговечность штукатурных покрытий [1, 60].

Глиногипсы – это породы осадочной группы, значительные запасы к имеются в Ростовской области, в Поволжье; в Средней Азии и, в частности, в Республике Каракалпакстан. Глиногипсы относятся к категории местных сырьевых материалов, которые, по данным многих исследователей, вполне могут использоваться в качестве основного сырья для производства модифицированных гипсовых вяжущих и материалов на их основе. Особенно это актуально для регионов, не имеющих собственного производства гипсовых вяжущих и сухих строительных гипсосодержащих смесей и вынужденных работать на привозных материалах.

Изучением свойств глиногипсовых вяжущих и возможности их использования в строительстве занимались многие исследователи в 40–70х годах XX столетия. На основании работ ряда авторов (Н.С. Богданов, Л.А. Захаров, К.С. Кутателадзе, М.З. Симонов, Б.С. Циглер, А.М. Ткешелашвили и др.) установлена возможность использования глиногипсовоговяжущего для получения строительных материалов и изделий [58, 59]. Попыток использования глиногипса в строительстве в середине прошлого века было достаточно, но до промышленного применения эти

технологии не доходили. После 70-х годов исследований глиногипса не проводилось [55, 54].

Вяжущее из глиногипса в практике не нашло применения по ряду причин. Во-первых, это малоизученность технологии его получения и способов модификации вяжущего из глиногипса; во-вторых, это особенности состава исходной породы: нестабильное содержание гипса и высокое содержание примесей в некоторых месторождениях; в-третьих, отсутствие научно обоснованной концепции получения глиногипсового вяжущего.

Решение вопроса создания эффективных глиногипсовых вяжущих лежит в плоскостях создания научно обоснованных методов переработки сырья и получения модифицированного гипсового вяжущего со стабильными свойствами для строительных растворов различного назначения, и, в первую очередь, штукатурных составов [49, 50, 52].

Методологической основой исследования выбрана методология системного поиска по схеме «состав – технология – структура – свойства». Исследования проводились по трем группам материалов: глиногипсовому сырью, стабилизированному глиногипсовому вяжущему и модифицированным глиногипсовым сухим штукатурным смесям. В качестве инструментария исследования приняты теоретико-эмпирические методы, базирующиеся на анализе, эксперименте, сравнении, а также методах математического моделирования.

Авторы, выражают сердечную признательность и благодарность за внимание и ценные консультации по проведению исследований, изложенных в монографии, доктору технических наук профессору В.Ф. Коровякову.

ГЛАВА 1. ГИПСОСОДЕРЖАЩИЕ ВЯЖУЩИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

1.1 Вяжущие на основе модифицированного гипса

1.1.1 Виды гиспосодержащих вяжущих и особенности их применения

Строительный гипс широко применяется в строительстве и производстве строительных материалов изделий и деталей для приготовления штукатурных растворов, изготовления гипсовых, гипсошлаковых и гипсоволокнистых плит и панелей для перегородок, гипсокартонных листов, архитектурных деталей, искусственного мрамора, в качестве оснований для самонивелирующиеся полы и др. [47, 48].

В производстве строительных материалов (в частности, штукатурных строительных смесей и смесей для самовыравнивающихся полов) наравне с высокомарочным гипсовым вяжущим нашли применение гипсовые составы, содержащие различные минеральные компоненты. Как правило, это побочные продукты других производств, реже природные смеси естественного генезиса.

По объемам теоритических и экспериментальных исследований и научному интересу к материалу [29, 30, 32] можно выделить фосфогипс – побочный продукт производства фосфатных удобрений. Различают фосфогипс дигидрат и полугидрат (пассивированный), ангидрит, что обуславливается особенностями технологии изготовления фосфорной кислоты. При хранении фосфогипса, содержащиеся в нем растворимые соединения фосфора, фтора, щелочей и пр. постепенно проникают в почву и близлежащие водоемы, что существенно сказывается на санитарном состоянии окружающей среды [31, 37, 38].

К гипсосодержащим отходам относят так же продукты десульфоризации дымовых газов тепловых агрегатов, в частности электростанций. Отходящие от сжигания топлива газы, содержащие инертные оксиды серы, обрабатывают известковым шламом с получением сульфида кальция. Сульфид кальция при окислении в реакторе в присутствии кислорода переходит в дигидрат сульфата кальция.

Ангидрит – отход производства плавиковой кислоты образуется в результате обработки плавикового шпата по реакции:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2F_2$$

В процессе производства органических и неорганических кислот (плавиковой, борной, лимонной, щавелевой и др.) так же получают отходы химического гипса, отличающие их от фосфогипса.

Особенностями химических гипсов является нестабильность химического состава и сложность удаления примесей. Поэтому наиболее простыми (и надежными) способами утилизации являются заполнение ими выработанных пространств шахт, использование (гранулята) для мелиорации почв и пр. Вместе с этим, существует опыт применения (в первую очередь фосфогипса) в качестве регулятора схватывания при помоле цементного клинкера, а также опыт переработки фосфогипса в гипсовое вяжущее [33, 34, 39].

Считается, что гипсовые вяжущие на основе химического гипса имеют преимущества при следующих условиях: отдаленность месторождений природного гипсового сырья; близость расположения производства от потребителей.

В связи со столь широким применением строительного гипса в производстве строительных материалов к нему предъявляются разнообразные требования, важнейшим из которых является высокая прочность и возможность регулировать в широких пределах сроки схватывания. Сроки

схватывания имеет большое значение для практики применения строительного гипса в строительстве для изготовлений и применений сухих строительных смесей.

Глиногипс (ГГ), глиногипсовое вяжущее (ГГВ) и стабилизированное глиногипсовое вяжущее (ГГВМ) по своим свойствам и вещественному составу являются представителями именно этой группы гипсосодержащих материалов. Так как основой этих материалов является полуводный гипс, то и теории его твердения являются определяющим фактором формирования свойств всех материалов этой группы.

1.1.2 Условия образования и свойства различных форм сульфата кальция

Сернокислый кальций существует в нескольких формах, отличающих друг от друга в отношении строения кристаллической решетки и содержания или отсутствия кристаллизационной воды, а также по своим физико-химическим свойствам.

В природе довольно широко распространен минерал – гипс, которое представляет с собой двуводную сернокислую соль – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Гипс при нагревании легко отдает гидратную воду и превращается в полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ после дальнейшего нагревания превращается в безводный сульфат кальция или ангидрит $CaSO_4$.

Полугидрат и отчасти безводный сульфат кальция обладают вновь присоединять воду с образованием исходного вещества – двугидрата.

Способность гипса терять при нагревании кристаллизационную воду с образованием продуктов, склонных снова присоединять её, используется в технике для получения различных гипсовых вяжущих веществ (строительного, высокопрочного и формовочного гипса, ангидрито-

вого цемента, высокообжигового гипса и др.), применяемых в строительстве, а также в керамической и других отраслях промышленности.

Как уже отмечалось, что сульфат кальция, в то числе и его гидраты могут присутствовать в материалах в различных формах, а условию перехода сульфата кальция из одной формы в другую посвящено много работ.

Кажущаяся простота процессов дегидратации гипса и обратной гидратации полученных продуктов приводила зачастую к взаимонепониманию в научном мире,была предметом оживленных дискуссий, а единой парадигмы освещения данной проблемы не существует и в настоящее время.

Из наиболее ранних работ в этой области необходимо отметить в первую очередь работы наших соотечественников – А.Л. Потылицына и его сотрудника Г.И. Каликинского [23, 24, 28]. А.Л. Потылицин выполнил обширные экспериментальные работы по исследованию процессов обезвоживания гипса и последующей гидратации полученных продуктов и разработал теорию схватывания и затвердевания гипса. В частности, он установил, что:

1) При нагревании двуводной соли на воздухе при температуре от 60 до 95 ºС из нее всегда выделяется только ¾ кристаллизационной воды и получается гидрат состава $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ – полугидрат;

2) Гипс обезвоженный при 130–170 ºС, на воздухе быстро и прочно присоединяет только одну частицу воды на две частицы $CaSO_4$, т.е. образуется опять полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

Он также нашел, что при полном обезвоживании гипса при всех температурах от 95 до 350 ºС образуется два видоизменения безводной сернокальциевой соли, названные им α и β.

Обезвоживание сернокальциевой соли при обжиге сопровождается изменением ее удельного веса; последний

увеличивается с повышением температуры обжига и возрастанием количества β- видоизменения соли. Даже при неполном превращении α- видоизменения в β – видоизменение удельный вес возрастает с 2,5 до 2,98.

Исследования Вант-Гоффа и его учеников [51, 53] подтверждают точку зрения А.Л. Потылицына о существований двух форм безводного сульфата кальция – растворимого и нерастворимого ангидрита. Растворимый ангидрит легко растворяется в воде и быстро твердеет, а нерастворимый идентичен природному ангидриту, трудно растворяется и очень медленно затвердевает. По мнению Вант-Гоффа растворимый ангидрит представляет с собой промежуточную стадию между полугидратом и природным ангидритом.

На основании изменении (косвенных) упругости пара различных форм сернокислого кальция Вант-Гофф установил следующие точки превращения гипса:

а) в полугидрат при атмосферном давлении (760 мм.рт.ст.) при 101,5 ºС – (точка кипения);

б) в полугидрат при нагревании в закрытом сосуде – при 107 ºС (точка плавления), при этом устанавливается давление в 970 мм.рт.ст.

в) в растворимый ангидрит – при 89 ºС

г) нерастворимый ангидрит – при 66 ºС.

Ценным вкладом науку о гипсе являются многолетние работы советского ученого акад. П.П. Будникова выполнившего обширные исследования процессов обезвоживания гипса и гидратации, обезвоженных модификации сульфата кальция. Отметим здесь лишь некоторые из его многочисленных работ в этой области. Результаты исследований П.П. Будникова суммированы в его трудах, посвященный вопросам исследования и применения гипса [12, 13, 46].

П.П. Будников установил, что процесс дегидратации гипса протекает по общему типу процесса химической

кинетики и что к этому процессу применимо уравнение мономолекулярных реакции. Непостоянство константы зависит от примесей.

Дегидратация гипса в присутствии примесей (NaCl, и KCl) значительно замедляется, а в некоторых случаях даже останавливает (в присутствии KCl) по крайней мере при 107 ºС.

Гидратация природного и синтетического гипса обезвоженного при 140 ºС, при затворений с водой протекает до образования полугидрата в течение 1-2 с; некоторая задержка происходит у точки близкой полугидрату, а затем процесс ускоряется.

Скорость присоединения воды до полного двугидрата зависит от продолжительности обезвоживания гипса. Процесс дегидратации гипса исследовали Р. Наккен и К. Филь, а также В Бюссем с сотрудниками. К.Г. Хомяков теоретически доказал возможность дегидратации гипса до полугидрата в среде насыщенного водяного пара при температуре
124 ºС [3, 4, 9].

П.Н. Лащенко и А.И. Морозова на основании исследований растворимости различных модификации сернокислого кальция предположили, что при гидратации полугидрата сначала образуется промежуточная метастабильная форма двугидрата, названная ими β-гипсом, а затем вслед за быстрой кристаллизацией β-гипса происходит превращение в α-гипс. Е.П. Патридж и А.Х. Уйт исследовали растворимость сульфата кальция в воде при изменении температуры от нуля до 200 ºС.

И.И. Корольков и А.В. Крупнова установили, что чистый полугидрат сульфата кальция устойчив в воде при температурах выше 90 ºС. Точка превращения двугидрата в полугидрат в воде лежит в пределах 102–105 ºС. Полугидрат в присутствии кристаллов двугидрата становится неустойчивым. В этом случае он растворяется и перекри-

сталлизовывается на поверхности двугидрата. Скорость превращения полугидрата в двугидрат определяется скоростью кристаллизации двугидрата и зависит от разности величин растворимости этих модификации гипса и величины поверхности кристаллов двугидрата. Присутствие в растворе фосфато-иона и глюкозы уменьшает скорость кристаллизации и снижает температурную точку образования полугидрата, в силу этого при температурах выше 90 ºС очень трудно добиться перекристаллизации полугидрата, в силу этого при температурах выше 90ºС содержание растворимого гипса в растворах должно определяться растворимостью полугидрата, т.е. должно быть повышенным [2, 5, 11].

Ряд исследователей, основываясь на результатах кристаллооптического и рентгенографического анализа оспаривали существование растворимого ангидрита, как отдельной индивидуальной формы сульфата кальция. Было установлено, что при нагревании до 120–130 ºС полугидрат переходит в растворимый ангидрит без какого-либо изменения кристаллической формы, но лишь с уменьшением и довольно сильным возрастанием двупреломления вещества.

Синк Г. и Юнг Х. нашли, что расщепление двугидрата в полугидрат происходит скачкообразно при температуре 99 ºС и что, напротив обезвоживание полугдрата происходит постепенно в температурном интервале 120 до 190 ºС. Вода теряется при нагревании и на воздухе вновь присоединяется без изменения кристаллической структуры полугидрата. Поэтому связь воды в полугидрате имеет цеолитный характер. «Растворимый ангидрит» Вант-Гоффа эти исследователи считают обезвоженным полугидратом. Последний при дальнейшем нагревании переходит скачкообразно в ангидрит [6, 7, 14].

При рентгенографических исследованиях различных форм сульфата кальция Х. Юнг обнаружил только три са-

мостоятельные кристаллические решетки гипса, полугидрата и природного ангидрита. Полугидрат в процессе обезвоживания до растворимого ангидрита сохранял свою кристаллическую структуру, а при дальнейшем нагревании обожжённый гипс имел ту же структуру, что и природный ангидрит.

А.В. Волженский [15, 16, 17] исследовал взаимодействие двуводного гипса с известью и установил, что при нагревании смесей двугидрата с негашёной известью имеет место ступенчатое поглощение и выделение тепла. Наблюдается три максимума выделения тепла, совпадающие с максимумами выделения воды из гипса. Первый из них приходиться ориентировочно на температуры 110–113 ºС, второй около 147–152 ºС и третий около 188–192 ºС. В исследованиях обжига гипса в интервале температур 600–1500 ºС установлено, что в пределах температур 600–1100 ºС значительно изменяется удельный вес сульфата кальция, но в основном сохраняется его кристаллическая структура. Изменение кристаллической структуры наступает в пределах 1100–1200 ºС. Начальный процесс разложения гипса с изменение его молекулярного строения происходит в пределах 1200–1300 ºС. Этот процесс характеризуется одновременным образованием окиси кальция в основную соль, для которой установлен повышенный показатель преломления. С 1400 ºС молекулярная и кристаллическая структура сульфата кальция начинает претерпевать дальнейшее глубокие изменения до полного разрушения и превращения в окиси кальция.

Р. Уэст и У. Саттон проводили термографические исследования гипса. Эти исследования обнаружили при нагревании гипса в воздушной среде пять пиков на кривой. Два больших эндотермических пика 180 и 215 ºС обусловлены потерей гипсом 1,5, а затем 0,5 молекулы воды. В результате образуется растворимый ангидрит (γ-$CaSO_4$). Последний при 360 ºС переходит в ангидрит (β-

$CaSO_4$), что отмечается на кривой небольшим экзотермическим пиком. Превращение бета-ангидрита в альфа-ангидрит происходит при температуре 1225 ºС. Поэтому превращение соответствует небольшой эндотермический пик на кривой. В это время небольшое количество ангидрита диссоцирует с образованием CaO и газообразного SO_3. Эвтектическая смесь $CaO–CaSO_4$ плавиться при 1385 ºС, что отмечается на кривой небольшим эндотермическим пиком [18, 19, 20].

В исследованиях А.А. Турцева установлено, что гипс переходит в полугидрат при температуре 82 ºС. Это наиболее низкая температура, при которой возможно отщепление гидратной воды в нормальных условиях. По мнению А.А. Турцева вода в полугидрате имеет цеолитный характер и выделяется в интервале температур от 82 до 200 ºС. Обезвоженный полугидрат или, иначе говоря «растворимый ангидрит» нельзя рассматривать как самостоятельную форму, а это есть конечный член изоморфного ряда.

А.А. Турцев выделяет как самостоятельную форму полугидрат моноклинного типа и считает, что система может дать следующие четыре самостоятельные формы: гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ – гексагональной сингонии; полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ – моноклинный; ангидрит $CaSO_4$. Гексагональная модификация полугидрата в виде мелкочешуйчатых псевдоморфоз по гипсу в результате медленного обезвоживания последнего, а модификации моноклинного типа получается в результате гидратации ангидрита.

Природный полугидрат сульфата кальция обнаружен в больших количествах во многих пустынно-континентальных гипсоносных и соленосных образованиях Средней Азии. Причиною образования полугидрата в естественных условиях является нахождение гипса в высокоминерализованных растворах, содержащих сульфаты

или хлорид натрия. В этих условиях, как показали опыты Вант-Гоффа, существует равновесие между двугидратом, полугидратом и ангидритом и при определенных соотношениях может образоваться или двугидрат, или полугидрат, или ангидрит.

А.В. Сидоренко указывает, что полугидрат часто встречается в пустынях Кара-Кум и Кызыл-Кум не только в озерах и солончаках, но и в условиях отсутствия концентрированных растворов солей (сульфатов и хлоридов натрия). В этих случаях гипс обезвоживается до полугидрата в результате длительного нагревания солнечными лучами (до температуры 65–70 ºС) в условиях сухого воздуха. Полугидрат сульфата кальция наблюдается также в месторождениях серы. Здесь образование полугидрата связано с воздействием на природный двуводный гипс солнечных лучей, а свободной серной кислоты, образующуюся при выветривании серы; свободная серная кислота встречается во всех серных месторождениях в пустынной зоне [25, 26, 27].

Ученые Петрографического Института АН СССР, исследуя образцы чистого природного гипса различных месторождений, пришли к выводу, что растворимый ангидрит представляет собой минералогически самостоятельную форму сульфата кальция. Кроме того, связь воды в полугидрате не носит цеолитный характер. Полугидрат сульфата кальция представляет собой истинный кристаллогидрат, а не соединение с цеолитным характером связи воды.

К. Келли, Дж. Созер и К.А. Андерсон исследовали термодинамические свойства гипса и продуктов его дегидратации пришли к выводу о существовании шести модификации сульфата кальция: двугидрат; α-модификация полуводного гипса; β-модификация полуводного гипса; α-растворимый ангидрит; β-растворимый ангидрит; не растворимый ангидрит.

С. Грегг и Э. Виллинг, на результатах проведенных ими исследований, показали, что при дегидратации гипса на воздухе в температурном интервале от 100 до 700 ºС могут существовать лишь три кристаллические решетки гипса (двугидрата), полугидрата и ангидрита. В решетке полугидрата вода связана цеолитно: молекулы воды могут входить в решетку и покидать ее без разрушения решетки. Образцы, полученные термической дегидратацией гипса, состоят из смеси продуктов, обладающих решетками полугидрата и ангидрита. С повышением температуры дегидратации в продукте обжига возрастает содержание модификации с решеткой ангидрита, однако даже при температуре 500–600 ºС в продукте обжига остается некоторое количество гипса, обладающего решеткой полугидрата. Хотя в пределах принятых в опытах температур все образцы были полностью дегидратированы. Они содержали в своем составе полностью обезвоженный полугидрат.

Весьма обширны исследования природы гипса и продуктов его дегидратации были выполнены советскими учеными. Работы Д.С. Белянкина, Л.Г. Берга, В.В. Лапина, а также П.П. Будникова. Благодаря им были расширены представления о различных формах сульфата кальция и их взаимных превращениях. Р.Э. Симановской, разработана методика разделения кристаллогидратов безводных форм сульфата кальция в тяжелых жидкостях и выполнены точные измерения удельных весов различных модификаций таких кристаллогидратов.

И.М. Келлер, Д.С. Белянкина Р.Э. Симоновская и др. исследовали физико-химические и физико-механические свойства полугидратов и ангидритов сульфата кальция. Приводим краткую характеристику свойств различных модификации сернокислого кальция в соответствии с данными и Л.Г. Берга, а также упомянутых авторов. Считается наиболее вероятным существование восьми модификации сульфата кальция: гипс или двуводный сульфат

кальция; α-полугидрат; β-полугидрат; α-обезвоженный полугидрат; β-обезвоженный полугидрат; α-растворимый ангидрит; β-растворимый ангидрит (возможно идентичен α -ангидриту растворимому); γ-нерастворимый ангидрит.

Двуводный сульфат кальция (гипс) кристаллизуется в виде призм моноклинной сингонии. Кристаллы гипса отличаются весьма совершенной спайностью и легко расщепляются на тонкие пластинки. Показатели светопреломления гипса N_g = 1,5305, N_p = 1,5207 угол между оптическими осями 2υ = 58º8′. Твердость гипса – 2, удельный вес 2,31 – 2,32.

Элементарная ячейка гипса может содержать четыре или восемь молекул; при этом кристаллическая решетка гипса состоит из слоев атомов Ca^{2+} групп SO_4^{2-}, разделенных прослойками из молекул воды. Вода занимает в решетке гипса определенное положение и удаление любого количества ее без разрушения кристаллической решетки невозможно.

При нагревании гипс легко отдает воду. При нагревании на воздухе с выделением воды в виде газообразной фазы (пара) в качестве первого продукта обезвоживания получается бета-полугидрат. Температурная точка перехода в двугидрата в β-полугидрат до настоящего времени точно не определена. Теоретически она должна соответствовать состоянию равновесия в системе:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \text{ (газ)}$$

При атмосферном давлении (760 мм.рт.ст.). В обычных условиях гипс переходит в β-полугидрат при нагревании на воздухе в интервале температур от 100–120 ºС до 140 ºС. Интересно отметить что на кривых нагревания гипса иногда наблюдается явления перегрева гипса, свдетельствующие задержке в его обезвоживании: сначала температура гипса поднимается до 115–120 ºС без заметной дегидратации, а затем резко снижается до 101–102 ºС.

Наличие такой задержки в обезвоживании (т.н. период «индукции») свидетельствует о том, что выделение воды из гипса сопровождается перестройкой его кристаллической решетки. Гипс может обезвоживаться и при более низких температурах в том случае, если давление водяных паров в воздухе будет ниже упругости диссоциации гипса при данной температуре.

По данным Л.Г. Берга β-полугидрат можно получить при комнатной температуре (20–25 ºС), если поместить гипс над фосфорным ангидритом под вакуумом (остаточное давление 1 мм.рт.ст.). Д.С. Белянкин и Л.Г. Берг установили, что температуры перехода в β-полугидрат природных гипсов различных месторождений различны.

Дегидратация некоторых гипсов начинается немного выше 100 ºС, а других при 120 ºС. Наличие разницы в температурах начала дегидратации различных гипсов названные авторы объясняют неодинаковый степенью их чистоты. Чем чище гипс тем более стойки его кристаллы и тем выше может быть перегрев.

Эта точка рения подтверждается тем фактом, что дегидратация наиболее чистых образцов гипса (узбекский из месторождения Караул-Хана, Урал-Кунгурский селенит, синтетический гипс) начинается при 120–130 ºС и продолжается при непрерывном повышений температуры до 140 ºС и выше, причем в результате получается не полугидрат, а безводная форма сульфата кальция – ангидрит.

Теоретически возможность обезвоживания гипса до ангидрита в пределах указанных температур обосновывается тем, что упругость пара для реакции $CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$ (газ) достигает атмосферного давления уже при 133 ºС.

Если же к названным образцам чистого гипса предварительно добавить незначительное количество до 1% каких-либо солей минеральных кислот (напр. NaCl, KCl, $NaNO_3$ и др.), то дегидратация их идет при более низких

температурах и в качестве первого продукта получается, как обычно β-полугидрат. Следовательно при нагреваний гипса в пределах 110–140 ºС в зависимости от его чистоты и скорости нагрева, может получиться полугидрат, или ангидрит, или их смесь в любых соотношениях.

Получения высокопрочного гипса в промышленных условиях осуществляют по следующему способу. При нагревании под давлением или в герметически закрытом сосуде гипс около 125 ºС и соответственно при избыточном давлении в 1,3 атм. плавится с образованием другой модификации альфа-полугидрата и его раствора. α-полугидрат также возможно получить при кипячении гипса в растворах различных солей: хлористого натрия, азотной кислоты, разведенной серной кислоты, сернокислого магния и др.

Полугидрат α- и β- значительно отличаются друг от друга. α- полугидрат состоит из хорошо образованных, плотных кристаллов в виде длинных прозрачных игл или призм, с показателями светопреломления N_g = 1,583, N_p = 1,559; удельный вес 2,724–2,732. При нагревании α-полугидрат теряет воду при 200–210 ºС, причем на термограмме иногда непосредственно после эндотермического эффекта обезвоживания наблюдается небольшой экзотермический эффект. В вакууме при давлении в 10 мм рт.ст. α-полугидрат теряет воду при 100 ºС.

β-полугидрат, получаемый при потере воды гипсом в виде пара, отличается дисперсностью, кристаллы его плохо выражены. Светопреломление N_g=1,556, N_p=1,550; удельный вес 2,665–2,675. β-полугидрат теряет воду при нагревании до 170–180 ºС. Выше 300 ºС (в пределах 320–360 ºС) на термограмме виден экзотермический эффект весьма характерный для β-полугидрата. В вакууме при давлении в 10 мм.рт.ст. β-полугидрат обезвоживается при 70 ºС.

Приведенные данные показывают, что β-полугидрат отличается от α-полугидрата большей упругостью диссоциации, и что следовательно бета-полугидрат является менее устойчивой модификацией.

Структура полугидрата представляет деформированный моноклинной с 12 молекулами $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ в элементарной ячейке. Решетка полугидрата отличается большой стабильностью так как благодаря особенностям взаимного расположения атомов кальция и групп SO_4 слабее взаимного притяжения сульфатных групп и атомов кальция вследствие сравнительного большого расстояния между ними. По указанной причине по меньшей мере часть воды может быть удалена без серьёзного нарушения структуры кристалла.

В отличие от двуводного сульфата кальция оба полугидрата α и β – обезвоживаются при нагревании без видимых изменений своей кристаллической решетки. Поэтому продукты их обезвоживания были названы соответственно α- и β- обезвоженными полугидратами. α-обезвоженный полугидрат сохраняет свой габитус полугидрата, но отличается от него очень большой хрупкостью. Под микроскопом на призматических кристаллах полугидрата видна поперечная полосатость. Светопреломление его: $N_g = 1{,}550$, $N_p = 1{,}506$.

α-обезвоженный полугидрат на воздухе жадно поглощает влагу и переходит обратно в полугидрат. При нагревании выше 220 ºС α-обезвоженный полугидрат быстро превращается с выделением небольшого количества тепла в другую безводную форму сульфата кальция – α-растворимый ангидрит. Это превращение начинается уже со 160 ºС, но скорость его при этих температурах очень невелика.

Превращение α-обезвоженного полугидрата в α-растворимый ангидрит отмечается на термограмме появлением небольшого экзотермического эффекта. Довольно

часто этот экзотермический эффект вообще не заметен, что служит показателем практически непосредственного перехода полугидрата растворимый ангидрит.

Таким образом α-обезвоженный полугидрат представляет собою нестойкую разновидность сульфата кальция, образование существование которой в обычных условиях возможно в пределах весьма узкого интервала температур. β-обезвоженный полугидрат образуется при нагревании β-полугидрата до 170–190 ºС и переходит в β-растворимый ангидрит при температуре выше 300 ºС (340–380 ºС). Этот переход всегда ясно отмечается на термограммах в виде ярко выраженного экзотермического эффекта, соответствующего перестройке кристаллической решетки из полугидрата в ангидридную.

β-обезвоженный полугидрат всегда содержит не менее 0,2% воды. Его оптические константы N_g=1,556, N_p=1,554. На воздухе β-обезвоженный полугидрат очень скоро переходит в полугидрат. α-растворимый ангидрит представляет собой однородные призмочки с прямым погасанием и продолжительным удлинением. Светопреломление его: N_g=1,579, N_p=1,554. Показатели светопреломления β-растворимого ангидрита весьма близки к α-растворимого ангидрита и составляет N_g = 1,570, N_p = 1,546.

α и β-растворимые ангидриты, полученные в результате обезвоживания соответствующих полугидратов, при дальнейшем нагревании переходят в нерастворимый ангидрит. Этот переход совершается, очевидно в широком интервале температур и поэтому он не дает никакого эффекта на термограмме. Показатели светопреломления растворимого ангидрита по мере повышения температур непрерывно возрастает и, в результате плавно без скачков переходят в показатели для нерастворимого ангидрита.

Светопреломление нерастворимого ангидрита: N_g=1,614, N_p= 1,580. Кристаллическая решетка простая ромбическая с четырьмя молекулами в элементарной

ячейке. Решетка обладает наиболее плотной упаковкой и наиболее устойчивым устройством по сравнению с другими модификациями сернокислого кальция.

Р. Э. Симановская дает следующие величины удельного веса (г/см^3) различных форм сульфата кальция: природный гипс – 2,305; α-полугидрат – 2,735; β-полугидрат – 2,670; α-растворимый ангидрит 2,520; β-растворимый ангидрит – 2,990

Рентгенографические исследования показали, что сульфат кальция имеет только три типа кристаллических решеток, а именно: решетки гипса, полугидрата и ангидрита. Обезвоженные полугидраты имеют ту же решетку, что и полугидрат, а решетка растворимых ангидритов идентична решетке нератсворимого ангидрита.

Таким образом, по типу кристаллической решетки все известные модификации сернокислого кальция можно объединить в три группы: решетка гипса (гипс двугидрат); решетка полугидрата (α-полугидрат, β-полугидрат, α-обезвоженный полугидрат, β-обезвоженный полугидрат); решетка ангидрита (α-растворимый ангидрит, β-растворимый ангидрит).

В виду близости оптических констант и сходства рентгенограмм α- и β-растворимых ангидритов Д.С. Белянкини и Л.Г. Берг высказали предположение о том, что эти растворимые ангидриты тождественны друг-другу и что, следовательно, существует лишь одна модификация растворимого ангидрита. Название авторы считают также вероятным цеолитный характер связи воды в β-полугидрате, исходя из следующих предпосылок:

– при образовании обезвоженных полугидратов кристаллическая решетка полугидрата не изменяется;

– при образовании β-полугидрата светопреломление изменяется крайне незначительно;

– дегидратация β-полугидрата происходит в некотором интервале температур;

– обратная гидратация β-обезвоженного полугидрата до полугидрата происходит очень легко.

Растворимый ангидрит переходит в нерастворимый ангидрит в большом интервале температур, причем по исследованиям Д.С. Белянкина показатели светопреломления ангидрита с повышением температуры равномерно возрастают и плавно переходят в показатели нерастворимого ангидрита.

Исследования физико-механических свойств продуктов дегидратации гипса показали, что α- и β-полугидраты значительно отличаются друг от друга. Так, при стандартной тонкости помола нормальная густота обычного строительного гипса, состоящего главным образом из бета-полугидрата составляет около 60–68%, а нормальная густота альфа-полугидрата (высокопрочного гипса) составляет около 3542%. Скорость схватывания альфа-полугидрата меньше скорости схватывания бета-полугидрата. Благодаря пониженной водопотребности альфа-полугидрат дает отливки более высокой прочности, чем бета-полугидрат. При водогипсовом отношении, соответствующем нормальной густоте по стандарту (литейная консистенция), образцы из альфа-полугидрата в два и более раза прочнее чем образцов из бета-полугидрата.

Согласно исследованиям И.М. Келлер обезвоженные полугидраты и растворимые ангидриты обладают различными физико-механическими свойствами. Обезвоженные полугидраты при выдерживании на воздухе быстро гидратируется до полугидрата.

Нормальная густота обезвоженных полугидратов на 5–6% выше нормальной густоты исходных полугидратов; эта разница в нормальной густоте соответствует количеству воды, необходимому для гидратации обезвоженного полугидрата до полугидрата. При затворении водою обезвоженные полугидраты схватываются с той же скоростью,

что и исходные полугидраты, гидратируются также полно и дает изделия такой же прочности.

Растворимые ангидриты при выдерживании на воздухе гидратируется также довольно быстро, однако они поглощают только до 3–4% воды (в среднем 3,4%). Растворимые ангидриты отличаются быстрым схватыванием, в связи с чем нормальная густота их на 5–30% выше нормальной густоты исходящих полугидратов. При затворении водою растворимые ангидриты гидратируются лишь на 70–75% по сравнению с исходными полугидратами.

Вследствие повышенной водопотребности и неполной гидратации прочность образцов растворимого ангидрита более чем в два раза меньше прочности образцов из исходного полугидрата. При затворении равным количеством воды прочность образцов из растворимого ангидрита составляет 70–75% прочности образцов из полугидрата. При выдерживании в воде образцы из растворимого ангидрита дополнительно гидратируется и прочность их увеличивается.

Физико-механические свойства растворимых ангидритов, полученных из альфа-и бета- полугидратов почти полностью идентичны. Современная теория твердения полуводного гипса разработана в трудах А.А. Байкова [45, 50].

Согласно этой теории, полугидрат, переходя в двуводный гипс, обязательно проходит стадию коллоидального состояния. Цитируем по А.А. Байкову «когда полуводный гипс приходит в соприкосновение с водой, сейчас же начинается реакция образования двуводного гипса, который получается на поверхности кристаллов полуводного гипса; одновременно не начинается растворение этих тончайших слоев $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в окружающей воде». Таким образом, все время идет образование двуводного сернокислого кальция и переход его в растворимое состояние.

В насыщенном растворе, дальнейшее растворение происходить не может, но реакция тем не менее продолжается: начинается превращение кристаллических частиц полуводного гипса в аморфные, не кристаллические коллоидальные частицы двуводного гипса. Затем из жидкости, в которой все это находиться начинается выделение кристаллов, которое приводит к тому, что все эти образования превращаются в кристаллические сростки.

Согласно теории А.А. Байкова схватывание и твердение полуводного гипса можно разделить на три периода. Первый период твердения характеризуется растворением полугидрата в воде с образованием насыщенного раствора; этот раствор является насыщенным по отношению к мельчайшим частицам образующегося вещества – двугидрата.

Во втором периоде продолжающаяся реакция дает продукты реакции, которые уже не могут переходить в раствор и которые образуются в коллоидальном состоянии, в форме студня.

Третий, последний период – этот период кристаллизации, когда из состояния студня коллоидное образование переходит в кристаллический сросток при помощи процессов перекристаллизации путем растворения мельчайших частиц и выделения из раствора более крупных кристаллов [41, 42].

Следует отметить, что Г. Бехерер и Х. Фидлер оспаривали эту точку зрения на том основании, что проведенный ими рентгенографические исследования показали отсутствие промежуточной гелевой структуры гипса в процессе его схватывания и твердения. Увеличение вязкости твердеющего гипсового теста эти авторы объясняют слипанием частиц гипса под действием капиллярных сил притяжения. В.В. Константинов указывает, что нарастание прочности гипса происходит не только вследствие протекания процесса кристаллизации, оно является результатом

совместно протекающих процессов гидратации, кристаллизации и сушки гипса [43, 44].

Приведенные в настоящем обзоре данные о природе и свойствах различных модификации сульфата кальция, основаны на результатах исследований российских и зарубежных ученных. Эти результаты позволяют сформулировать основные положения получения, гидратации и твердения глиногипсового вяжущего, выявить закономерности его химических превращений.

1.2 Глиногипс и материалы на его основе

1.2.1 Глиногипсовое вяжущее в технологии строительных процессов

В исторической практике производства строительных работ глиногипс использовался как поделочный материал и в качестве вяжущего, что было особенно характерно для регионов с жарким климатом. Этот материал был хорошо известен в Средней и Передней Азии, в Закавказье, Шемахе (совр. Азербайджан). Его называют по-разному: гажей, гачем, арзлыком. В степных районах юго-востока России ее называют слюдяной глиной, а в Волгоградской, Ставропольской, Ростовских областях глиногипсом и т.д. во всех этих регионах месторождения глиногипса сохраняются неисчерпанные и по сей день.

Среди исторических объектов, при создании которых глиногипс использовался как растворный компонент и как наружный или интерьерный облицовочный камень можно назвать мавзолеи султана Санджара и Мухамеда Хананья (до 1157–1158гг.) и Джемаль-уль-Хан-Уаддин (1455–1456 гг.) в Туркменистане. Эти здания сохранились и до настоящего времени. В Тбилиси и старом ташкенте многие исторические здания были построены с применением глиногипса.

В Средней Азии глиногипсовая штукатурка, отделанная орнаментальной или изобразительной резьбой, являлась популярным средством отделки в мечетях, дворца и в жилищах зажиточных горожан. С середины XV в. стали применять настенную роспись «кундаль». На штукатуренную глиногипсовой смесью поверхность стены наносился рельефный узор из красной глины с примесью растительного клея и гипса. Рельефные части покрывались позолотой, а фон окрашивался в синий цвет и украшался мелким растительным орнаментом.

К особым достоинствам глиногипсового кладочного раствора относили его упругость, превышающую упругость известкового и цементного растворов. Пластичность и безусадочное твердение глиногипсового раствора позволяло его использовать при кладке толщиной 5–6 см. Это свойство глиногипса широко использовалась в средние века времена, особенно при кладке стен тонким кирпичом (плинфой), с целью экономии кирпича.

Как было выше сказано, гипс представляет с собою осадочную породу образовавшуюся, главным образом, из пересыщенных растворов морских бассейнов и соляных озер в связи с усыханием обособленных участков бассейнов. Гипс выделяется в первые стадии испарения, когда раствор недостаточно насыщен NaCl и другими солями. Менее распространены месторождения метасоматические и выветривания. Наиболее распространенным его спутником являются: ангидрит $CaSO_4$, галит – NaCl, кизерит – $MgSO_4$. Вторичные минералы по гипсу: арагонит, кварц. Чистый гипс представляет с собой кристаллическое минеральное тело с химическим составом $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и является наиболее распространенным в природе минералом из группы сульфатов. Обычно гипс редко встречается, как химическое чистое тело. Чаще гипс встречается с примесями песка доломита и др. Теоретически химический состав чистого гипса, следующий: окиси кальция (извести)

CaO – 32,56 %, ангидрита серной кислоты SO_3 – 46,51% и воды H_2O – 20,93%.

Глиногипс отличается от гипса, прежде всего количеством примесей, которые составляют от 5% и выше. Он представляет с собой природное образование тонкозернистого кристаллического гипса, равномерно перемешанного с глиной или суглинками. Количество гипса колеблется от 50 до 95%. Глиногипс представляет с собой механическую смесь состоящую, главным образом, из сернокислых субстанции. Обычно это рыхлые, землистые образования перемешанные с тонкозернистым кристаллами. В глиногипсовой породе присутствует также органические примеси. По цвету глиногипс – серая, буро-желтоватым оттенком порода тощая и сухая на ощупь.

Месторождения этой осадочной породы распространены очень широко и запасы ее велики. Добычу глиногипсовой породы проводят открытым способом. Как правило, она залегает на глубине от 1 до 5 м под слоем грунта или почвы. В некоторых месторождениях имеются выходы породы на поверхность [10, 40].

Глиногипс – осадочная горная порода, представляющая собой механическую смесь гипса, глинистых субстанций (монтмориллонита или каолинита), мелкодисперсного карбоната кальция и кремнезема. Кремнезем может находиться в глиногипсе в виде кварца, халцедона или в аморфном состоянии. В глиногипсе всегда содержатся в небольшом количестве водорастворимые соли и обломки различных минералов.

Глиногипсовая порода проста в добыче легко разрабатывается и дробится. Является недорогим вяжущим. Так как обжигается при невысоких температурах. По своим физическим свойствам вяжущее на основе глиногипса аналогично гипсу средних марок. Имеющийся опыт показывает, что гипотетически его можно применять в строительстве в составе штукатурных и кладочных растворов,

при изготовлении молдингов и создании рельефных поверхностей, а так же для изготовления стеновых блоков и других элементов для малоэтажного строительства.

Основной проблемой, ограничивающей применение материалов на основе глиногипса является отсутствие эффективных технологий. В Тбилиси в первой половине XX в. была разработана технология изготовления стеновых пустотелых блоков и других изделий на основе глиногипса с наполнителями. Почти во всех районах месторождения из глиногипса его применяли с различными наполнителями для изготовления черепицы, плит, стеновых блоков и т.д, строились небольшие здания.

Глиногипсовая порода как строительный материал известна давно с X в. Нашли широкое применений в Средней Азии и Закавказье. Глиногипсовые растворы, применявшиеся в древности, отличались исключительной водоустойчивостью, о чем свидетельствуют многочисленные древние здания, прекрасно сохранившиеся до наших дней.

Глиногипсовые растворы, кроме эластичности и пластичности, характеризуются хорошей адгезией. Глиногипс является одним из лучших штукатурных материалов и превосходит цементную и известковую штукатурки. Глиногипс обладает лучшей и равномерной окрашиваемостью, приятной фактурой, высокими тепло-газо-звукоизоляционными свойствами.

Настоящая работа является первым этапом исследований возможности применения глиногипса как вяжущего материала для штукатурных смесей. Использование привозного дорогостоящего гипса для производства сухих смесей из других областей Узбекистана приводит к удорожанию стоимости более чем на 50%.

В 1891 г. С. Глинка охарактеризовал глиногипс как материал, который используется исключительно для кладки перемычек, арок, сводов и внутренней штукатурки. По гипотезам Г.К. Дементьева и Р.И. Гроздовского,

летом при температуре 40–50 ºС гипс в составе глиногипса дегидратируется, и он проявляет вяжущие свойства. Было показано, что глиногипсовые вяжущие имеют наилучшие качественные характеристики при получении его обжигом до 200–300 ºС. В исследованиях 50–70х годов [46, 71] глиногипс характеризуется как материал, из которого можно изготавливать блоки и плиты для полов, потолков, перегородок, для приготовления растворов, бетонов, плит, кирпича, и т.д. Там же указывается, что на Кувасайском цементном заводе заменяли 2,5% гипса 5% глиногипса, содержащего 35,73% SO_3. Результаты показали, что глиногипс не понижает механическую прочность цемента.

Некоторые исследователи установили, что глиногипс, имеет перед штукатурным и формовочным гипсом ряд преимуществ, а именно: глиногипсовая штукатурка получается гладкая, без пор, имеет приятную фактуру, долговечна и не боится воды, работа с ней более удобна – схватывание начинается медленнее, чем у гипса. Механическая прочность весьма значительна и имеет лучшие результаты, чем формовочный гипс при перемешивании его для скульптурных отливок. Он изготовил искусственный глиногипс, который в некоторых случаях имел лучшие свойства для архитектурных и скульптурных целей (гипс + глина), штукатурных работ и приготовления облицовочных плит. Однако до настоящего времени нет технологии получения ГВ из глиногипсовых материалов на его основе.

Несмотря на давность и исторический опыт применения глиногипса можно констатировать, что вопросы, связанные с изучением глиногипса, в литературе освещено далеко не достаточно.

1.2.2 Технология глиногипсового вяжущего

Технология глиногипса включает следующие переделы: добычу, транспортировку и дробление исходной породы, термическую обработку глиногипса (обжиг), помол обожжённого глиногипса, его рассев с частичным удалением инертных фракций и фасовку глиногипсового вяжущего.

Как правило, глиногипс залегает на глубине 1-2 м под слоем почвы. Его добычу ведут открытым способом. Дробление осуществляют в щековых или валковых дробилках, при этом часть «пустой» породы удаляется и происходит «обогащение» сырья.

Термическую обработку (обжиг) глиногипсового сырья можно проводить по месту его добычи (так называемый кустарный способ) или в заводских условиях [2].

Обжиг глиногипса в карьерах осуществляют при температурах 180–200 ^{o}C. Качество получаемого материала (глиногипсового вяжущего) во многом зависит от опыта и квалификации мастера. Если обжиг проводит опытный мастер, знающий материал, то зачастую кустарным способом получают воздушное вяжущее с лучшими показателями по сравнению с заводским [3].

При кустарном обжиге глиногипсового сырья возможен и пережог, и недожог глиногипсового вяжущего, что снижает активность вяжущего и его качество. При просеивании кустарно обожженного глиногипса через сита нормально проходит обожженное и пережженное вяжущее (при этом агломераты сами дробятся при просеивании на грохоте), а необожженный глиногипс остается в виде кусков на ситах. Обжиг кустарным способом можно осуществлять любым видом топлива.

Заводской механизированный способ переработки глиногипсового сырья считается более технологичным. Этот способ заключается в термической обработке сырья

в варочных котлах периодического или непрерывного действия, вращающихся печах и пр. термическую обработку в варочных котлах проводят в два цикла: сначала выпариванием, а затем частичным удалением кристаллизационной влаги. Продолжительность варки в зависимости от влажности глиногипсового сырья составляет 2–4 часа при температуре 250 °С. Обжиг в варочных котлах обеспечивает получение глиногипсовое вяжущее хорошего качества.

Глингипсовое сырье может подвергаться термической обработке во вращающихся печах и на гидравлическое вяжущее, и на вяжущее воздушного твердения. Для термической обработки глиногипса применяют вращающиеся печи длиной от 8 до 14 м (в отдельных случаях до 40 м) и диаметром от 1,6 до 2,2 м. Угол наклона печи к горизонту: 1–3°, (1,7–5,2%), а число оборотов от 2 до 6 в минуту. Для получения воздушно вяжущего, теплоноситель подают прямотоком; при обжиге на гидравлическое вяжущее – теплоноситель подают противотоком [4]. В том случае, если в результате термической обработки предполагается получение гидравлического вяжущего, то его проводят при температурах 500–700 ^{o}С в зависимости от химического и минералогического состава сырья.

Все виды «кустарных» промыслов и кустарных производств не соответствуют современному подходу. Тем более что собственность на землю и ресурсы, разведка месторождений и землеотвод территорий под разработку полезных ископаемых остаются под юрисдикцией государства. В связи с этим, перспективным является только промышленный способ переработки глиногипса и получение вяжущих материалов на его основе [5, 6].

Создание технологий, ориентированных на развитие средних производств и на использование местного сырья невозможно без создания и согласования нормативных документов и, в частности, технических условий, внут-

ренних стандартов, что возможно осуществить только при сотрудничестве бизнеса, управляющих структур и научных учреждений.

1.2.3 Обоснование применения глиногипсового вяжущего в составе сухих строительных смесей

Мировой и отечественный опыт применения сухих смесей в строительстве подтверждает их высокую эффективность и преимущества по сравнению с традиционными растворами на основе песка, цемента и иногда добавок, приготавливаемых непосредственно на строительной площадке.

Использование строительной смеси в строительном производстве позволяет: повысить производительность труда на 15–20% (производительность штукатура, работающего с гипсовыми сухими смесями, составляет 35–50 $м^2$ за смену, а штукатур, использующий традиционный известковый раствор с применением средств механизации, выполняет только 15–20 $м^2$), снизить материалоемкость в 3–10 раз, повысить уровень механизации строительного производства и значительно улучшить качество произведенных строительных работ.

Наличие глинистых минералов (монтмориллонита, иллита, каолина) в составе исходного сырья, так или иначе, оказывает влияние на свойства глиногипса. Это влияние возрастает в результате технологической (в том числе термической) обработки исходного сырья и проявляется, в частности, изменения активности вяжущего, интервала схватывания, коэффициент размягчения, усадки. Коррекция свойств ГГВ может осуществляться введением различных добавок.

Особый интерес глиногипсовое вяжущее представить для регионов, где отсутствует производство минеральных вяжущих, а существующий дефицит покрывают по им-

порту. Республики Каракалпакстан, например, использует привозное гипсовое вяжущее, между тем разведанные на её территории большие запасы гипса остаются пока без применения из-за низкой концентрации гипса в породе. Эта ситуация характерна и для южных регионов России. Поэтому представляет интерес создания технологий производства и использования низкосортного гипса с содержанием гипса 50–60% для получения местных вяжущих.

Основными направлениями применения глиногипсового вяжущего являются создание на его основе сухих строительных смесей для базового слоя штукатурной отделки, а также растворов для самовыравнивающихся полов. Применение местного сырья является основой гармоничной и сбалансированной деятельности по отношению к окружающей среде, экономии материальных и топливно-энергетических ресурсов.

Нестабильность состава глиногипсов различных месторождений, а так же отсутствие научно обоснованных технологий изготовления глиногипсового вяжущего и коррекции его свойств модифицирующими добавками различной природы, не позволяли создавать эффективное и стабильное глиногипсовое вяжущее и интерьерные сухие строительные смеси на его основе.

1.2.4 Гипотеза. Цель и задачи исследований

Осуществленный литературный обзор видов химического гипса, теорий твердения гипсового вяжущего и его модификаций, а также применения глиногипса и глиногипсового вяжущего в производстве строительных материалов и строительстве позволил сформулировать *научную гипотезу*, положенную в основу исследований.

Согласно этой гипотезе, получение глиногипсового вяжущего и штукатурных строительных смесей на основе этого вяжущего возможно в результате комплексного воз-

действия на глиногипс факторов, определяющих параметры термообработки, а так же применения модифицирующих добавок.

Целью исследований является создание научно обоснованных основ теории твердения глиногипсового вяжущего и, как следствие, разработка рецептур и технологии изготовления сухих штукатурных смесей на основе стабилизированного глиногипсового вяжущего.

Для достижения этой цели необходимо решение следующих задач:

- сформулировать принципы твердения и формирования свойств глиногипсового вяжущего в зависимости от режимов термической обработки и модифицирования различными веществами или их композициями;

- на основе исследования влияния параметров изготовления на свойства глиногипсового вяжущего провести оптимизацию его технологических характеристик и свойств; установить рациональные параметры технологии получения, вяжущего из глиногипса;

- в результате исследования влияния минеральных добавок, добавок органических кислот и суперпластификатора на свойства глиногипса, разработать методику подбора и оптимизации состава модифицированного глиногипсового вяжущего;

- разработать рецептуру сухих строительных смесей на основе глиногипсового вяжущего, а также технологию нанесения этих штукатурных составов на различные типы оснований;

- провести апробацию технологии производства модифицированного глиногипсового вяжущего и нанесения штукатурных смесей;

- осуществить экономическую оценку целесообразности производства и применения сухих строительных смесей на основе модифицированного глиногипсового вяжущего.

ГЛАВА 2 НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

2.1 Методология и организация исследований

2.1.1 Общая методология исследований

Общая методология исследований включает блока: аналитический, теоритический и экспериментальный блоки (рисунок 2.1).

Целью исследований является разработка глиногипсового вяжущего стабилизированного по свои м свойствам, а также сухих строительных смесей на его основе.

Аналитический блок исследований включал изучение состояния технологий глиногипсового вяжущего и материалов на его основе. В состав теоретического блока входили изучение теорий математического планирования, коллоидной химии и химии гипса и его модификаций и адаптация этих теорий для реализации целей исследования.

Экспериментальный блок состоял из трех основных частей: исследование технологии и свойств материала, направленных на получение стабилизированного глиногипсового вяжущего; разработки концепции взаимодействия компонентов глиногипса и на формирование технологических принципов получения сухих строительных штукатурных смесей на основе стабилизированного глиногипсового вяжущего.

Разработка концепции взаимодействия компонентов глиногипса базировалась на технологических принципах получения стабилизированного глиногипсового вяжущего, прикладных выводов из химии коллоидных глинистых структур и механизмов гидратационного твердения гипса и его модификаций, а так же исследования свойств модельных составов глиногипсового вяжущего.

Рисунок 2.1. Методология исследований (блок-схема).

В отдельный подблок выделены исследования, направленные на получение информации о «модельном теле» – свойствах модифицированных глиногипсовых вяжущих, составы которых подбирали искусственно с последующим сравнением с реальными природными композитами. Эта информация использовалась как при разра-

ботке общей концепции взаимодействия компонентов глиногипса и при оптимизации технологических решений производства глиногипсового вяжущего и сухих штукатурных смесей на его основе.

2.1.2 Характеристики используемых материалов

Исходным сырьем является глиногипс Ходжакульского месторождения Республики Каракалпакстан (рисунок 2.2а). В результате термической обработки глиногипсового сырья получают нестабилизированное глиногипсовое вяжущее, представляющее собой тонкодисперсную смесь или рыхлую слабоцементированную массу серого, желтоватого, бурого или зеленоватого оттенков (рисунок 2.2а).

Средняя плотность в воздушно сухом состояний кускового глиногипса – 1,4–1,6 т/м^3, а рыхлого – 1 т/м^3. Истинная плотность 2,3–2,5 т/м^3; насыпная плотность 0,9–1,0 т/м^3.

а) б)

Глиногипсовая порода

Глиногипсовое вяжущее

Рисунок 2.2 Глиногипс Ходжакульского месторождения.

Химический состав глиногипса (%): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 43,7–68,8; H_2O – 2,2–17,6; MgO – 0,2–1,8; CaO – 8,2–25,5; R_2O_3 – 3,4–10,8; SiO_2 – 16,9–39,0.

Регулирования сроков схватывания, процесса твердения и структурообразования осуществлялось различными

добавками, которые вводили при затворении вяжущих водой. В исследованиях применяли лимонную кислоту, как наиболее эффективным замедлителем. Применялись так же следующие добавки.

Кремнеорганическая жидкость по ТУ 2229-092-40245042-2004 «Гидрофобизирующая кремнеорганическая жидкость. Технические условия».

Винная кислота по ГОСТ 5817 «Реактивы. Кислота винная. Технические условия». Винная кислота — это бесцветный кристалл или белый порошок легко растворяется в воде и этиловом спирте.

Портландцемент Ахангаранского цементного завода М 500 (Узбекистан). Химический состав портландцемента приведен в таблице 2.1.

Таблица. 2.1 – Химические и минералогические составы портландцемента

Химический состав							**Минералогический состав**			
SiO_2	Al_2O_3	FeO_3	CaO	MgO	R_2O	$CaO_{св}$	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
20,63	4,52	4,05	65,92	1,73	0,7	0,43	65,3	10,8	7,5	12,1

Испытания цементов осуществлялась в соответствии с ГОСТам 310.1 –3104.4. Определялись: тонкость помола портландцемента по остатку на сите; тонкость помола портландцемента по удельной поверхности с помощью приборов ПСХ; нормальная густота теста портландцемента; сроки схватывания теста портландцемента; консистенция цементного раствора; предел прочности при изгибе и сжатии портландцемента.

Физико-механические характеристики портландцемента (М500, ГОСТ 10178): тонкость помола (остаток на сите № 008) 11,2%; нормальная густота 0,26%; сроки

схватывания: начало 2–35; конец 6–55, ч–мин; предел прочности при изгибе (28 сут) 7,0 МПа; прочность при сжатии 50,9 МПа.

Глина монтмориллонитовая (ГОСТ 9169) относится к группе полукислых с содержанием Al_2O_3от 14 до 28%; с содержанием красящих оксидов от 2 до 5 %4 с содержанием водорастворимых солей от 1 до 5%; с содержанием частиц размером менее 1 мкм от 40 до 60 % и содержанием включений (кварца) более 0,5 мм менее 1 %. Глина умеренно пластичная (число пластичности от 7 до 15) с содержанием свободного кварца до 10 %. Используется как компонент модельных составов.

Гипсовое вяжущее (ГОСТ 125-79). Марка вяжущего Г7. Прочность при сжатии в возрасте 2 ч – 7 МПа. Сроки схватывания: начало 6 мин., конец 30 мин. Максимальный остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм 12%. Используется как компонент модельных составов.

Суперпластификатор С-3 (ТУ 6-36-0204229-625-90) — это порошок светло-коричневого цвета, легкорастворимый в воде, и смесь нейтрализованных едким натром полимерных соединении разной относительной молекулярной массы. Получаемых при конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом и технических лигносульфонатнов. Введение добавки варьировалась от 0,4 до 1,2 % от массы глиногипса.

Кварцевый песок молотый (ГОСТ Р 51641-2000). Показатели свойств и качественных характеристик песков приведены в таблице 2.2.

Испытание заполнителей осуществлялась в соответствии с ГОСТ 8735. Определялись: зерновой состав песка; модуль крупности песка; содержание в песке глины в комках; содержание в песке органических примесей; насыпная плотность и пустотность песка.

Таблица 2.2 – Показатели свойств и качественных характеристик песков

Виды песка	Частные остатки, % по массе на ситах с размером отверстий, мм					Модуль крупности, $М_к$	Насыпная плотность, т/м^3	Пустотность, %
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16			
Кварцевый ОАО «Тучковский комбинат строительных материалов»	1,1	15,6	14,6	36,7	26	2,11	1,66	36,15
Кварцевый ООО «Чапаевский силикатный завод»	0	1	18,9	30	32,7	1,53	1,35	48,07

2.1.3 Обработка и аналитическая оптимизация результатов эксперимента

Основным способом статистической оценки влияния факторов является эксперимент (рис. 2.3). В результате реализации первого этапа устанавливают линейные зависимости между варьируемыми факторами и откликами; в результате реализации второго этапа – нелинейные зависимости; далее осуществляется оптимизация [22, 56, 57].

В экспериментах первого этапа используют дробные реплики высоких порядков, что снижает количество опытов необходимых для получения оценок результата. Адекватность предсказания результатов не превышает 90 %. Этого вполне достаточно для ранжирования факторов. По итогам первого этапа выбирают группу факторов, влияющих на результат в наибольшей степени. План эксперимента второго этапа строят именно на таких наиболее значимых факторах.

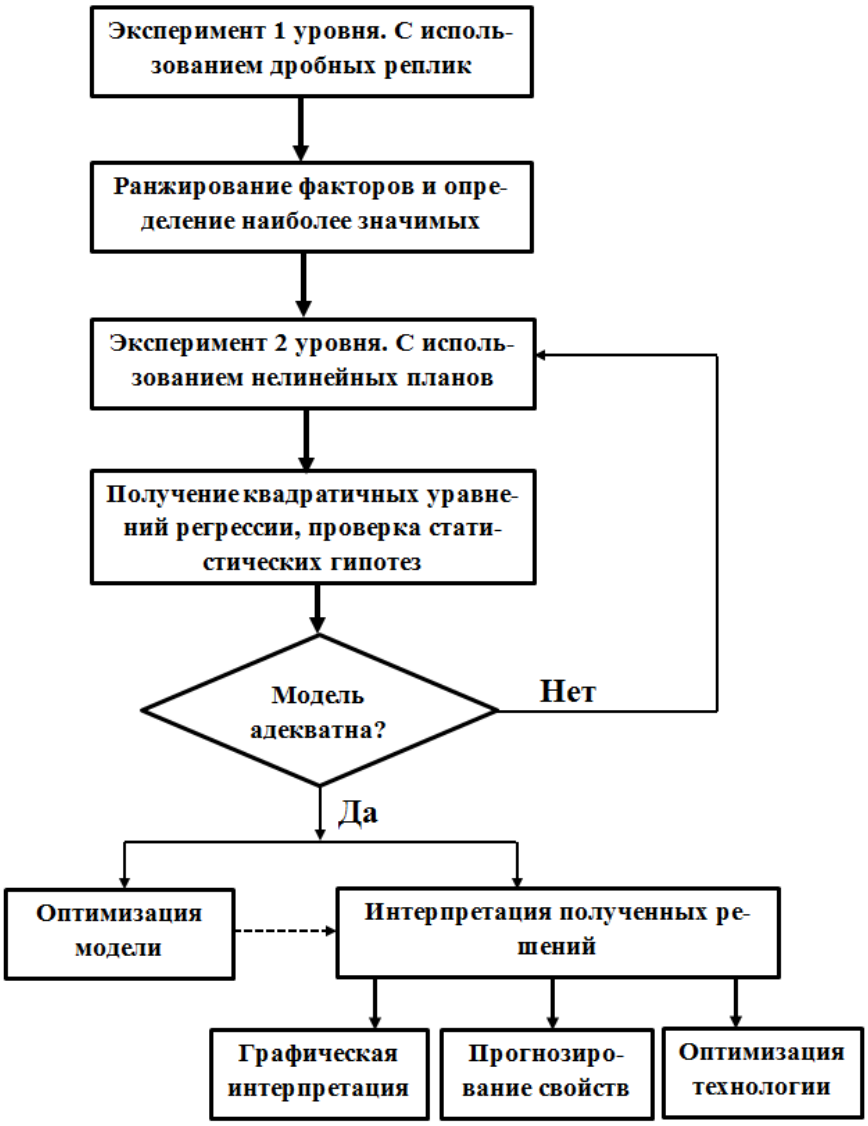


Рисунок 2.3. Блок-схема проведения эксперимента, обработки и использования его результатов.

На втором этапе (для наиболее значимых факторов) устанавливаются нелинейные зависимости. Эксперимент проводится на основе рототабельных композиционных планов [30]. В результате получают уравнения регрессии, с точность предсказания результатов до 98%, которые далее используют при формировании оптимизационных и интерполяционных решений. Обработка результатов, проверка статистических гипотез и оценка значимости получаемых коэффициентов уравнения регрессии, осу-

ществляется стандартными для статистического моделирования методами [36].

Вычисленные коэффициенты уравнений сравнивают с доверительными интервалами. Эти доверительные интервалы определяют для каждой функции отклика через критерий Стьюдента и рассчитанную ошибку эксперимента. Если коэффициент при данном факторе (X_i) меньше (по абсолютной величине) доверительного интервала Δb то он рассматривается как незначимый и приравнивается нулю ($b_i = 0$).

Проверку адекватности модели реальному процессу осуществляют после вычисления коэффициентов и проверки их значимости. Адекватность модели определяют по дисперсии адекватности с помощью *F*-критерия (критерия Фишера), вычисленного для известных степеней свободы.

Числом степеней свободы (f_2) определяется типом эксперимента. в общем случае – это разность между числом опытов и числом значимых коэффициентов, которые уже вычислены по результатам этих опытов независимо друг от друга: $f_2 = N - (k - 1)$.

Дисперсия адекватности – остаточная сумма квадратов (Δ^2_j), деленная на число степеней свободы (f_2):

$$S^2_{ад} = \sum_{j=1}^{N} \Delta Y^2_j \Big/ f_2$$

Расчетный *F*-критерий определяется следующим соотношением:

$$F_p = S^2_{фд} \Big/ S^2_{\{Y\}}$$

где: $S^2_{\{Y\}}$ – дисперсия воспроизводимости результатов эксперимента; $S^2_{ад}$ – остаточная дисперсия или дисперсия адекватности

Если рассчитанное значение *F*-критерия не превышает табличного [3], то с соответствующей доверительной вероятностью, модель можно считать адекватной.

Методика аналитической оптимизации так же является разработкой НИУ МГСУ и опробована при исследовании технолгий различных строительных материалов и при реализации системных решений на основе этих материалов.

Концепция аналитической оптимизации [22] основана на двух утверждениях. Во-первых, полученная математическая модель (в виде полином) адекватна реальному процессу, то есть описывает его с установленной степенью точности. Во-вторых, полученная математическая модель является алгебраической нелинейной функцией нескольких переменных: с этой функцией можно осуществлять все типы действий с использование аппарата математического анализа.

По сути аналитическая оптимизация заключается в определении экстремумов функции нескольких переменных по каждой из переменных (для чего находя частные производные по каждой из переменных и приравнивают их нулю); решение полиномов с учетом найденных экстремальных функций и получение уравнений регрессии, оптимизированных по одной или нескольким переменным. Математически это можно представить следующей последовательностью уравнений:

$$Y = f(X_1, X_2, ...X_k)$$

$$dY/dX_1 = f(X_1, X_2, ...X_k) = 0 \rightarrow X_1 = f_1(X_2, X_3...X_k)$$

$$Y\left[X_1 = f_1(X_2, X_3...X_k)\right] = f_{опт}(X_1, X_2, ...X_k)$$

Следующими шагами является интерпретация полученных оптимизированных полиномов (аналитическая, физическая и графическая) и дополнительные эксперименты в области рассчитанных оптимумов и с целью проверки и подтверждения полученных расчетным путем результатов.

2.2 Глиногипсовое вяжущее как объект технологического воздействия

2.2.1 Состав глиногипсового вяжущего

Гипс принадлежит к осадочным породам, образовавшимся много тысячелетий тому назад в результате выпадания химических осадков в мелководных бассейнах. Природный гипс почти всегда содержит примеси некоторых других минералов: кварца (песок), карбонатов (известняк, доломит), серы, глинистых и битуминозных веществ.

Чистый гипс прозрачен или окрашен в белый цвет. Примеси могут придавать гипсу самую разнообразную окраску: желтоватую, бурую, черную и др. В гипсовом камне лучших месторождений содержится 1–3% примесей, но чаще всего примесей в гипсе 10–25%.

Согласно стандарту (ГОСТ 4013), гипсовый камень для производства вяжущих веществ должен удовлетворять ряду требований, важнейшими из которых являются содержание двуводного сернокислого кальция. Так, в сырье первого сорта двуводного сернокислого кальция должно быть не менее 90%, в сырье второго сорта – не менее 75% и в сырье третьего сорта – не менее 65% [61, 62].

Глиногипс (местное название гажа, ганч) представляет собой землистую породу, состоящую из смеси гипса с песчано-глинистыми и известковоглинистыми примесями. В глиногипсе содержится от 20 до 60% двуводного сернокислого кальция.

По результатам ренгенофазового анализа, глиногипс Ахангаранского месторождения имеет следующий фазовый состав, % масс: двуводный гипс – 1,8; полуводный гипс – 60–70; кварц – 11,1; альбит – 8,6; кальцит – 6,1; каолинит – 2,1.

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 2.4) показывают, что в составе нет Ангидрита II, который должен был образоваться, при этом присутствует двуводный гипс, который не должно быть в системе. Предположительно глина локально или по всему объему не дает материалу полноценно дегидратироваться в процессе обжига, как бы комкует и обволакивает гипс.

Продукты термического разложения глиногипса представляющего с собой вещества одной и той же химической природы сульфат кальция, но с различной скоростью растворения, представляется интересным для исследования роли этих процессов в структурообразовании.

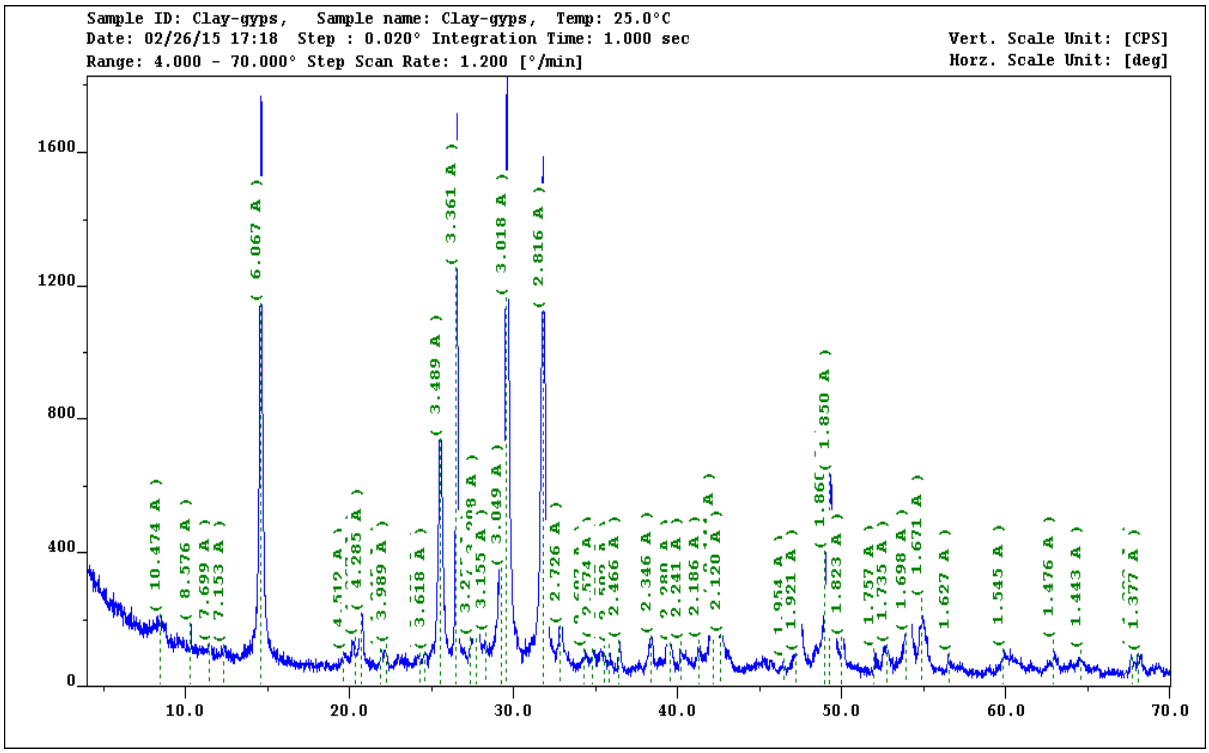


Рисунок 2.4. Обработанная дифрактограмма глиногипса.

Проведенные исследования не позволяют оценить в реальных пропорциях состав глиногипсового вяжущего. Во-первых, в результате термического воздействия происходит дегидратация двуводного гипса и дегидратация глинистых минералов с изменением их структуры. Во-

вторых, содержание каолина не может быть характеристикой содержания глинистых минералов, так как в различных глинах содержание $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ может значительно разниться: до 90% каолинита – в каолиновых глинах; в монтмориллонитовых глинах (распространенных на Северном Кавказе, Закавказье, Средней Азии) содержание каолинита не превышает 12%).

В связи с изложенным были использованы физические методы определения инертных фракций (пылевидных и глинистых), результаты экспериментов приведены, в следующих разделах.

2.2.2 Определение содержания пылевидных и глинистых частиц

Содержание пылевидных и глинистых частиц в глиногипсе по определяли изменению массы навески после отмучивания. Навеску глиногипса 1кг высушенную при температуре 65 ^oC помещали в цилиндрическое ведро и заливали водой так, которая высота слоя воды над глиногипсом составляла около 200 мм. Залитый водой глиногипс выдерживали в течение 2 ч, перемешивая его несколько раз, чтобы тщательно отмывалась от приставших к зернам глинистых частиц.

а) б) в) г)

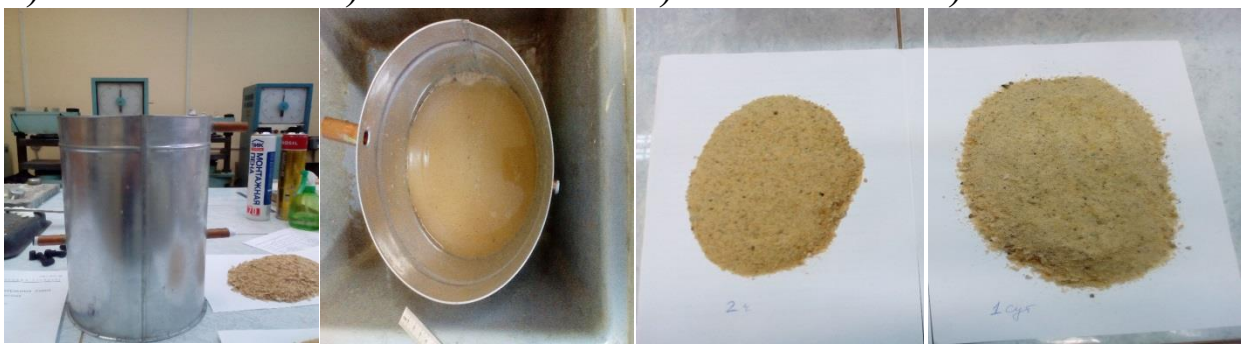


Рисунок 2.5. Определение содержания пылевидных и глинистых частиц: а – сосуд для отмучивания; б – образец в водном хранении; в – выдержка в воде 2 часа; г – выдержка в воде 1 сутки.

После этого содержимое в ведре снова энергично перемешали и оставляли в покое на 2 мин. Через 2 мин сливали сифоном полученную при промывке суспензию. Затем снова заливали водой до указанного выше уровня. Промывку глиногипса в указанной последовательности повторяли до тех пор, пока вода после промывки оставалась прозрачной.

После отмучивания промытую навеску высушивали до постоянной массы m_1. Содержание отмучиваемых пылевидных и глинистых частиц в процентах по массе вычисляли по формуле

$$Г/г_{отм} = \frac{m - m_1}{m} \times 100$$

где: m – масса высушенной навески до отмучивания; m_1 – масса высушенной навески после отмучивания.

Эксперимент проводили на двух сериях образцов. Образцы первой сериивыдержали в воде 2 ч, второй серии – 1 сут. Начальная масса была 1 кг.

Масса образцов первой серии после высушивания высушивали в течение 2 час в при температуре 65 °С составляла 613 грамм, (что соответствовало 38,7 % содержания пылевидных и глинистых частиц)

Масса образцов второй серии после высушивания высушивали в течение 2 суток при температуре 65 °С составляла 562 грамма, (что соответствовало 43,8 % содержания пылевидных и глинистых частиц.

Определение содержания пылевидных и глинисты фракций осуществлялось методом отмучивания, при этом установлено: при 2 часах выдерживании в воде глиногипса отмучивается 38,7% пылевидных и глинистых частиц; при выдержке глиногипса в воде в истечении 1 суток отмучивается 43,8% пылевидных и глинистых частиц. Оценка состава отмученной фракции показала, что она на 30% состоит из сульфата кальция; содержание тонкодис-

персного кремнезема составляет 11%; то есть на содержание глинистых частиц приходится не более 49% от массы высушенных компонентов, то есть, установленное содержание глинистых частиц в глиногипсе было принято равным 18–22 %.

2.2.3 Процессы дегидратации двуводного сульфата кальция и гидратации получаемых при этом продуктов

Получение глиногипсовых вяжущих материалов основано на обжиге природного глиногипса, приводящем к дегидратации составляющих его компонентов – двуводного сульфата кальция и глинистой частиц; измельчении. рассеве и последующем введении стабилизирующих и модифицирующих добавок.

Удаление любого количества воды из структуры двуводного сульфата кальция сопровождается разрушением кристаллов и образованием из них гидратов с новыми кристаллами. Для полугидрата установлено образование двух модификаций; α и β – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, и доказаны что они имеют одинаковые строения кристаллов. По мнению Виршинг, различия между α и β полугидратами имеют энергетический характер и проявляются главным образом в отличиях строительно-технических свойств.

Получение α и β – модификации полугидрата зависит от условий дегидратации; α–модификация образуется при нагревании двугидрата до температуры выше 100 ºС в воде или водяном паре, β–модификация — при обычных условиях на воздухе. В результате обезвоживания двугидрата в зависимости от условий термического воздействия могут образоваться различные продукты, весьма существенно отличающиеся по составу, структуре и свойствам.

По Е. Эйпельтауэру и других авторов система $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ содержит пять фаз, образование которых ря-

дом термодинамических параметров: это дигидрат сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), полугидрат сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), ангидрит III, ($CaSO_4$ III), ангидрит II ($CaSO_4$ II), ангидрит I ($CaSO_4$ I).

Лабораторных условиях дегидратация двуводного сульфата кальция начинается уже при температуре выше 40 ºС, однако при такой температуре она идет крайне медленно. В производственных условиях, где требуется быстрое получение конечного продукта, дегидратация гипса производится обычно при более высоких температурах.

2.2.4 Температурный режим получения, вяжущего из глиногипсового сырья

Получение вяжущих материалов на основе глиногипса связано с его термической обработкой. Процессы, при термическом обработке глиногипса (гипса-глины-песка) глинистых минералов в значительной мере осложняет влиянием на дегидратацию.

В лабораторных условиях дегидратация глиногипса проводилась в сушильном шкафу при температуре 200–400 ºС с выдержкой 2–4 ч. По сравнению с температурой 180 ºС такая температура термической обработки улучшает показатели глиногипсового нестабилизированного вяжущего.

Помол производили в лабораторной мельнице. После 10 мин. помола пробу пропустили через сито №1 для удаления инертных частиц, содержание которых составляют 10–15 % по массе. Далее, продолжали помол в течение 30–40 минут. В результате второй ступени помола происходило увеличение удельной поверхности от 250 $м^2$/кг до 340 $м^2$/кг. Сроки схватывания полученного материала составляли: начало 13 мин. конец 18 мин.

Таблица 2.4 – Температура обжига глиногипса в интервале 140–160 ºС

№ п.п	Температура обжига	Содержание остаточной воды, %	
		после обжига	расчетное
1	140	3,36	3,61
2	140	3,67	3,47
3	160	3,60	3,10
4	160	3,41	3,67

Таблица 2.5 – Кинетика твердения глиногипсового вяжущего

Образец	Нормальная густота %	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии, МПа					
		начало	конец	2 часа		3 суток		7 суток	
				изг	сж.	изг	сж.	изг.	сж.
Глиногипс	57	13	18	1,7	3,8	1,8	3,9	1,9	4,5

Как показано (Таблица 2.4), что процессы обезвоживания глиногипсового сырья в зависимости от его состава отличаются от процессов дегидратации чистого гипса, особенно в области низких температур (100–120 ºС) некоторым замедлением и отсутствием на температурных кривых перелома, связанного с переходом двугидрата в полугидрат. Объяснено это влиянием примесей, в частности, монтмориллонита, также способное к дегидратации в этой области. содержание остаточной воды в результате термообработки при различных температурах представлено в таблице 2.4. Результаты мониторинга кинетики твердения и изменения прочности глиногипсового вяжущего приведены в таблице 2.5. Свойства глиногипсового вяжущего, полученного при различных температурах обжига представлены в таблице 2.6.

Полученные продукты подвергнуты физико-механическим испытаниям по ГОСТ 125. Определение удельной поверхности показала при 40 мин помола $S_{уд}$ = 2500–2800 см^2/г. Нормальная густота теста – в пределах 0,46–0,59. Сроки схватывания начало: 3–4 мин., конец: 5–7 мин., что соответствует требованиям.

Полученные продукты подвергнуты физико-механическим испытаниям по ГОСТ 125. Определение удельной поверхности показала при 40 мин помола $S_{уд}$ = 2500–2800 см^2/г. Нормальная густота теста – в пределах 0,46–0,59. Сроки схватывания начало: 3–4 мин., конец: 5–7 мин., что соответствует требованиям.

Таблица 2.6 – Результаты физико-механических испытаний глиногипсового вяжущего полученного в результате термической обработке при 140–160 ºС

№ п.п	Тонкость помола		Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии, МПа		Предел прочности при растяжении, МПа	
	Остаток на сите №02, %	Прибор ПСХ		Начало	Конец	Через 2 часа	Высушенные до постоянной массы	Через 1 сут	Через 7 сут
1	8	2632	0,53	3	5	2,1	3,2	3,2	4,2
2	6	2875	0,55	3	5	2,3	3,3	3,2	4,1
3	1,8	4256	0,59	4	7	2,5	4,7	4,1	5,3
4	7,6	2712	0,54	4	7	2,3	5,2	4,0	5,0

Физико-механическая прочность при сжатии через 2 часа не превышала 2,5 МПа (Г-2), а высушенные до постоянной массы не являлась основным, но считалась контрольным результатом. Высушенные до постоянной массы прочность от 4–5 МПа (Г-5).

Результаты испытаний (см. таблицу 2.6) позволяют сделать вывод о возможности получения глиногипсового вяжущего низких марок, аналогичных материалам полученным К.С. Кутателадзе [5] на основе гажи грузинских месторождений, но отличающегося более короткими сроками схватывания.

Сокращение сроков схватывание объяснимо отличием химического и минералогического состава глиногипсовой породы различных месторождений. Но как указано в литературе [5, 25] для получения оптимально прочного глиногипса нужна температура тепловой обработки от 200–300 °С.

Таблица 2.7 – Свойства вяжущего на основе глиногипса, обожжённого при различных температурах в течение 2 часов

Температура обжига, ºС	Н.г %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа				Кр	Плотность, кг/м^3
		начало	конец	2 часа		7 суток			
				изг.	сж.	изг.	сж.		
180	0,57	5,3	7,5	1,7	2,5	1,9	4,5	0,32	1210
250	0,53	12,4	17,2	2,1	4,4	3,4	8,5	0,4	1213
280	0,5	14,2	16,3	–	3,6	–	8,26	0,31	1321
300	0,49	15,1	18,2	–	2,9	–	8,0	0,5	1313

Свойства материала в зависимости от температуры и времени термической обработки представлены в таблицах 2.7 и 2.8. Испытание образцов на прочность проводили по стандартной методике на образцах 40×40×160 мм высушенной до постоянной массы в течение 7 суток. Предел прочности вычислялся как среднеарифметическое результатов испытании трех образцов.

Во время проведения исследований (в процессе термической обработки) было установлено отставание в температуре нагрева обжигаемого сырья от температуры нагрева сушильного шкафа. При температуре сушильного шкафа при 180 ºС сушильного шкафа сырье было 150 ºС, при 250 ºС сырье было 240 ºС. Далее разница в температурах приближалась к нулю. Эта технологическая особенность учитывалась при всех последующих экспериментах.

В возрасте 28 суток твердения (рисунок 2.6) прочность при сжатии глиногипсового вяжущего, обожжённого при температурах 280–300 ºС достигала 8,8–8,6 МПа, что при принятом уровне обеспеченности позволяло получить вяжущее марки Г-8. Образование растворимого ангидрита при этом не превышает 1,5 %.

Кинетику твердения и сроки схватывания изучали по стандартной методике с помощью прибора Вика. По результатам полученных данных влияние температуры обжига на свойства глиногипсового вяжущего можно отметить, что получение глиногипсового вяжущего действительно отличается от строительного гипса, и при температуре 250 °С медленно схватывается, и получается высокая прочность по сравнению с вяжущим в 180 ºС.

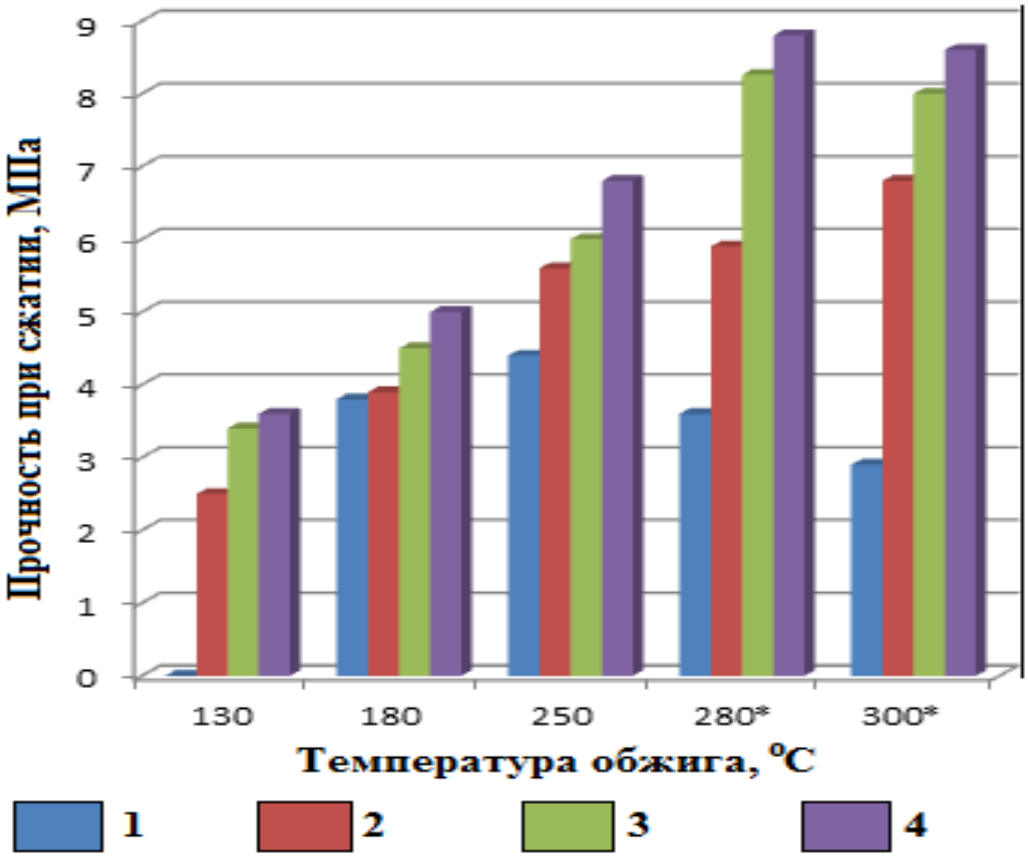


Рисунок 2.6. Зависимость прочности при сжатии глиногипсового вяжущего от температуры обжига при времени твердения: 1 – 2 часа; 2 – 3 суток; 3 – 7 суток; 4 – 28 суток.

Таблица 2.8 – Содержание различных форм $CaSO_4$ при различных температурах термической обработки

Температура, °С	Содержание по массе, %		
	$CaSO_4 2H_2O$	$CaSO_4 0{,}5H_2O$	$CaSO_4$
160	54,95	26,85	0
200	18,40	62,36	0
250	1,8	70,3	0
300	0	72,8	1,51
350	0	50,55	27,75
400	0	0	~100

Эволюция свойств глиогипсового вяжущего в наибольшей степени определяется температурой термиче-

ской обработки, в результате которой миняется минералогический состав обжигаемого глиногипса (таблица 2.9, рисунок 2.7). Осуществленный анализ минералогического состава глиногипса показывает, что в интервале температур 250–300 °С достигается максимальный выход по полуводному гипсу, что и определяет оптимальные свойства глиногипсового вяжущего.

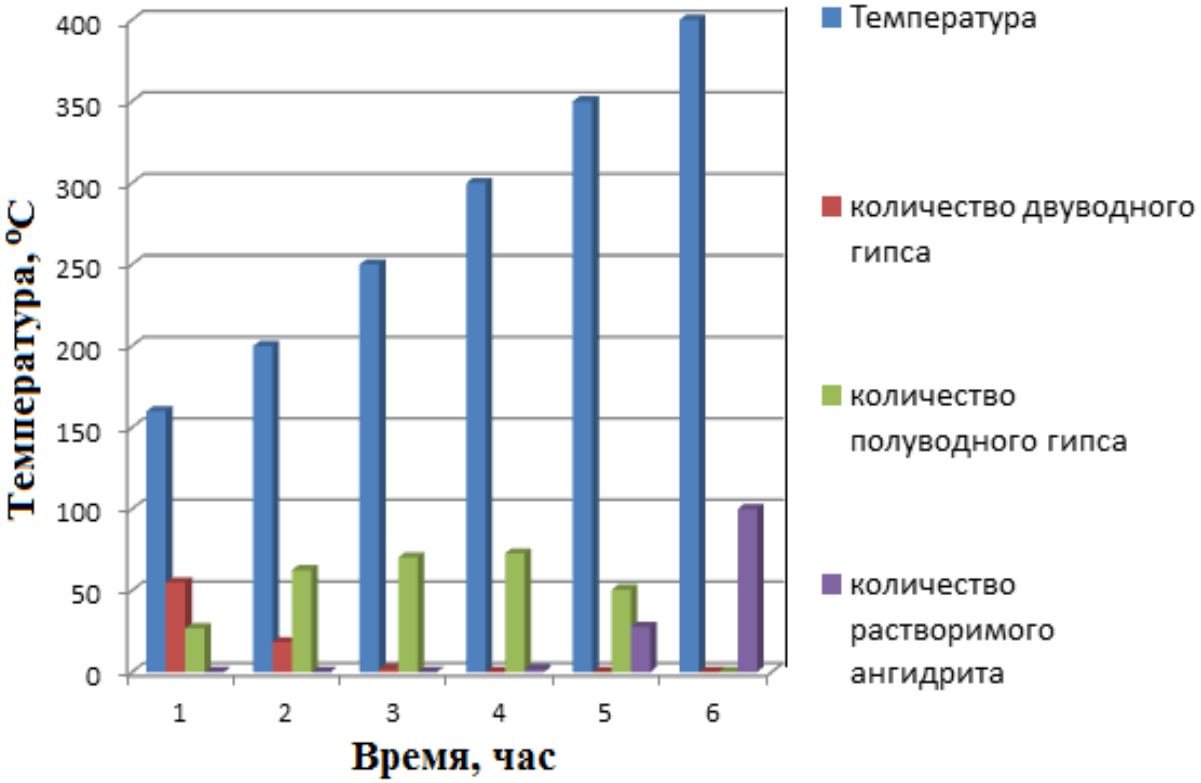


Рисунок 2.7. Минералогический состав обожжённого глиногипса

Сравнительные исследования свойств глиногипса обожжённого при различных температурах показали следующее: водопотребность вяжущего при температуре 140 °С, по сравнению с 180 и 250 °С выше почти на 8–9%. При повышении температуры термического обработки до 250–300 °С, прочность повышается почти в 2–2,5 раза. Вторым технологическим фактором, определяющим эффективность термической обработки, является время обжига, изменяемое в экспериментах от 1,5 до 4 часов. Результаты представлены в таблице 2.9 и на рисунке 2.8.

Таблица 2.9 – Свойства вяжущего на основе глиногипса, обожжённого при 250 °С в зависимости от времени обжига

Время обжига, ч.	Н.г %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа				Кр 7 сут.	Плотность, кг/м^3
		начало	конец	2 часа		7 суток			
				изг.	сж.	изг.	сж.		
1,5	0,55	12,4	14,15	1,8	3,4	3,5	8,0	0,3	1209
2,0	0,53	12,4	17,2	2,1	4,4	3,4	8,5	0,32	1210
3,0	0,54	15,4	17,2	1,9	4,3	4,9	10,1	0,43	1217
4,0	0,52	12,3	17,06	1,8	3,8	4,8	10,5	0,58	1223

Оптимальным временем обжига является интервал от 2 до 4 часов. Коэффициент размягчения при обжиге до 4х часов повышается от 0,3 до 0,58. Изменение прочности при сжатии наиболее ощутимо зависит от времени обжига при температуре 250 °С, которая обеспечивает наилучший выход вяжущего материала. Оптимальный результат получают при обжиге в течение 2–3 часов (рисунок 2.8). Далее происходит (незначительное, до 10%) снижение прочности при сжатии.

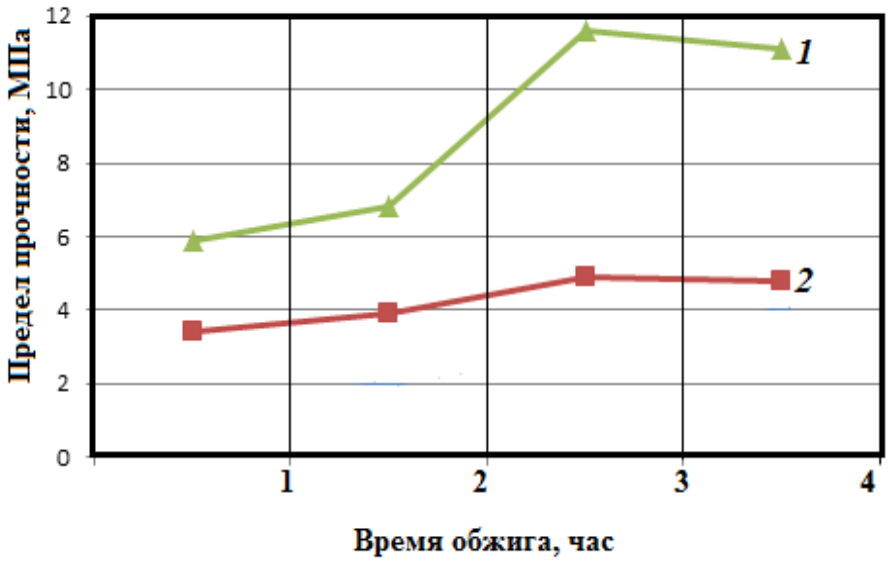


Рисунок 2.8. Прочностные характеристики глиногипсового вяжущего в зависимости от времени обжига: 1 – прочность при сжатии, 2 – предел прочности при изгибе.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод. Что свойства обожжённого глиногипсового вяжущего зависят от режимов обжига: во-первых, нелинейно, а во-вторых, одновременно от изменения нескольких технологических параметров одновременно. Это делает необходимым проведение дополнительных исследований с использованием методики математического планирования эксперимента.

2.3 Моделирование технологии глиногипсового вяжущего

2.3.1 Структурная модель технологического процесса

Исследование влияния различных факторов на процесс получения глиногипсового вяжущего (ГГВ) основывается на общей методике системного анализа технологического процесса. Проведение предварительных экспериментов и изучение описаний существовавших технологий позволило установить группу факторов, непосредственно влияющих на результаты: характеристики глиногипсового вяжущего.

При выборе факторов для последующих экспериментов учитывались требования методологии статистического анализа и условия сохранения оптимальности планов, и условия сохранения адекватности статистических гипотез. Все факторы, участвующие в эксперименте были взаимно независимы, управляемы, а также доступны для качественной и количественной оценки.

В результате была сформирована блок-схема технологического процесса, которая объединила в себе основные технологические переделы (рисунок 2.9): дробление сырья, термическую обработку глиногипса, помол и отсев инертных фракций.

В результате была сформирована блок-схема технологического процесса, которая объединила в себе основные технологические переделы (рисунок 2.9): дробление сырья, термическую обработку глиногипса, помол и отсев инертных фракций.

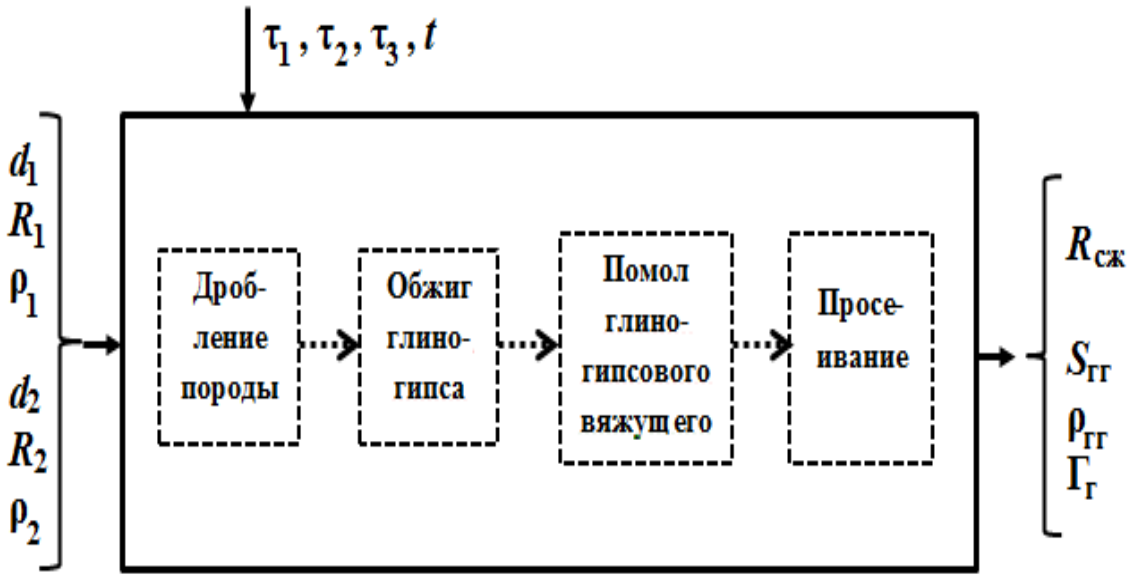


Рисунок 2.9. Структурная модель технологии: d_1, R_1, ρ_1 – диметр кусков, прочность и насыпная плотность породы (X_1, X_2, X_3); d_2, R_2, ρ_2 – диметр частиц, насыпная плотность и прочность при сжатии в цилиндре дробленого глиногипса (X_4, X_5, X_6); τ_1– время дробления (X_7); τ_2, t – время и температура теормообработки (X_8, X_9) τ_3 – время помола (X_{10})

Было выделено 10 статистических факторов: вводимых и управлений, оказывающих влияние на результат. Детерминированные факторы (такие как тип устройства для термообработки, способы дробления и помола, пр.) учитывались, но в эксперименте не участвовали. Вводимые факторы являлись характеристиками исходного глиногипсового сырья, перерабатываемого глиногипа и параметрами технологического процесса.

В качестве параметра оптимизации эксперимента принята прочность глиногипсового вяжущего при сжатии

($R_{сж}$, $У_1$), определенная через 2 часа после затворения водой. В качестве функций отклика принята средняя плотность ($\rho_{гг}$, $У_2$).

Эксперимент проводился в два этапа. На первом этапе основой эксперимента была дробная реплика плана неполного квадратичного эксперимента, и устанавливались линейные зависимости между варьируемыми факторами и параметром оптимизации. Отметим, что линейные зависимости дают только линейную оценку влияния фактора на параметр оптимизации, но позволяют использовать дробные реплики, то есть значительно сократить материалоемкость исследование и временные затраты.

Для каждого из десяти варьируемых факторов, условия эксперимента (столбцы 1–4) и результаты эксперимента первого этапа (столбец 5) приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Условия эксперимента по определению значимости факторов

Наименование фактора	Символ X_i	Среднее значение фактора, $\bar{x}i$	Интервал варьирования, ΔX_i	Коэффициент при X_i для $У_1$
Приведенный диаметр кусков глиногипса, мм	X_1	150	50	0,2
Прочность глиногипса, кПа	X_2	300	50	0,3
Насыпная плотность глиногипса, кг/м^3	X_3	800	100	0,1
Диаметр частиц дробленого глиногипса, мм дробленого	X_4	50	10	0,3
Насыпная плотность дробленого глиногипса, кг/м^3	X_5	900	100	0,8
Прочность дробленого глиногипса при сжатии, кПа	X_6	350	50	0,3

Время дробления, мин	X_7	30	10	0,2
Время теормообработки, мин	X_8	35	5	2,2
Температура термообработки, ^oC	X_9	250	50	2,8
Время помола, мин	X_{10}	40	10	0,9
Доверительный интервал Δb				0,5

Матрица эксперимента первого этапа (построенная на основании дробной реплика 2^{X-6} полного факторного эксперимента) с сохранением ортогональности и прочих обязательных требований к плану эксперимента представлена в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Матрица эксперимента 1 го этапа (дробная реплика 2^{X-6})

№ опыта	Матрица планирования									
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	–	+	+	+	–	–	–	+	+	+
3	+	–	+	+	–	+	+	–	–	+
4	–	–	+	+	+	–	–	–	–	+
5	+	+	–	+	+	–	+	–	+	–
6	–	+	–	+	–	+	–	–	+	–
7	+	–	–	+	–	–	+	+	–	–
8	–	–	–	+	+	+	–	+	–	–
9	+	+	+	–	+	+	+	+	–	–
10	–	+	+	–	–	–	–	+	–	–
11	+	–	+	–	–	+	+	–	+	–
12	–	–	+	–	+	–	+	–	+	–
13	+	+	–	–	+	–	–	–	–	+
14	–	+	–	–	–	+	+	–	–	+
15	+	–	–	–	–	–	–	+	+	+
16	–	–	–	–	+	–	+	+	+	+
17	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18	–	+	+	+	–	–	–	+	+	+
19	+	–	+	+	–	+	+	–	–	+

20	–	–	+	+	+	–	–	–	–	+
21	+	+	–	+	+	–	+	–	+	–
22	–	+	–	+	–	+	–	–	+	–
23	+	–	–	+	–	–	+	+	–	–
24	–	–	–	+	+	+	–	+	–	–
25	+	+	+	–	+	+	+	+	–	–
26	–	+	+	–	–	–	+	+	–	–
27	+	–	+	–	–	+	–	–	+	–
28	–	–	+	–	+	–	+	–	+	–
29	+	+	–	–	+	–	–	–	–	+
30	–	+	–	–	–	+	+	–	–	+
31	+	–	–	–	–	–	–	+	+	+
32	–	–	–	–	+	+	+	+	+	+
	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}

В матрице на основе дробной реплики 2^{X-6}приняты следующие замены: $X_5=X_1\ X_2$; $X_6=X_1\ X_3$; $X_7=X_1\ X_4$; $X_8=X_2\ X_3$; $X_9=X_2\ X_4$; $X_{10}=X_3\ X_4$. N=32; в каждой точке плана эксперимент повторялся 5 раз (для возможности применения статистических гипотез при оценке результатов). Планирование эксперимента, его проведение. Обработка и оптимизация результатов проводилась по методике, изложенной во второй главе.

2.3.2 Активный эксперимент и его результаты

Проведение эксперимента первого этапа и обработка его результатов позволила определить (в соответствии с принципиальными возможностями метода дробных реплик) степень влияния каждого фактора на результат (столбец 5 таблицы 2.11).

Характеристики исходного сырья (X_1, X_2, X_3) и плотность дробленого глиногипса (X_6) оказались среди малозначимых факторов. Установлено что на размер частиц после дробления (X_4) оказывают значительное влияние прочность глиногипса (X_2) и продолжительность дробле-

ния (X_7), но на параметр оптимизации ($У_1$) влияние этих факторов незначительно. То есть эти параметры могут рассматриваться как критерии эффективности отдельного передела (дробления), но их влияние на окончательный результат незначительно. Все коэффициенты при этих факторах оказались меньше доверительного интервала ($\Delta b = 0{,}5$) параметра оптимизации.

По итогам первого этапа эксперимента установлено, что наибольшее влияние на параметр оптимизации оказывают следующие факторы: прочность дробленого глиногипса (X_5), время термообработки (X_8), температура термообработки (X_9), Время помола (X_{10}). Чем выше коэффициент по абсолютному значению, тем выше влияние данного фактора на данный результат.

Эксперимент второго этапа был построен на варьировании именно этими факторам (наиболее значимыми по итогам первого этапа). Условия эксперимента (таблица 3.7) не изменялись.

Матрица планирования эксперимента была устроена на основе рототабельного плана полного факторного эксперимента (2^4+2·4+1), $N = 25$ [30, 36] и представлена в таблице 3.7. в каждой точке плана эксперимент повторялся не менее 5 раз. Оценка однородности результатов определялась по критерию Кохрена [30, 36], значимость коэффициентов (с учетом однородности результатов) оценивалась по критерию Стьюдента. Адекватность моделей проверялась по критерию Фишера при 98% достоверности предсказания результатов.

Таблица 2.12 – Матрица эксперимента 2 го этапа ($2^{IV}+4\cdot2+1$)

№ опыта	Матрица планирования			
	X_5	X_8	X_9	X_{10}
1	+	+	+	+
2	–	+	+	+
3	+	–	+	+
4	–	–	+	+
5	+	+	–	+
6	–	+	–	+
7	+	–	–	+
8	–	–	–	+
9	+	+	+	–
10	–	+	+	–
11	+	–	+	–
12	–	–	+	–
13	+	+	–	–
14	–	+	–	–
15	+	–	–	–
16	–	–	–	–
17	+α	0	0	0
18	–α	0	0	0
19	0	+α	0	0
20	0	–α	0	0
21	0	0	+α	0
22	0	0	–α	0
23	0	0	0	+α
24	0	0	0	–α
25	0	0	0	0

α – плечо звездных точек; для принимается равным 1,41.

В результате реализации эксперимента были получены квадратичные нелинейные зависимости между функциями отклика и варьируемыми факторами. После оценки значимости коэффициентов (Δb для полного факторного эксперимента указаны ниже) получены следующие уравнения регрессии (учтены только значимые коэффициенты, коэффициенты меньше по абсолютному значению Δb приравнены 0):

Прочность глиногипсового вяжущего (ГГВ) при сжатии ($R_{сж}$, $У_1$):

$$У_1 = 6{,}2 + 0{,}8X_5 + 2{,}1X_8 + 2{,}9X_9 + 1{,}6X_8X_9 + 0{,}5X_5X_9 – 0{,}9X_9^2$$

$\Delta b_1 = 0{,}4$ МПа

В наибольшей степени на прочность оказывают влияние параметры термообработки (коэффициенты 2,1 и 2,9 при X_8 и X_9). Так же значителен синергетический эффект от совместного влияния параметров тепловой обработки (коэффициент при X_8X_9 равный 1,6). Подобный результат вполне очевиден, так как термообработка глиногипса и направлено на его дегидратацию и получение вяжущего воздушного твердения.

При этом влияние температуры является нелинейным (коэффициент –0,9 при X_9^2): при температурах термообработки, превышающих 250 °С прирост прочности глиногипсового вяжущего, замедляется, что может быть объяснено более глубокой дегидратацией компонентов вяжущего.

Средняя плотность дробленого глиногипса (X_5) оказывает на результат еще меньшее влияние (коэффициент равный 0,8), но при увеличении температуры термообработки роль этого фактора возрастает (коэффициент равный 0,5 при X_5X_9), что подразумевает на выбранном экспериментальном интервале признаки небольшого синергетического эффекта, обусловленного, лучшим прогревом более плотного материала. Одновременное увеличение времени и температуры термообработки в пределах областей определения факторов X_8 и X_9 так же ведет к увели-

чению прочности глиногипсового вяжущего (коэффициент при X_5X_9 равный 1,6).

Среднюю плотность глиногипсового вяжущего ($\rho_{гг}$, $У_2$) определяют по уравнению регрессии:

$$У_2 = 820 + 38X_8 + 62X_9 + 56X_{10} + 30X_8X_9 – 34X_{10}^2$$
$$\Delta b_2 = 22 \text{ кг/м}^3$$

В наибольшей степени на среднюю плотность оказывает влияние температура термообработки (коэффициент при X_9 равный 62), время термообработки оказывает меньшее влияние (коэффициент при X_8 равный 38); при этом одновременное увеличение температуры и продолжительности обжига приводят к увеличению плотности (коэффициент при X_8X_9 равный 38). Влияние времени помола – неоднозначно. При средних значениях этого показателя увеличение продолжительности помола определяет увеличение средней плотности на пи приближении к максимальному значению – плотности снижается (коэффициенты при X_{10} и X_{10}^2 равные соответственно 56 и –34). Подобный характер зависимости позволяет предположить наличие локально оптимума данной функции ($У_2$) по варьируемому фактору X_{10}.

Графическая интерпретация зависимости прочности при сжатии глиногипсового вяжущего и его средней плотности от варьируемых факторов представлена на рисунках 2.10 и 2.11.

В виду нелинейности зависимости $У_2 = f'(X_8, X_9, X_{10})$ по варьируемому фактору X_{10}, этот фактор можно рассматривать как локальный параметр оптимизации. К по-

линому $У_2 = f'(X_8, X_9, X_{10})$ целесообразно применить метод аналитической оптимизации, разработанный и прошедший апробацию на кафедрах Технологий изоляционных материалов и Строительные материалы и Материаловедение Московского государственного строительного университета (НИУ МГСУ).

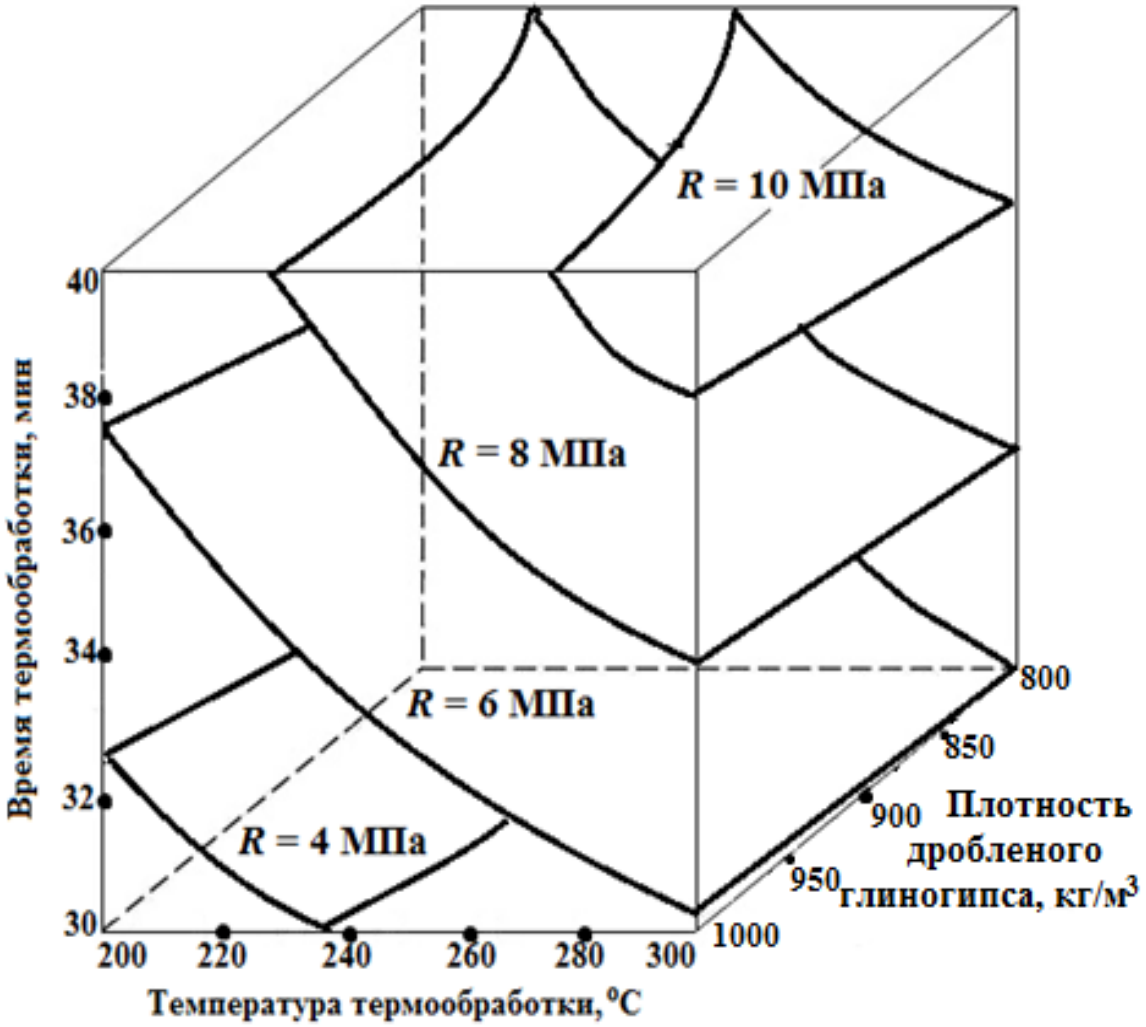


Рисунок 2.10. Зависимость прочности (при сжатии) глиногипсового вяжущего (ГГВ) от параметров термообработки и от прочности глиногипса.

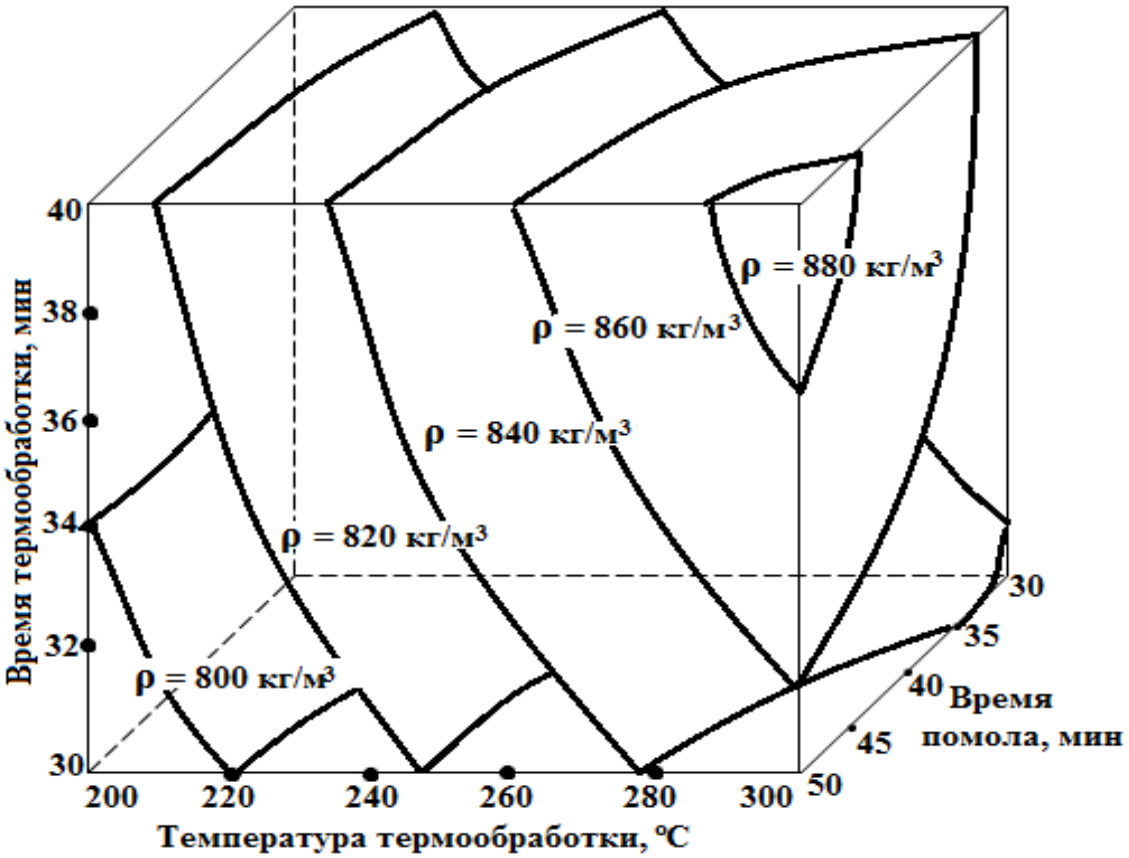


Рисунок 2.11. Зависимость средней плотности глиногипсового вяжущего (ГГВ) от параметров термообработки и от продолжительности помола.

Используя этот метод можно не только определить значения фактора X_{10} в области оптимума функции $У_2 = f'(X_8, X_9, X_{10})$, но и получить оптимизированные полиномы и по оптимизационной функциям отклика (по прочности при сжатии ($У_1$).

2.3.3 Оптимизация результатов эксперимента и построение интерполяционных моделей

Достоверность прогнозирования результатов (проверенная по критерию Фишера) по каждому из полиномов не менее 90%. Поэтому оптимизацию системы уравнений регрессии $У_1 = f_1(X_5, X_8, X_9)$; $У_2 = f_2(X_8, X_9, X_{10})$; начинаем с аналитической оптимизации по X_{10}. Рассчитываем экстремум функции $У_2 = f_2(X_8, X_9, X_{10})$: берем частную про-

изводную от $У_2$ по X_{10}, приравниваем результат 0 и решаем уравнение:

$$\partial Y_2 / \partial X_{10} = 56 - 68X_{10} = 0 \Rightarrow X_{10} = 56/68 = 0,82$$

В натуральном выражении оптимальное время помола (X_{10}, τ_3) определяем с использованием столбцов 3 и 4 табл. 3,1: $\tau_3 = 40 + 0,93 \cdot 10 \approx 49 \pm 4$ мин.

Оптимизацию остальных полиномов осуществляем подстановкой $X_{10} = 0,93$ в остальные уравнения регрессии: $У_1 = f_1(X_5, X_8, X_9)$; $У_2 = f_2(X_8, X_9, X_{10} = 0,82)$; и получаем систему оптимизированных уравнений:

Прочность глиногипсового вяжущего (ГГВ) при сжатии ($R_{сж}$, $У_1$):

$$У_1 = 6,2 + 0,8X_5 + 2,1X_8 + 2,9X_9 + 1,6X_8X_9 – 0,9X_9^2$$

При прочности глиногипса (X_5) равной своему среднему значению ($X_5 = 0$) получаем уравнение для прочности в виде:

$$У_{1опт} = 6,2 + 2,1X_8 + 2,9X_9 + 1,6X_8X_9 – 0,9X_9^2$$

Средняя плотность ($\rho_{гг}$, $У_2$) при $X_{10} = 0,83$

$$У_2 = 820 + 38X_8 + 62X_9 + 56(0,83) + 30X_8X_9 – 34(0,83)^2$$

$\Delta b_2 = 22$ кг/м^3

$$У_{2опт} = 853 + 38X_8 + 62X_9 + 30X_8X_9$$

Графическая интерпретация оптимизированных уравнений представлена на рисунках 2.12–2.13. С помощью этих графиков удобно решать задачи подбора режима термообработки для получения, вяжущего с заданной прочностью, а также прогнозировать технологические свойства вяжущего в зависимости от варьируемых факторов.

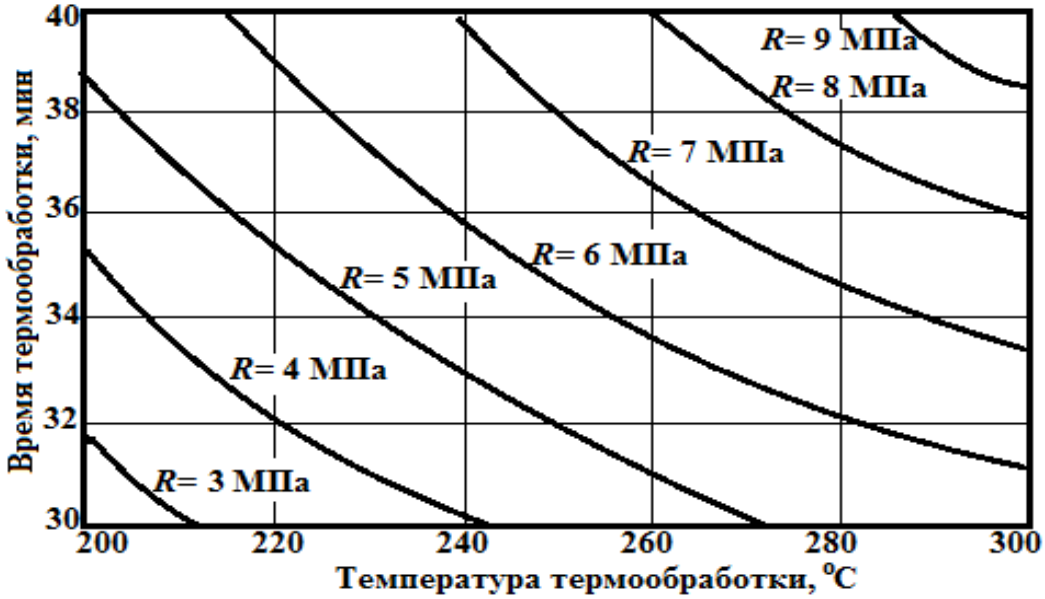


Рисунок 2.12. Зависимость прочности (при сжатии) глиногипсового вяжущего (ГГВ) от параметров термообработки.

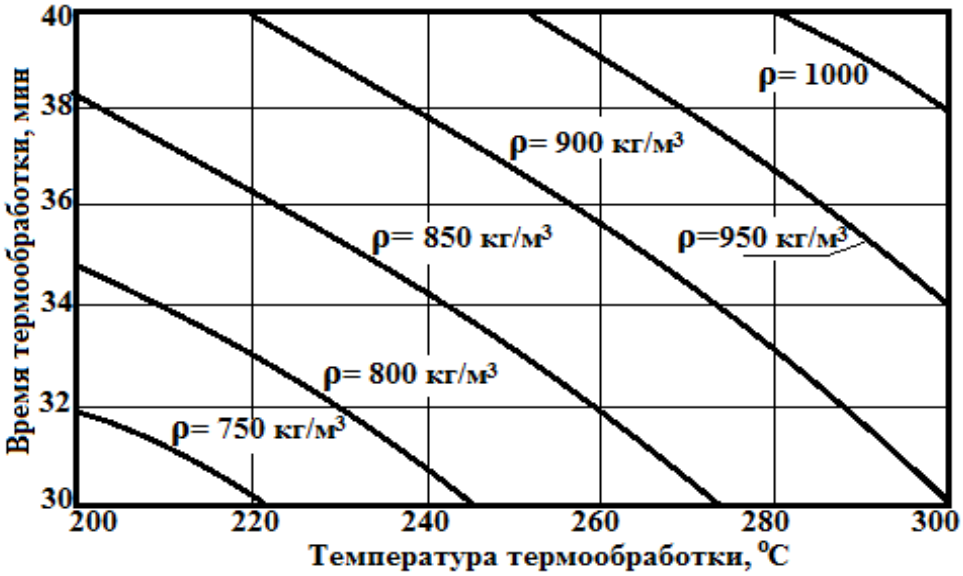


Рисунок 2.13. Зависимость средней плотности глиногипсового вяжущего (ГГВ) от параметров термообработки.

Решение задач по прогнозированию свойств и выбору технологических параметров возможно так же с помощью создания программ для ЭВМ и расчета параметров на их основе.

2.4 Основы получения глиногипсового вяжущего

2.4.1 Научные основы формирования структуры глиногипсовых материалов

Глиногипсовое вяжущее затворенное водой, по существу, представляет собой гипсовое тесто с равномерно распределенными (диспергированными) в нем частичками глины (рисунках 2.14, 2.15). Условно частицы приняты эллиптической формы с соотношением большей длины к меньшей ($l_2/l_1 = 2 \div 8$). Гипс, содержащийся в этой системе, как по априорным данным, так и по результатам исследований соответствует маркам Г5–Г8, а свойства глинистых частиц определяются свойствами глинистых минералов до и после термообработки глиногипса.

Глинистые частицы распределены в материале равномерно и постепенно диспергируются создавая в растворе структуры аналогичные коллоидным системам. Подобный эффект, в первую очередь оказывает влияние на реопластичные свойства глиногипса, а именно на его тиксотропию, удобоукладываемость и эластичность растворов. Можно сказать, что проявляется эффект «смазки при скольжении».

В составе глиногипса преобладают гидрослюдистые минералы, а каолин представлен в меньшей степени. Глинистые минералы относятся к группе слоистых силикатов, структурной основой которых являются кремнекислородные слои – тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ и слои октаэдра типа $[AlO_6]^{6-}$. Основным мотивом слоистых силикатов являются двух- и трехслойные пакеты. Двухслойный пакет состоит из одного тетраэдрического слоя и одного октаэдрического слоя. Трехслойный пакет – из двух тетраэдрических слоев, между которыми находится октаэдрический слой.

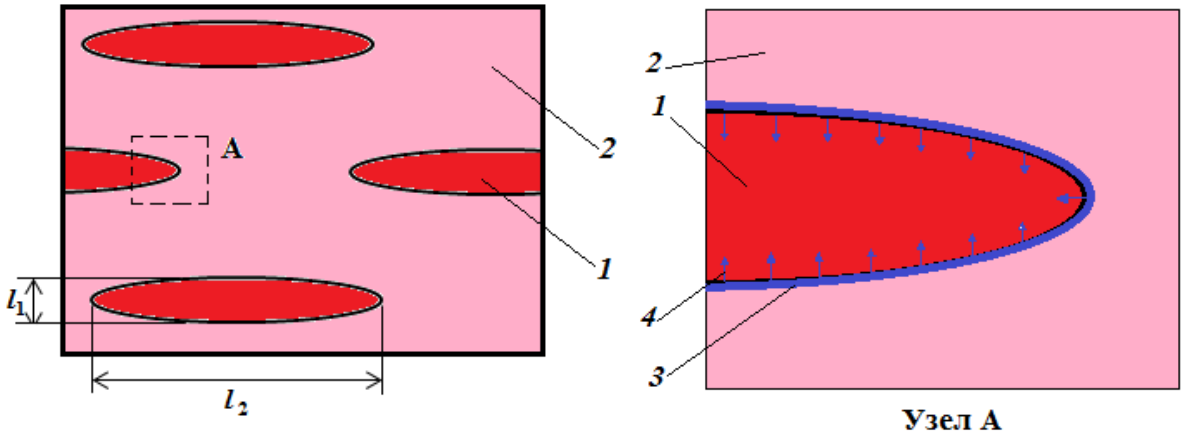


Рисунок 2.14. Модельная структура глиногипса: 1 – глинистая частица; 2 – гипсовое вяжущее; 3 – пленка воды; 4 – движение воды внутрь частицы.

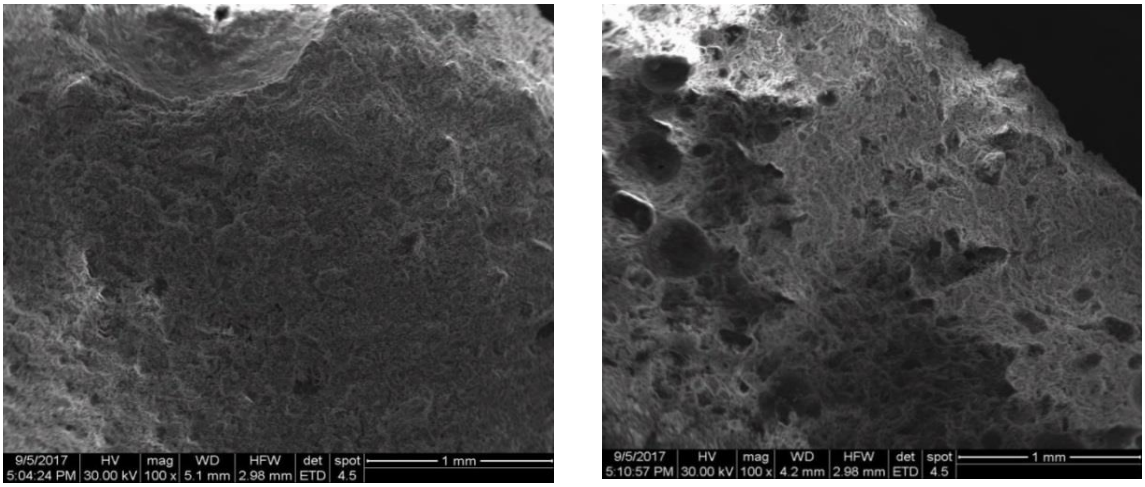


Рисунок 2.15. Микрофотографии структуры глиногипса, увеличение 100. Видны эллиптические глинистые частицы различных размеров.

Именно слоистое строение силикатов, формирующих глинистые минералы, и является причиной высокого энергетического потенциала глинистых частиц. Удаление, в процессе термической обработки глиногипса, физически связанной воды и части межпакетной (физико-химически связанной воды) создает поверхностный энергетический потенциал, который способствует повышению адсорбционной способности глинистых мицелл, что и определяет вклад глинистых компонентов в формирование свойств

как глиногипсового теста в процессе его затворения, так и свойства затвердевших материалов.

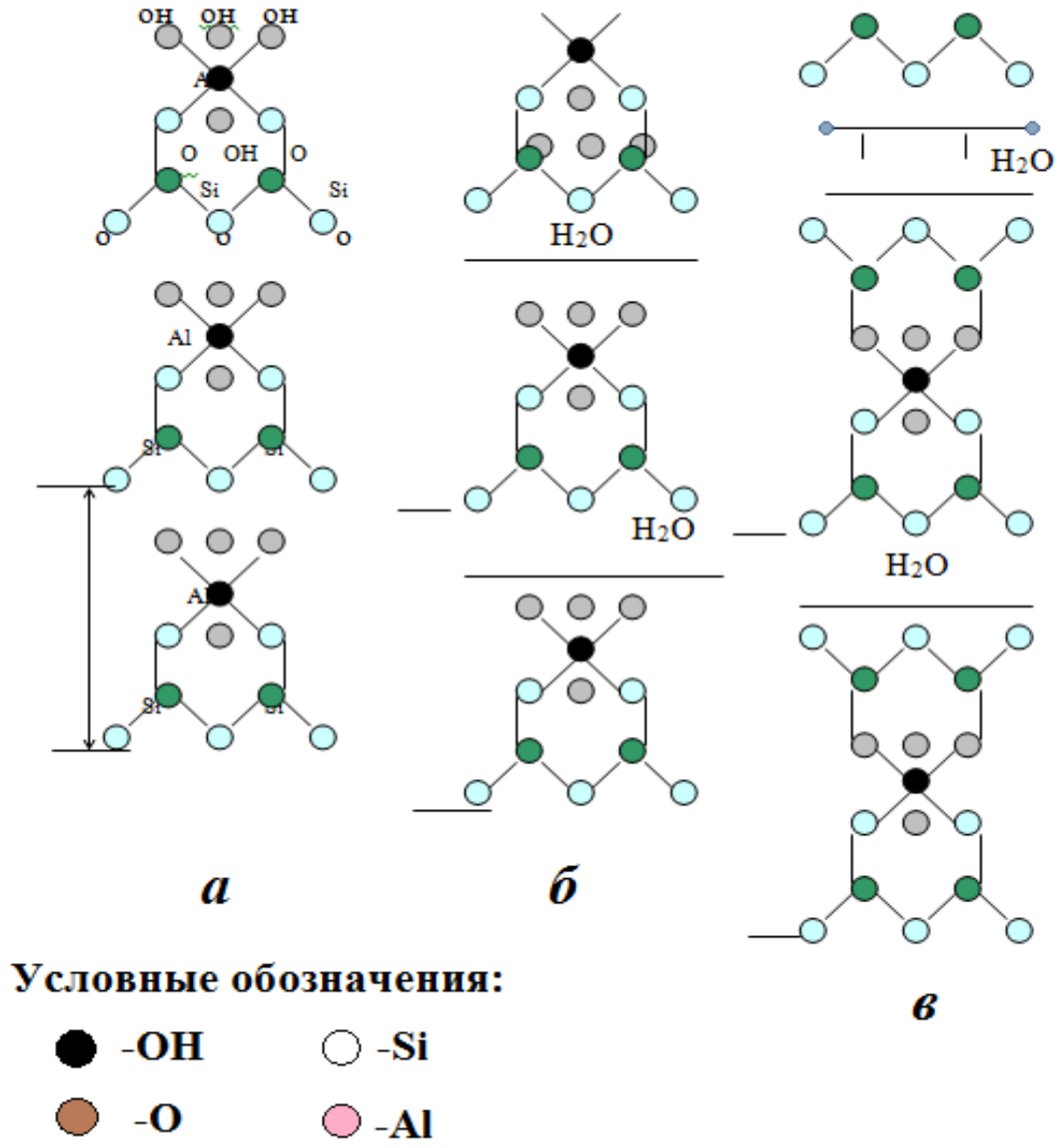


Рисунок 2.16. Схематическое изображение структуры глинистых минералов: *а* – каолинит, тип структуры (1:1); *б* – галлуазит (1:1); *в* – монтмориллонит (2:1).

К минералам с двухслойными пакетами (тип 1:1) относятся глинистые минералы группы каолинита и галлуазит, а к минералам с трехслойными пакетами (тип 2:1) – глинистые минералы группы монтмориллонита, гидрослюд и некоторых других. На рисунке 2.16 дано схематическое изображение некоторых глинистых минералов.

Тип структуры глинистого минерала, расположение тетраэдрических и октаэдрических слоев, толщина пакетов, а также наличие межпакетной воды оказывают существенное влияние на пластичность глин. По этим показателям условный ряд пластичности выглядит следующим образом: наибольшей пластичностью обладают монтмориллонитовые глины, далее (по убыванию) галлуазитовые и, наконец, каолинитовые глины.

Отметим, что тип глин определяет их пластичность. Пластичность глин является скрытой (латентной) характеристикой, так как зависит не только от дисперсности глин, но и от слоистой структуры глинистых минералов и проявляется только при соединении глины с водой [13]. Таким образом, активность и водопотребность глин – компонентов глиногипса определяется типом глинистых минералов, дисперсностью глины и степенью дегидратации глинистых минералов.

Именно присутствие глинистых минералов определяет и более высокую температуру термоподготовки более длительные сроки схватывания глиногипса и повышение его прочности в результате термообраотки при температурах близких к 300 ^{o}C. при температурах близких 300 ^{o}C за счет флуктуации свойств глиногипсовой смеси может появляться ангидрит, что так же влечет увеличение сроков схватывания и рост прочности.

После затворения водой образуется глиногипсвое тесто при переработке, схватывании и последующим твердении которого могут быть выделены три группы процессов: в глинистых минералах, в гипсовом тесте и на поверхностях контакта глинистых части и гипсового вяжущего.

Гипс в растворе ведет себя как гипсовое вяжущее, но на поверхностях контакта глинистых частиц и гипса, затворенного водой, создаются особые физико-химические условия и речь может идти о создании многофакторной системы: «гипсовое вяжущее–вода–газ–глинистые минералы».

Диспергация глин и ее закономерности

В растворе на поверхности частиц глины образуются пленки воды. Моно- или полимолекулярные слои на поверхности глинистых минералов и более толстые на частицах. При условии сохранения термодинамического и механического равновесия системы возникает сила, которая уравновешивает давление в тонкой прослойке жидкости. Следовательно, равновесное значение давления отличается от давления, которое сохраняется в объеме жидкой фазы. Избыточное давление, возникающее в межфазной прослойке жидкости при достаточно значительном ее утонении, называется *расклинивающим давлением* (П(h)).

Мерой величины П(h) служит разность между давлением на прослойку, плоскопараллельную со стороны ограничивающих ее фаз p_1, а так же давления p_0 фазы, из которой образовалась прослойка и с которой она сообщается по краям:

$$П(h) = p_1 - p_0$$

Функция П(h) может иметь различный вид в зависимости от фаз и толщины прослойки. Схемы (рисунок 3.14) показывают, что расклинивающее давление возникает в случае, если толщина прослойки h становится меньше суммы ее поверхностных слоев (h_1+h_2), обладающих особым расположением молекул, отличным от беспорядочного расположения молекул в объеме жидкости.

В результате действия расклинивающего давления, поверхности частиц твердой фазы не слипаются, что увеличивает агрегативную устойчивость гетерогенной системы (рисунок 2.17).

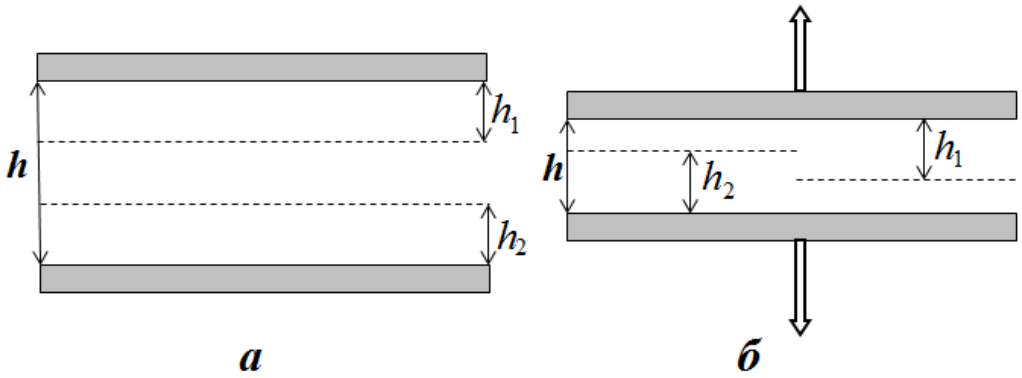


Рисунок 2.17. Схемы, поясняющие возникновение расклинивающего давления при перекрытии граничных слоев жидкости толщиной *h*:
а) $h > h_1 + h_2$ – расклинивающее давление не возникает; б) $h < h_1 + h_2$ – расклинивающее давление возникает.

Закономерности расклинивающего давления для прослоек жидкости между твердыми плоскими поверхностями было изучено Б.В. Дерягиным с сотрудниками. В настоящее время это явление широко используется при мокром помоле инертных материалов, впервые примененном П.А. Ребиндером. В результате происходит дополнительная диспергация глинистых частиц, проникновение молекул воды, содержащих растворенный и диссоциированный гипс в межпакетные слои глинистых минералов с возможность последующего создания хелатных комплексов. Зерна глинистых минералов окружены концентрическими слоями воды (с растворенными и диссоциированными модификациями гипса), каждый из которых удерживается глинистыми частицами с различной силой.

Формирование мицеллы в системе «глина–вода–гипс»

Важным свойством дисперсных систем является наличие большой удельной поверхности. Характерными являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы. Диспергация глинистых частиц в растворе приводит к его коллоидизации и формированию мицелл глины (рисунке 2.18).

Мицелла глины, как коллоидная частица, состоит из ядра и ионогенной части, которая в свою очередь делится на адсорбционный и диффузные слои. Согласно современной теории строения двойного электрического слоя (ДЭС) предложенной Штерном (1924 г), слой противоионов состоит из двух частей. При этом, принято за аксиому, что размер противоинов конечен и может быть равен размеру молекулы или хелатного комплекса. Упрощенно можно считать это расстояние равным радиусу частично гидратированного противоиона.

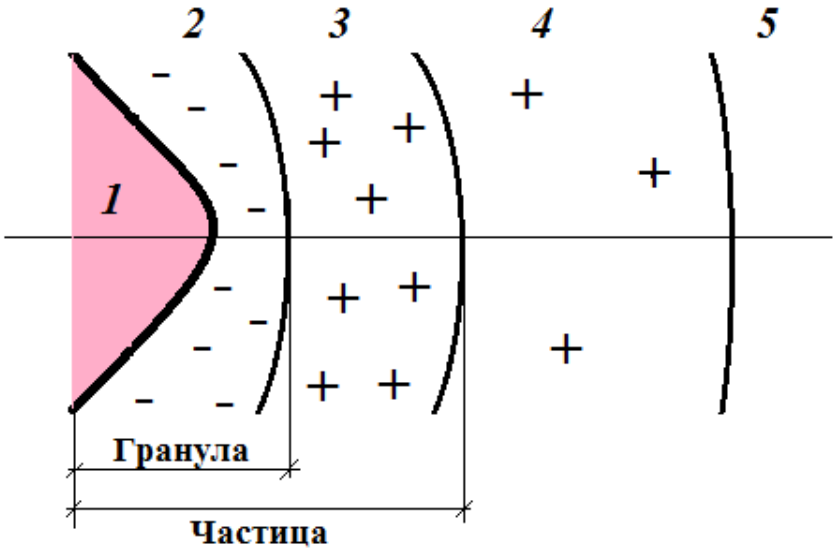


Рисунок 2.18. Строение мицеллы в системе «глина–вода–гипс»:
1 – ядро мицеллы; 2 – потенциалопределяющие ионы; 3 – адсорбционный слой; 4 – диффузный слой; 5 – интрамицеллярный раствор.

Формирование слоя противоионов происходит как вследствие электростатического взаимодействия их с заряженной поверхностью гранулы мицеллы, так и за счет адсорбционных сил, обусловленных энергетикой поверхности твердой частицы (ядра мицеллы). Адсорбционные силы (обусловленые силами ковалентного взаимодействия, а также функциональными силами поверхностных явлений) дей-

ствуют на коротких расстояниях и способствуют формированию первого слоя противоинов (рисунок 2.19).

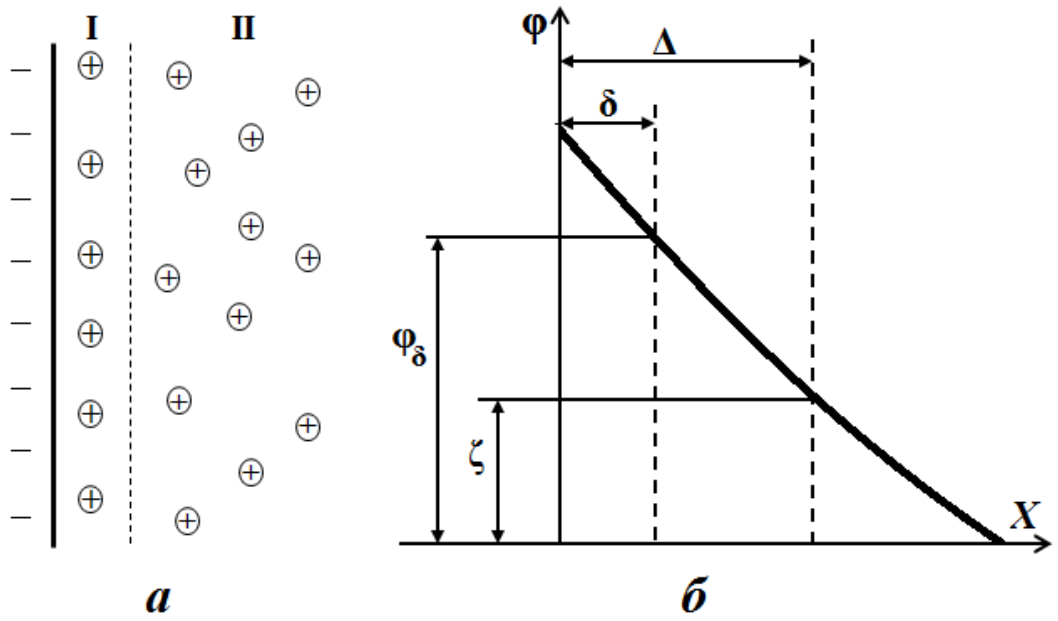


Рисунок 2.19. Схема строения двойного электрического слоя, по теории ДЭС Штерна: а – структура поверхности (плоский конденсатор); б – график падения потнециала; I – адсорбционный (гельмгольцевский) слой противоинов II – диффузный слой Гуи); φ_δ – потенциал слоя Гельмгльца на расстоянии δ от поверхности ядра мицеллы; ζ-потнециал на расстоянии Δ от поверхности ядра мицеллы.

В первом слое противоины удерживаются у поверхности гранулы мицеллы как электростатическими, так и адсорбционными силами. При этом формируется так называемый плоский конденсатор толщиной δ (в соответствии с теорией Гельмгольца – Перрена). Для этого слоя характерно линейное падение потенциала φ.

Во втором слое, так называемой диффузной части ДЭС (слое Гуи), толщина которого может быть значительной и зависеть от состояния системы потенциал уменьшается по экспоненте, согласно теории Гуи–Чепмена.

Концентрация и заряд ионов у поверхности определяется соотношением электростатических и адсорбционных сил. Если адсорбционная способность противоионов велика, или энергетический потенциал поверхности частицы значителен, то в результате аддитивного действия адсорбционных и электростатических сил возрастает концентрация ионов в слое Гуи. Повышение концентрации электролитов приводи к сжатию ДЭС, причем сжимаемость увеличивается с ростом валентности. Многовалентные ионы втягиваются в адсорбционный слой, как вследствие сильных электростатических взаимодействий, так и вследствие большой адсорбируемости (поглощаемости в соответствии с лиотропными рядами), которая связана с поляризуемостью ионов.

Подобные эффекты характерны для системы «глина–вода–гипс» в которой диспергированные частицы глины (включающие глинистые материалы с различным типом взаимодействия элементов) формируя вблизи от своей поверхности коллоидные мицеллы способствуют увеличению в этих областях концентрации как диссоциированных ионов, как комплексов гидратирующего гипса, переходящих в раствор уже в поле действия электростатических и адсорбционных сил, так и высокомолекулярных соединений добавок, вводимых в систему в качестве модификаторов.

За пределами действия электростатических и адсорбционных сил (в интрамицеллярном растворе) формирование гидратационных структур происходит по традиционным механизмам.

Формирование гидратационных структур

Формирование гидратационных структур твердения гипсового компонента глиногипсового вяжущего при взаимодействии с водой лежит в основе твердения минеральных вяжущих. Для глиногипса обожжённого при температуре 250–300 ºС, основным структурообразующим эле-

ментом служит полуводный гипс β-$CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Как и для чистого гипса, дегидратированного до 180 ºС процессы твердения глиногипсового вяжущего определяется условиями протекания реакции:

$$\beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Этот процесс служит общей моделью для выяснения природы твердения глиногипса. Ле-Шателье, А.А. Байков и др. выдвинутые различные гипотезы являются классическими представлениями.

Согласно теории Ле-Шателье, процесс твердения определяется тем, что затворяемое вяжущее вещество обладает большей растворимостью, нежели продук, образующийся в результате взаимодействия вяжущего вещества и воды.

Явление твердения заключается в том, что исходное вещество, растворяясь в воде, образует раствор, который является насыщенным по отношением к нему, но пересыщенным по отношению к продуктам твердения, выделяющихся из него в виде кристаллов.

Структура затвердевшего глиногипса (при разных степенях увеличения) показана на рисунках 2.20–2.22. В области затвердевания гипсовой компоненты представлены характерные кристаллы двуводного гипса. На поверхностях глинистых частиц ясно видны кристаллы новообразований гипса (рисунок 2.22).

Структура материала однородная (рисунок 2.21). Практически отсутствуют сквозные (капилярные) поры. На рисунке 2.22 видно, что поры, сформир вавшиеся на ранних стадиях твердения заполнены новообразованиями.

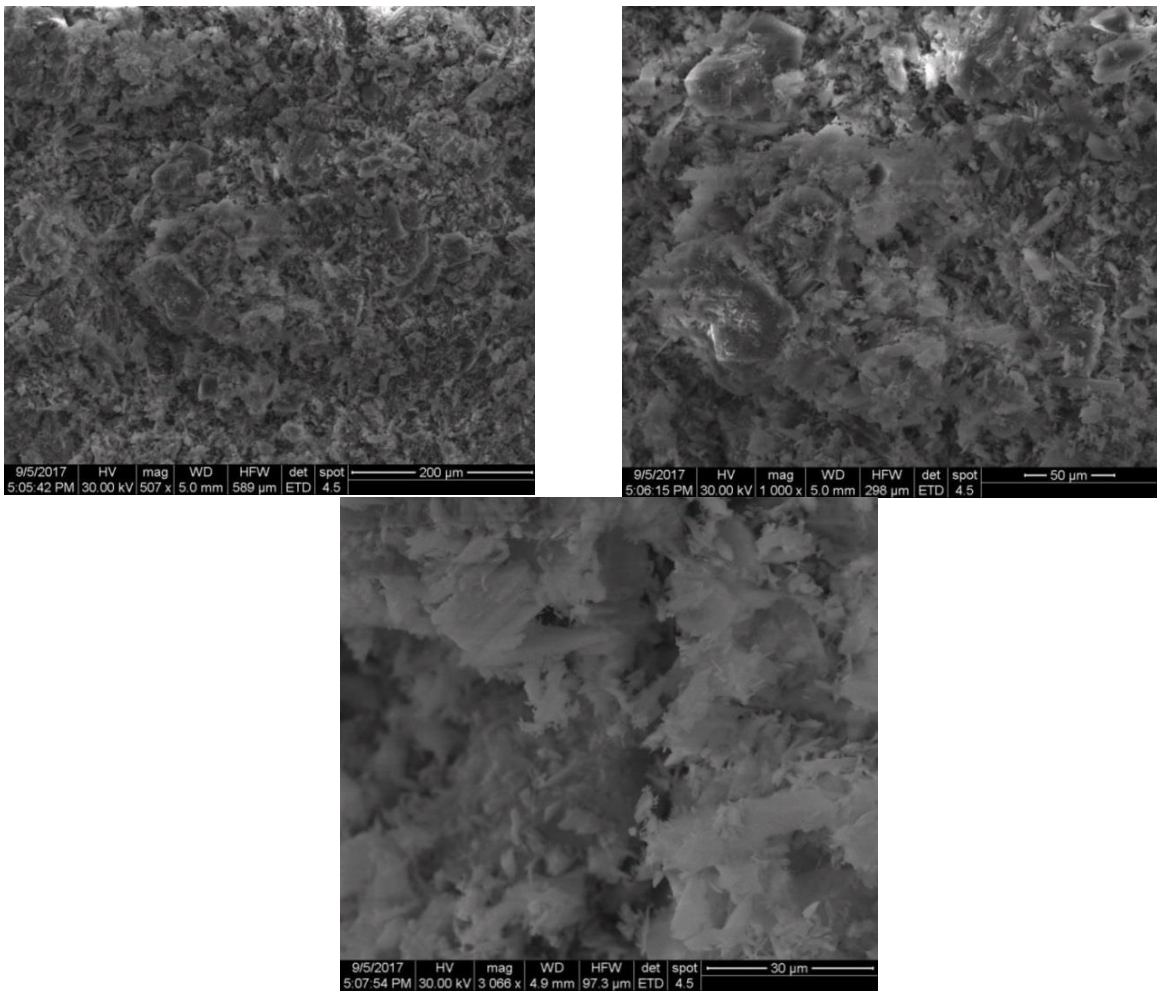


Рисунок 2.20. Микрофотографии структуры глиногипса, увеличение соответственно 507; 1000; 3600.

Процесс твердения гипса изучался многими специалистами и с разных направлений. В настоящее время, основываясь на итогах этих работ и исследованиях выполненных П.А. Ребиндером и Е.Е. Сегаловой с сотрудниками, и В.Б. Ратиновым, можно считать, что гидратация и твердение полуводного гипса происходят по кристаллизационному механизму, т. е. через растворение полуводной соли.

Это утверждение касается и принципиальных положений гидратации и твердения глиногипса отраженных в концепции *взаимодействия компонентов и формирования свойств стабилизированного глиногипсового вяжущего*.

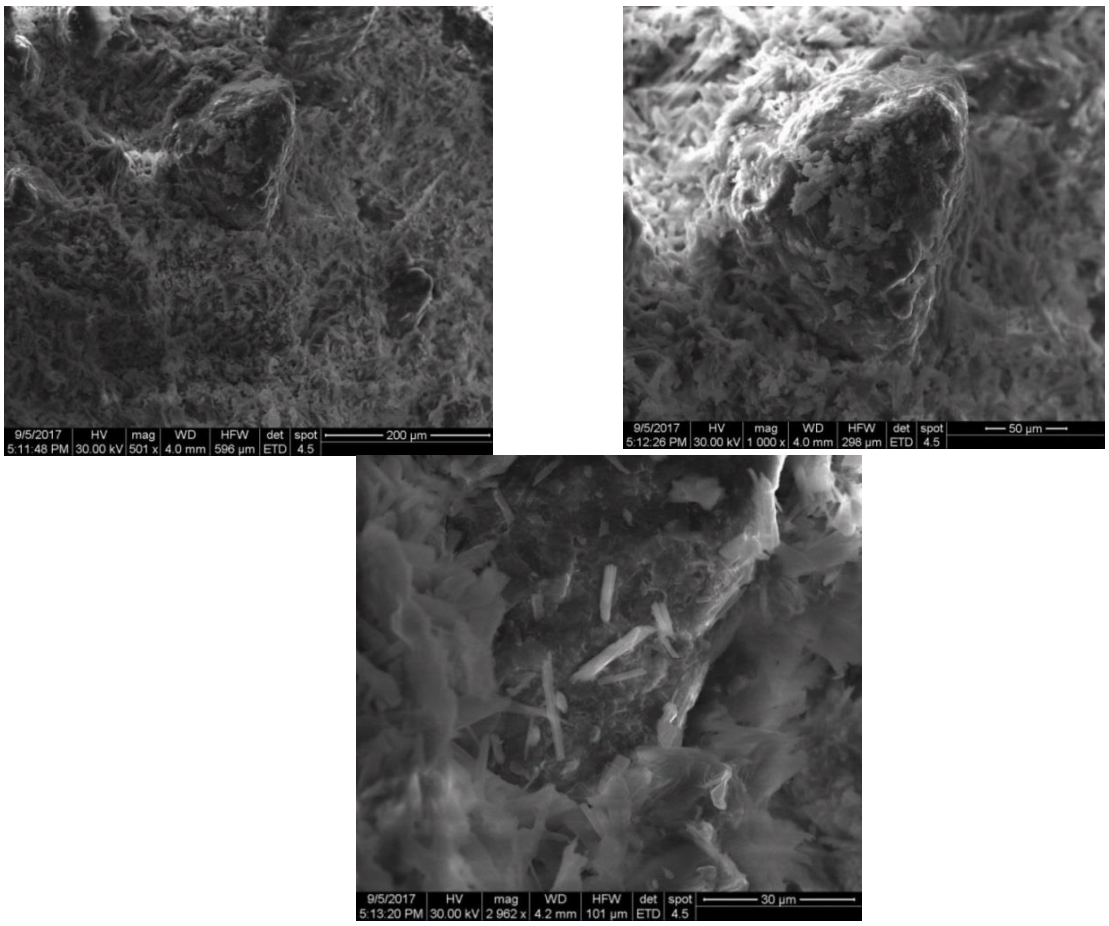


Рисунок 2.21. Микрофотографии контактной зоны «глинистая частица-гипс», увеличение соответственно 507; 1000; 3600.

Глинистые минералы являются естественными модификаторами глиногипса. В результате экспериментов установлено, что глинистые минералы не следует рассматривать в качестве «инертного» наполнителя: они оказывают непосредственное влияние на условия дегидратации двуводного сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и на свойства получаемого вяжущего.

В частности, в процессе обжига, дегидратация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в глиногипсе начинается при 110–120 ^oC, а наибольшее содержание (выход) полуводного гипса ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) приходится на интервал температур 250–300 ^oC. Образование ангидрита начинается при температурах более 300 ^oC.

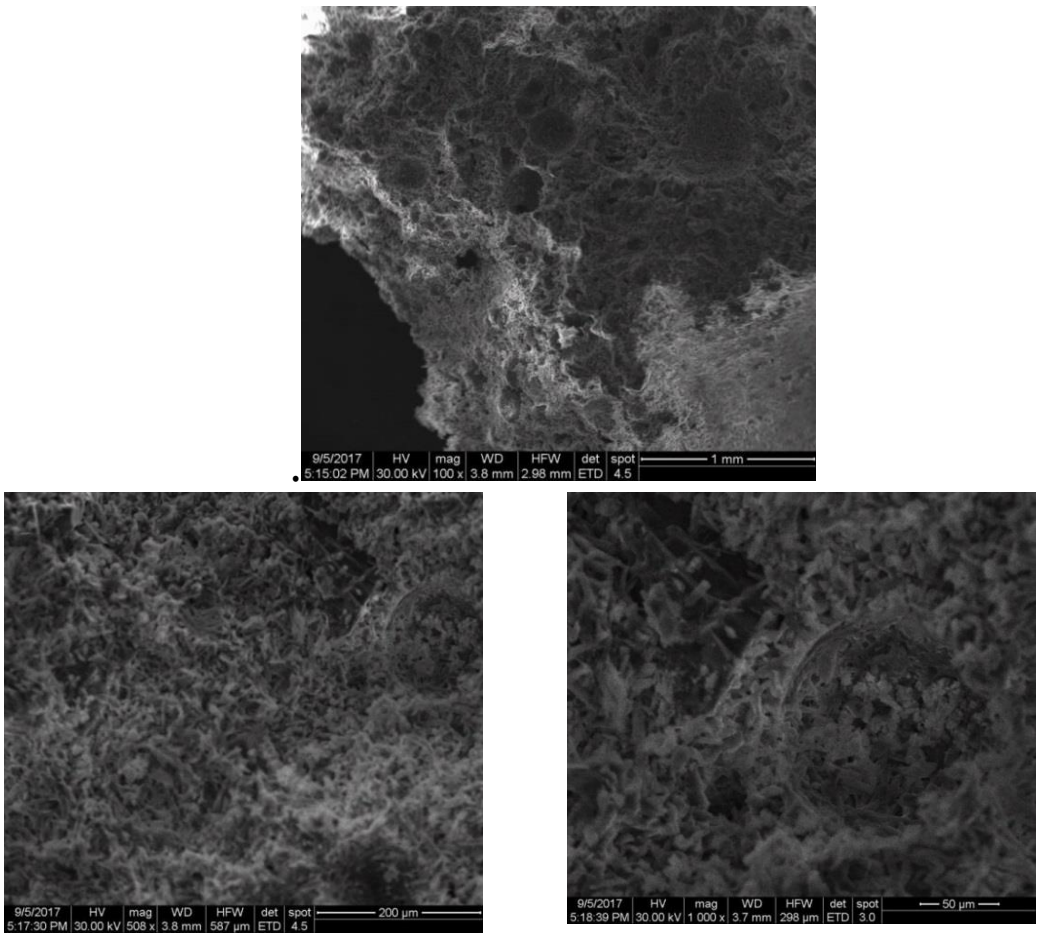


Рисунок 2.22. Микрофотографии структуры поры, увеличение соответственно 100; 507; 1000.

При температурах более 300 °С предположительно начинается термическая деструкция глинистых минералов с возможным образованием портландита, что и объясняет совместимость глиногипсовых смесей и оснований на основе портландцемента.

При затворении водой в глинисто-гипсовой суспензии начинается диспергация глинистых частиц, увеличение их удельной поверхности с возрастанием энергетической компоненты, что повышает их реакционную способность. Таким образом, на поверхностях глинистых частиц формируются области повышенной реакционной способности.

Формирование гидратационных структур при твердении гипсового компонента глиногипсового вяжущего в результате взаимодействия с водой осуществляется по

классическим схемам. Для глиногипса обожжённого при температуре 240–260 ºС, основным структурообразующим элементом служит полуводный гипс β-$CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Для глиногипсового вяжущего, обожжённого при больших температурах (до 300–320 ^oC) – в процессах формирования структур возрастает роль растворимого ангидрита $CaSO_4$.

Введение минеральных добавок, органических кислот и пластификаторов изменяет условия гидратации компонентов глиногипсового вяжущего и проявляется в изменении сроков схватывания этого вяжущего, его водопотребности и эксплуатационных характеристик получаемых в итоге сухих штукатурных строительных смесей.

2.4.2 Физическое моделирование составов на основе глиногипсового вяжущего

В строительном материаловедении композиционные строительные материалы рассматриваются как системы, позволяющие на основе интеграции свойств отдельных компонентов получать системы с наиболее высокими показателями качества; при этом различают как естественные композиты, так и искусственные. Глиногипсы относятся к природным (естественным) композитам, а ранее проведенные исследования позволяют предполагать, что глиногипсовое вяжущее вполне может рассматриваться как самостоятельный тип вяжущего вещества воздушного, а при определенных условиях модификации, и гидравлического твердения.

Учитывая большой «разброс» свойств природных глиногипсов различных месторождений, возникла необходимость создания единого научно-обоснованного метода получения модифицированного (стабилизированного) глиногипсового вяжущего при различном количестве содержания гипса.

Теоритической основой этого метода стала методология создания новых строительных материалов, разработанная в МГСУ под руководством профессора Б.М. Румянцева. Согласно выдвинутых положений, свойства композитных (или многокомпонентных) систем можно оценивать с применением концепции модельного тела [10, 11, 12], в нашем случае – «модельного материала», изготавливаемого при соблюдении определенных технологических параметров.

В составе «модельного материала» применялись чистый гипс Пешеланского месторождения Нижегородской области, глина монтмориллонитовая, кварцевый песок, добавки. Испытания свойств глиногипса осуществлялись в соответствии с ГОСТ 23789.

Реализация концепции «модельного глиногипса» предполагала ответы на следующие вопросы:

1) при каком количестве примесей глины, песка и др, можно получить вяжущее из глиногипса;

2) определить оптимальные режимы термообработки глиногипса и параметры его помола;

3) определить типы и расходы модифицирующих добавок, вводимых с целью корректировки (снижения) водопотребности вяжущего.

Так как исследуемая система по сути является тройной, то графическая интерпретация и соотношений компонентов и результатов осуществлялась с помощью тройных диаграмм (рисунок 2.23).

Эксперимент проводился в два этапа. На первом этапе исследовались глиногипсовые модельные составы (искусственного глиногипсового вяжущего) с содержанием гипса от 30 до 70%; расходом глины 10–35% и расходом песка от 10 до 60% (рисунок 2.23, область I). Температура обжига варьировалась от 180 до 250 ^{o}C.

По результатам первого этапа установлена оптимальная температура обжига искусственного глиногипсового

вяжущего, которая составила 230–250 °С), а также область оптимальных составов (рисунок 2.23, область II), позволяющая получать изделия с прочностью в возрасте 7 суток не менее 6,0 МПа. сроки схватывания при этом составляли: начало – от 12 минут, конце – до 18 минут; при интервале 2–3 минуты. Водотвердое отношение при этом составляло 0,5–0,7; коэффициент размягчения 0,05–0,15.

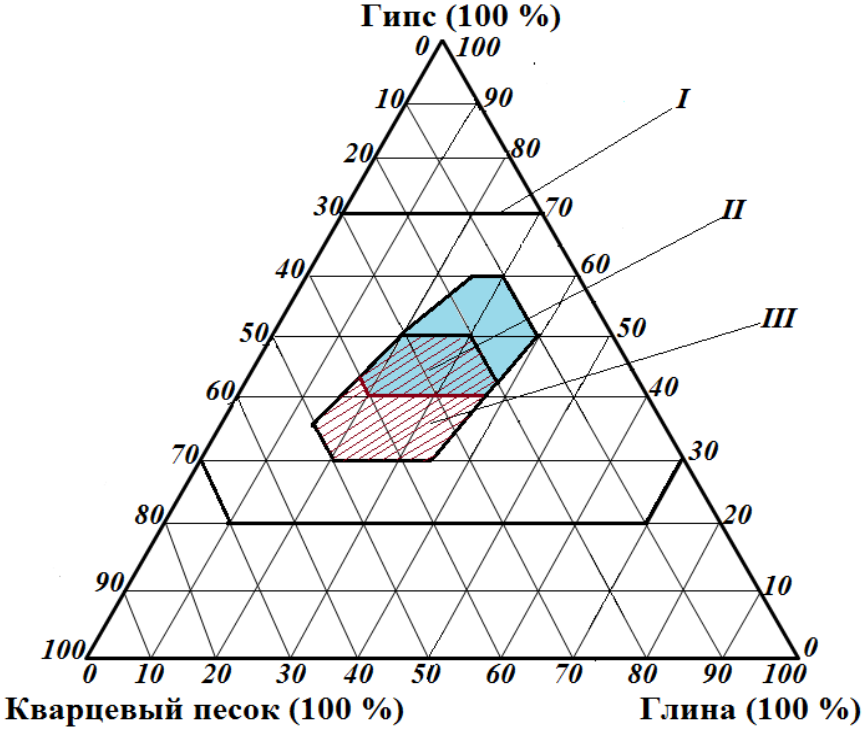


Рисунок 2.23. Диаграмма состояния модельного глиногипсового вяжущего (ГГВ): I – область эксперимента; II – область оптимальных соотношений модельного ГГВ; III – область оптимальных соотношений для модифицированного модельного ГГВ.

Прочность модельного вяжущего вполне удовлетворяла требованиям ГОСТ, но короткий интервал схватывания, а также высокий расход воды не обеспечивали необходимую технологичность изготовления штукатурных составов. Это стало основанием для проведения второй серии экспериментов на модельном вяжущем с модификацией его добавками. На втором этапе, глиногипсовые составы модифицировались добавками портландцемента (5–

10%), С-3 (1,0%), лимонной кислоты (0,07%). Результаты экспериментов представлены в таблица 2.13.

Как показано в выше приведенных таблицах даже при 30% содержаний гипса в искусственном модифицированном глиногипсовом составе при 28 суточном твердений минимальная прочность дает 3,0 МПа, а при 7-ми суточном твердений 2,7 МПа. По результатам эксперимента была определена область оптимальных модифицированных составов (см. рисунок 2.20, область III, выделенная штриховкой).

Таблица 2.13 – Составы штукатурных смесей на основе модельного глиногипсового вяжущего (мГГВ) и модификаторов

Составы ИГ/г	В/Т *	Сроки схватывания, мин		Прочность на сжатие, МПа, суток через			Коэффициент размягчения
		начало	конец	3	7	28	
50% гипса в мГГВ+5% ПЦ	0,32	68	80	5,2	5,9	7,1	0,38
50% гипса в мГГВ+7% ПЦ	0,3	76	89	4,7	6,2	7,6	0,26
50% гипса в мГГВ+10%ПЦ	0,26	82	94	5,5	6,9	8,6	0,23
40% гипса в мГГВ+5% ПЦ	0,42	52	66	2,7	4,2	4,9	0,31
40% гипса в мГГВ+7% ПЦ	0,35	65	81	1,7	3,2	3,4	0,3
40% гипса в мГГВ+10%ПЦ	0,3	76	92	2,9	4,6	4,8	0,3
30% гипса в мГГВ+5% ПЦ	0,3	55,19	71,40	1,6	2,4	3,3	0,22
30% гипса в мГГВ+7% ПЦ	0,28	59,13	80,15	2,2	3,3	4,0	0,23
30% гипса в мГГВ+10%ПЦ	0,28	64,12	83,11	2,3	3,5	4,2	0,25

*Водоцементное отношение, соответствующее нормальной густоте глиногипсовой смеси (модельной, модифицированной).

Большинство природных составов глиногипса (сырья различных месторождений) находится в объединенной области II+III, то есть можно сделать вывод, что большинство природных составов в своем естественном состоянии, или после модификации может быть использовано в качестве основы для получения интерьерных штукатурных смесей.

Содержание гипса в строительном глиногипсе для получения вяжущего должно быть не менее 40 % на $CaSO_4$. При дальнейшем модифицировании для получения штукатурных растворов с добавкой портландцемента в количестве 10 % должно быть не менее 30 % на $CaSO_4$ (допускается). Оптимальный интервал термообработки составляет 180–230 ^{o}C. Штукатурные составы на основе модифицированного глиногипса имеют достаточно длинный интервал схватывания и могут наносится как вручную, так и машинным способом

2.4.3 Концепция формирования свойств стабилизированного глиногипсового вяжущего

Глиногипс является природным композитом и его основные компоненты (глинистые минералы, оксид кремния и гипс в различных модификациях) оказывают взаимное влияние на стадиях обжига, в растворе, а так же при схватывании и твердении, в результате чего и формируются свойства нового материала.

Термообработка глиногипса

В процессе теормообработки, дегидратация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в глиногипсе начинается при 110–120 ^{o}C, а

наибольшее содержание (выход) полуводного гипса ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) приходится на интервал температур 250–300 °С. Образование ангидрита начинается при температурах более 300 °С.

Повышение температуры обжига по сравнению с обжигом чистого двуводного гипса объясняется расходом теплоты на дегидратацию глинистых минералов и соответствующую перестройку структуры этих минералов (каолинита, монтмориллонита, иллита или гидрослюды).

Термообработка глиногипсового сырья при температурах порядка 300 °С приводит к получению глиногипсововго вяжущего с более поздним срокам схватывания, при этом прочность затвердевшего раствора повышается, так же увеличивается адгезионная прочность к основаниям. С точки зрения предложенной модели процесса формирования структуры, это может быть объяснено следующим образом. При температурах 300 °С и выше происходит более глубокая дегидратация глинистых минералов, что увеличивает их водопотребность, с одной стороны, а с другой, делает возможным повышение их химической активности.

В гипсовой компоненте становится возможной появление растворимого ангидрита (аналогично процессам, рассмотренным ранее), который так же обладает вяжущими свойствами. Изменение свойств глиногипсового вяжущего является совокупным итогом изложенных процессов. Возможность проявления гидравлических свойств, вяжущего допускается, но изучение этой возможности предполагает дополнительные исследования, не предусмотренные целями и задачами данной научной работы.

Гидратация и твердение глиногипса

Научное обоснование формирования свойств и структуры глиногипсового вяжущего в *водных суспензиях и растворах*, в основе которой лежат взаимодействие на границах «глинистая частица-гипсовая суспензия» и хи-

мические взаимодействия в глиногипсовом вяжущем при его схватывании и твердении.

Исходным является предположение, основанное на изучении теорий формирования структуры глинистых и гипсовых водных суспензий (растворов), о том, что глинистые частицы, с одной стороны, являются фактором, регулирующим реопластические характеристики водных растворов глиногипса вообще и модифицированного глиногипсового вяжущего в частности; с другой стороны, глинистая частица является центром кристаллизации гипсовых образований из водных растворов, а так же выполняет функцию армирующего дисперсного компонента в затвердевшем модифицированном глиногипсе.

1. Глинистые частицы в водных растворах имеют мицелярную структуру: ядро, заряженное отрицательно и адсорбционные и диффузные слои противоионов, располагающиеся вокруг ядра

2. Согласно теории ДЭС Штерна формирование слоя противоионов происходит не только вследствие электростатического взаимодействия их с заряженной поверхностью, но зависит и от адсорбционных сил поверхности твердой частицы, которые действуют на коротких расстояниях и являются ответственными за формирование первого слоя противоионов в молекулярном конденсаторе

3. При затворении водой в глинисто-гипсовой суспензии начинается диспергация глинистых частиц, увеличение их удельной поверхности с возрастанием энергетической поверхностной компоненты, что повышает их адсорбционные свойства и пластичность растворов. Таким образом, на поверхностях глинистых частиц формируются области повышенной реакционной способности:

3.1. В диффузные слои проникают как молекулы гидратируемого гипсового вяжущего (так же поляризуемые за счет наличия в них молекул воды и переходящие в раствор уже в контактной зоне), так и ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} из

раствора. Эти факторы способствуют увеличению концентрации реакционноспособных компонентов в поверхностной зоне глинистых частиц и более интенсивному формированию новообразований по сравнению с растворной частью.

3.2. Добавки и модификаторы, вводимые в глиногипсовое вяжущее, поступают в слои, окружающие глиняную мицеллу, по аналогичному механизму в виде ионов

4. Влияние добавок и модификаторов проявляется в той же мере, что и для классических модификаций гипса, присутствующих в глиногипсовом вяжущем. Степень этого влияния определена и подтверждена экспериментально

5. Эта концепция, в части формирования реопластичных свойств (тиксотропности, удобоукладываемости и эластичности), сроков схватывания и прочностных характеристик, сохраняет свою корректность и для модифицированных сухих строительных (штукатурных) смесей на основе модифицированного глиногипсового вяжущего (ГГСм).

Глинистые минералы являются естественными модификаторами глиногипса. Глинистые минералы не следует рассматривать в качестве «инертного» наполнителя: они оказывают непосредственное влияние на условия дегидратации двуводного сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); на свойства получаемого вяжущего и на механизмы гидратации полуводного гипса, формирования новообразований, схватывания и твердения материала.

Влияние режима сушки на прочностные характеристики образцов глиногипса

Марочную прочность глиногипс набирает в результате твердения в течение двух часов после затворения, дальнейшее нарастание прочности наиболее интенсивно происходит в первые 7 суток после схватывания глиногипса.

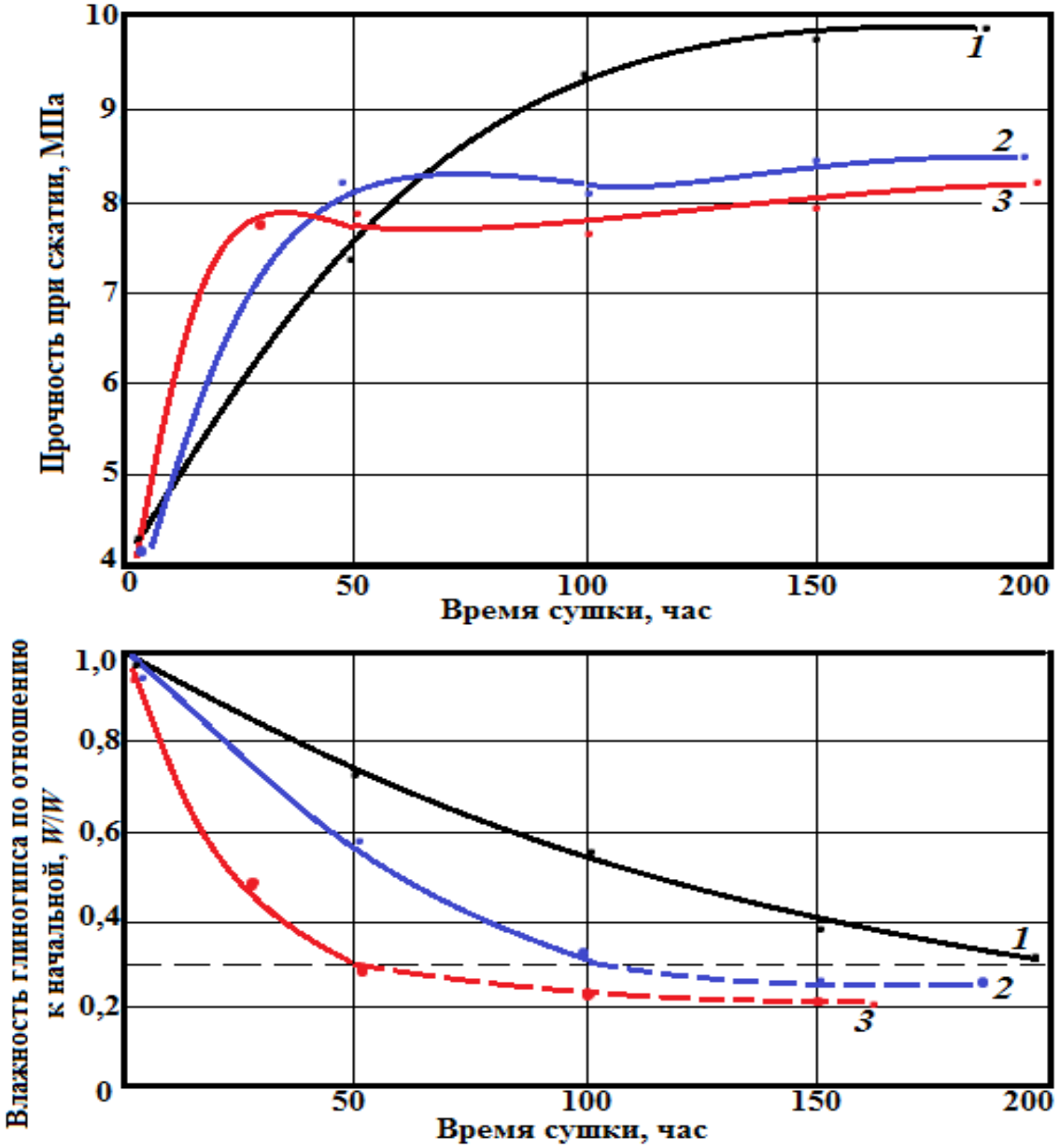


Рисунок 2.24. Изменение прочности образцов на основе глиногипсвого вяжущего в зависимости от продолжительности и скорости сушки, (% влажности в час):
1 – 0,1 (аналог естественной сушки);
2 – 0,2; 3 – 0,4.

Подобная динамика роста прочности вполне характерна для гипсов, и обусловлена их высыханием (мягкой сушкой до равновесной влажности) и широко используется в технологии гипсосодержащих изделий. Согласно общепризнанной концепции, гидратация основной массы гипсового вяжущего и кристаллизация двугидрата закан-

чивается в чистых гипсах практически одновременно (через 20…40 минут после затворения). К этому же времени достигается максимальная прочность системы во влажном состоянии. При этом прочность затвердевшего вяжущего по мере высыхания значительно возрастает, что объясняется уже не дальнейшими процессами гидратации, а удалением воды. Из водного раствора при этом выделяется двугидрат, способствующий упрочнению контактов между кристаллическими сростками [17, 75].

Возрастание прочности модифицированного глиногипсового вяжущего объясняется этими же причинами. При этом наличие глинистого компонента оказывает влияние и на процесс обезвоживания вяжущего.

Учитывая то, что глиногипсовое модифицированное вяжущее предполагается использовать, в первую очередь, как основной компонент глиногипсовых штукатурных смесей и только потом в качестве основы для штучных изделий, в эксперименте исследовалось влияние изменения влажности на прочностные характеристики глиногипса при мягких режимах сушки (рисунок 2.24).

Присутствие глинистых частиц (обладающих пакетным строением и регулируемой влагоемкостью) обеспечивает постепенное снижение влажности в материале без возникновения значительных усадочных напряжений.

ГЛАВА 3 ШТУКАТУРНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛИНОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

3.1 Модифицирование вяжущего для штукатурных растворов

3.1.1 Определение состава модифицированного глиногипсового раствора с суперпластификатором С-3 и исследование его свойств

Глиногипсовое вяжущее полученное в результате термомеханической обработки глиногипсового сырья обладает всеми нужными свойствами, но является необходимым коррекция этих свойств с учетом технологических и нормативных требований, предъявляемым к штукатурным смесям; с учетом особенностей взаимодействия глины и модификаций гипса. изложенных в концепции. Это делает обязательным введение различных добавок механизм воздействия которых на материал является предметом изучения четвертой главы.

Стабилизация свойств глиногипсового вяжущего осуществлялась введением добавки С-3, которую вводили при помоле вяжущего. В экспериментах изучалось влияние содержания добавки-суперпластификатора, на подвижность глинистого теста, сроки схватывания и на прочностные характеристики затвердевшего раствора. Расход пластифицирующей добавки варьировался от 0,4 до 1,2 % от массы глиногипса.

Результаты эксперимента показали, что введение суперпластификатора (таблица 3.1) приводит к уменьшению водопотребности вяжущего, снижает нормальную густоту от 0,56 до 0,41 %.

Таблица 3.1 – Влияние содержания суперпластификатора С-3 на В/Т отношение глиногипсового вяжущего

Минеральная часть, 100 %	Химическая добавка % от массы вяжущего			
	0,4	0,8	1,0	1,2
Водотвердое отношение	0,47	0,43	0,41	0,41

Молекулы пластификатора, сорбируясь на поверхностях глинистых частиц, создают гидрофобизирующие прослойки, что изменяет равновесие состояний на границе «гипсовое вяжущее-глинистые минералы-вода» и снижает количество влаги, проникающее внутрь глинистых частиц. Гидрофобизация поверхности глинистых частиц, возможно, приводит к снижению потенциала ДЭС мицеллы глинистых минералов и увеличению концентрации продуктов гидратации в растворной части твердеющего глиногипсового вяжущего.

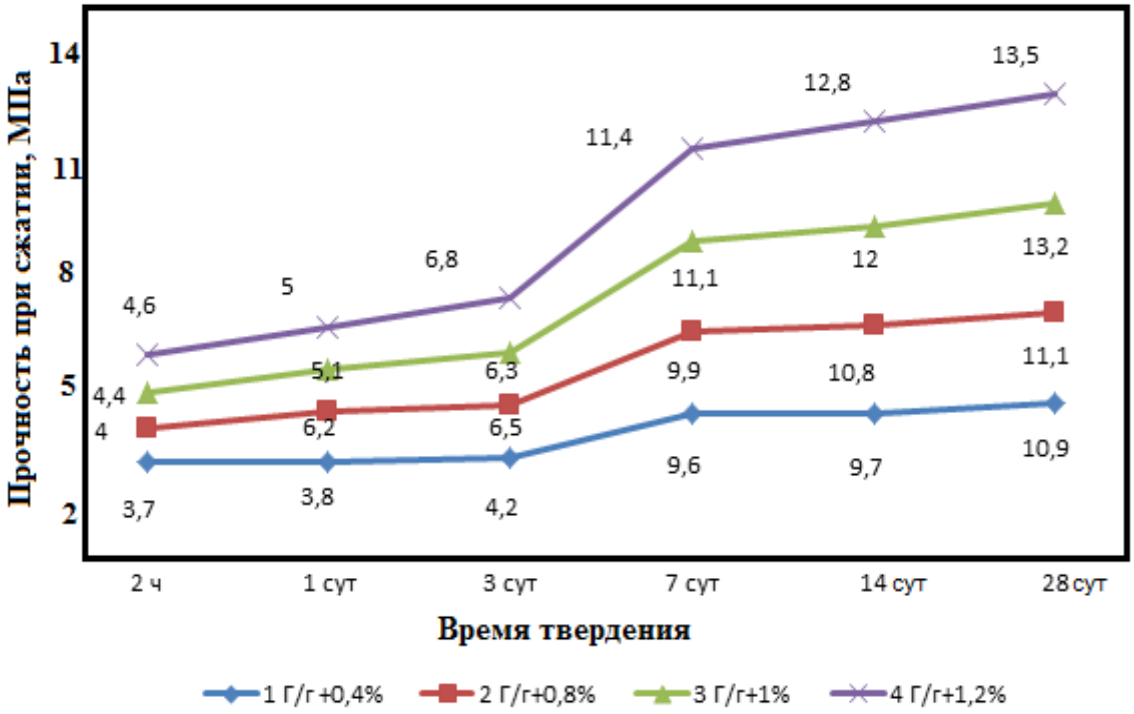


Рисунок 3.1. Изменение прочностных характеристик глиногипсового вяжущего введением суперпластификатора С-3.

Таблица 3.2 – Изменение прочностных характеристик глиногипсового вяжущего введением суперпластификатора С-3

Составы Г/Г с добавкой С-3	В/Т	Сроки схватывания, мин		Прочность на сжатие, кубик 4×4×4 см						Кр 7 сут	Плотность
		нач.	кон.	2 ч	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут		
Г/г 100%	0,53	13,12	18,42	3,6	3,7	3,9	7,5	7,8	8,0	0,4	1318
Г/г +0,4%	0,47	29,43	33,25	3,7	3,8	4,2	7,6	9,7	10,9	0,44	1348
Г/г+0,8%	0,43	29,15	34,00	4,0	5,0	5,8	7,9	10,8	11,1	0,43	1404
Г/г+1%	0,41	32,20	36,40	4,4	5,1	6,3	9,1	12,0	13,2	0,42	1391
Г/г+1,2%	0,41	34,45	38,20	4,6	5,0	6,8	9,4	12,8	13,5	0,44	1415

Снижение водопотребности вяжущего и формирование благоприятных условий для кристаллизации новообразований в растворной части (вне поля действия адсорбционных и электростатических сил мицеллы) приводит к изменению прочностных характеристик затвердевшего глиногипсового камня (рисунок 3.1, таблица 3.2).

Для коррекции сроков схватывания в модифицированное глиногипсовое вяжущее с суперпластификатором С-3 добавляли лимонную кислоту. Добавка лимонной кислоты совместно с добавкой суперпластификатора (таблице 3.3) позволила обеспечить нормативные сроки схватывания штукатурного раствора. Увеличение сроки схватывания повысило технологичность модифицированных глиногипсовых смесей.

Таблица 3.3 – Свойства штукатурных смесей с комплексной модификацией

Составы смесей	В/Т	Сроки схватывания, мин		Прочность, через 7 сут	
		начало	конец	изгиб	сжатие
Г/г +0,4%С-3+0,05%ЛК	0,47	52	57	2,5	5,0
Г/г+0,8% С-3+0,05%ЛК	0,43	71	77	3,7	5,5
Г/г+1% С-3+0,05%ЛК	0,41	73	80	2,6	5,9
Г/г+1,2% С-3+0,05%ЛК	0,41	50	53	3,6	7,8

Примечание: По ГОСТ 31377-2008 показатели качества затвердевших смесей определяли в возрасте 7 суток. С-3 – суперпластификатор С-3. ЛК – лимонная кислота.

По нормативным требованиям, начало схватывания штукатурных растворов должно наступать с момента затворения водой не ранее 45 минут при производстве работ: приготовлении смесей и их нанесении вручную.

3.1.2 Сроки схватывания и кинетика тепловыделения глиногипса и модифицированного глиногипсового вяжущего

Кинетика гидратации глиногипсового вяжущего: без добавок, стабилизированного и модифицированного, помимо нормативных методов, так же определялись по методу оценки тепловыделений. Исследование кинетики гидратации глиногипсового вяжущего по динамике тепловыделений дало возможность установить зависимость между вещественным составом вяжущего, особенностями его гидратации и кинетикой формирования гидратационных структур [11, 12].

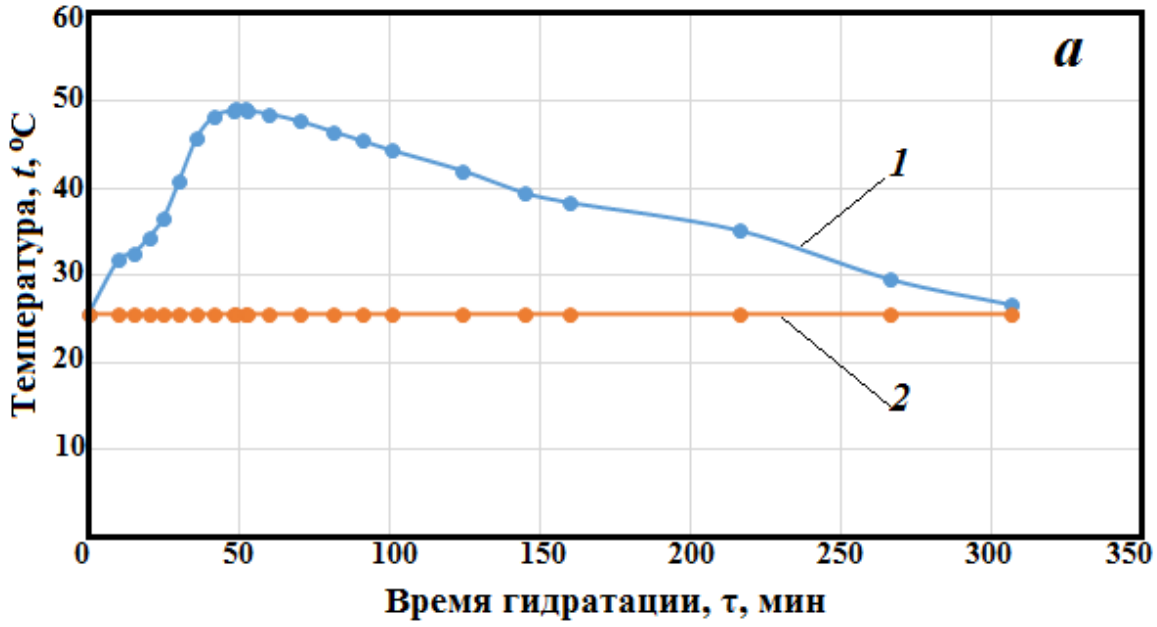
В эксперименте исследовали динамику и кинетику тепловыделений (как функцию повышения температуры изолированного материала) глиногипсового вяжущего без добавок, глиногипса стабилизированного (с добавкой 1% С-3) и для глиногипса модифицированного добавками 1% С-3 и 0,06 % замедлителя схватывания. Результаты испытания глиногипса без добавок (рисунок 3.2а, таблица 3.4), показывают, что максимума температура испытуемого материала достигает на 48 минуте, держится в течение 5 минут и снижается до постоянной температуры опускается постепенно в течение 250 минут. По методике Дьюара

испытание гипса занимает 1 час, но в наших исследованиях фиксировался так же режим остывания.

Исходя из разности температур, определенных по термометрам, и аддитивной теплоемкости смеси, рассчитывают тепловыделения смесей (q, кДж/кг). Результаты расчета представлены в таблице 3.1, а их графическая интерпретация на рисунке 3.3. Дифференциальные кривые (изменения скорости) тепловыделений получали графическим дифференцированием интегральных кривых по времени.

В стабилизированном глиногипсовом вяжущем (при добавке С-3 температура поднимается на 50-й минуте до 54,2 ºС, тоже держится 4 минуты до конца 53-ей минуты (рисунок 3.2б, таблице 3.4). В конце испытаний, на 310-й минуте температура составляла 34 ºС.

Таким образом, добавка суперпластификатора С-3 не оказывает значительного влияния на кинетику гидратации глиногипсового вяжущего. Возрастание максимальной степени гидратации за счет введения добавки С-3 значительно: по тепловыделениям q от 488,8 до 616,3 (принято за максимум – 100 %) кДж/кг.



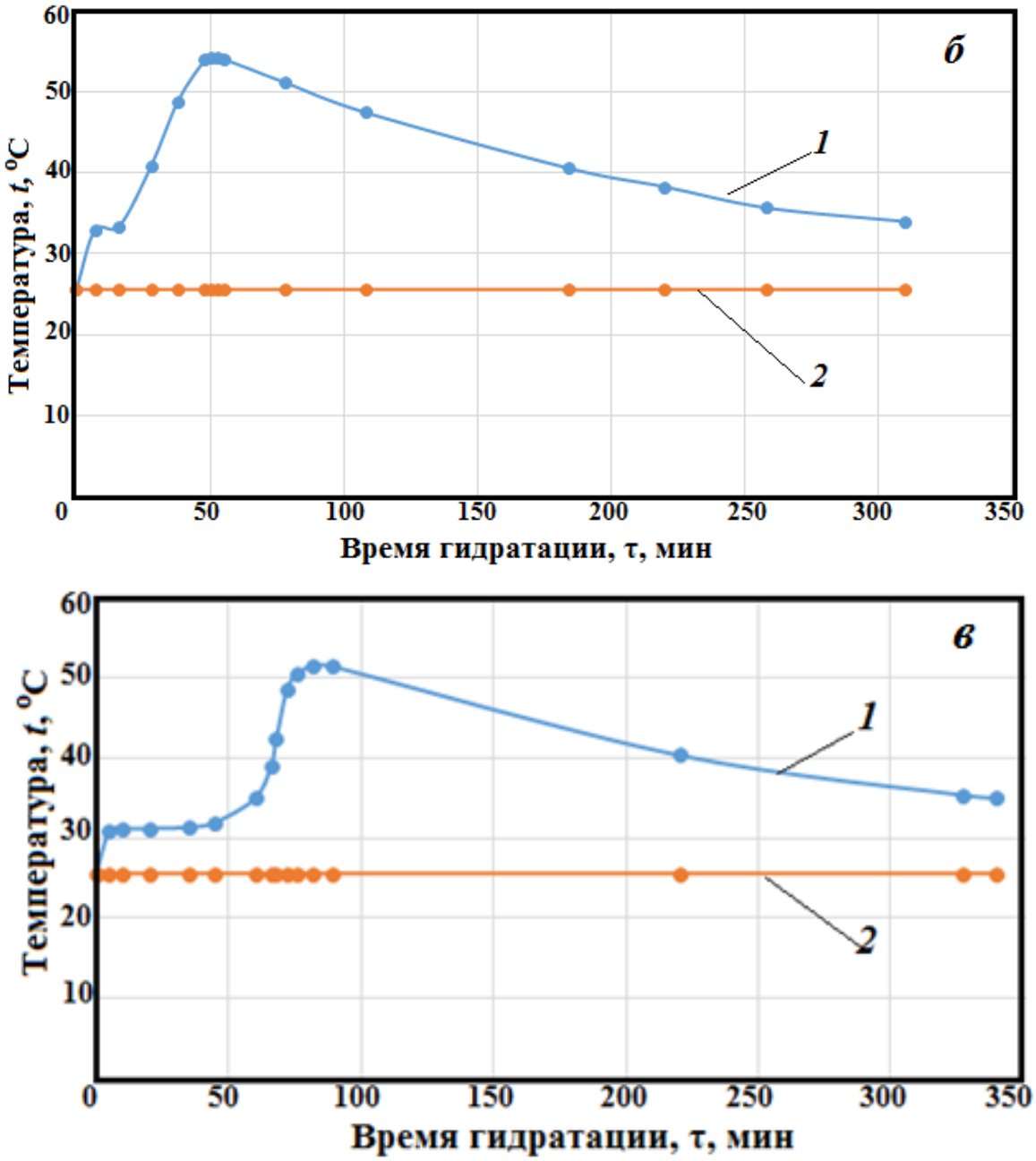


Рисунок 3.2. Динамика изменения температуры в процессе испытаний: а – глиногипсовое вяжущее без добавок; б – глиногипсовое вяжущее с добавкой 1% С-3; в – глиногипсовое вяжущее с добавкой 1% С-3 и 0,06% замедлителя; 1 – температура глиногипсового вяжущего; 2 – температура окружающей среды.

Таблица 3.4 –Температура и тепловыделения глиногипсового вяжущего (температура помещения, t_0 = 25,6 °С)

Время, мин	Глиногипсовое вяжущее								
	Без добавки			С добавкой % С-3			С добавкой 1% С-3 и 0,06% замедлителя		
	Температура, t_x, °С	Тепловыделение, q, кДж/кг	Степень гидратации α, %	Температура, t_x, °С	Тепловыделение, q, кДж/кг	Степень гидратации α, %	Температура, t_x, °С	Тепловыделение, q, кДж/кг	Степень гидратации α, %
0	25,6	0	0	25,6	0	0	25,6	0	0
10	31,9	127,5	21	33,2	170,0	28	31,2	85,0	14
20	34,4	191,2	31	37,9	255,0	41	31,2	106,3	17
30	40,8	318,8	52	44,2	403,8	66	31,3	127,5	21
40	48,0	467,5	76	54,0	595,0	97	31,8	148,8	24
50	49,1	488,8	79	54,2	616,3	100	33,4	170,0	28
60	—	—	—	—	—	—	35,0	191,3	31
70	—	—	—	—	—	—	45,5	425,0	69
80	—	—	—	—	—	—	51,6	552,5	90

При комплексной добавке (суперпластификатора С-3 и замедлителя схватывания) температура гидратации достигает максимальных значений на 82-й минуте и держится 7 минут (рисунок 3.2в, таблица 3.4). Эксперимент закончили при 340-й минуте с температурой 34 ºС. оцениваемая по тепловыделениям максимальная степень гидратации модифицированного глиногипсового вяжущего оказывается несколько меньшей, чем для стабилизированного глиногипсового вяжущего: 552,5 кДж/кг.

Эксперимент показал, что наибольшее тепловыделение имеет место у составов с добавкой С-3, наименьшее у глиногипса без добавок. По скорости тепловыделения, на

ранних стадиях в наибольшей степени проявляет себя глиногипсовое вяжущее с добавкой С-3 (максимальные значения скорости тепловыделения в интервале 12–15 мин). Скорость тепловыделения глиногипсового вяжущего без добавок находится во временном интервале 14–16 мин. Скорость тепловыделения глиногипсового вяжущего с С-3 и замедлителем приходится на временной интервал 73–76 мин.

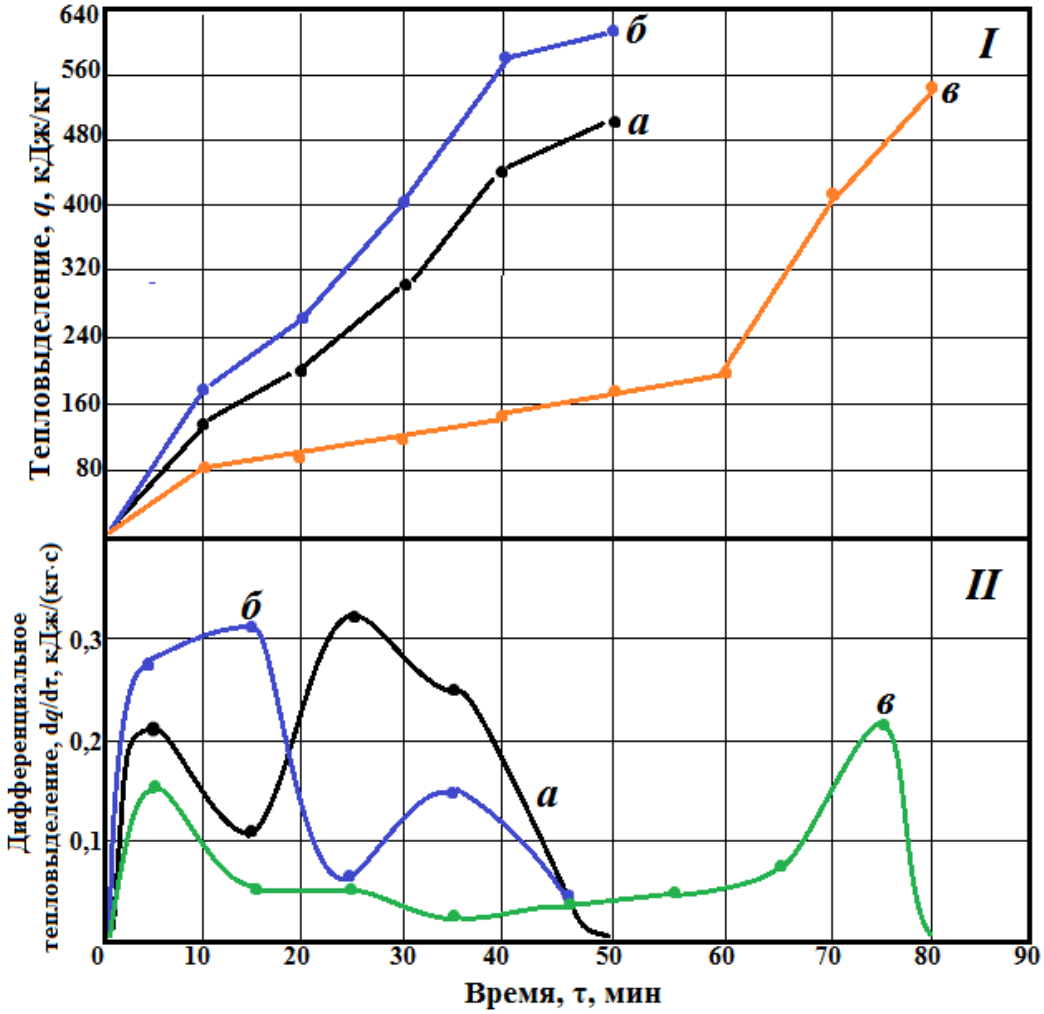


Рисунок 3.3. Тепловыделение глиногипсового вяжущего во времени: а –вяжущее без добавок; б – вяжущее с добавкой 1 % С-3; в – вяжущее с добавкой 1 % С-3 и 0,06 % замедлителя; *I* – интегральные кривые, *II* – дифференциальные кривые.

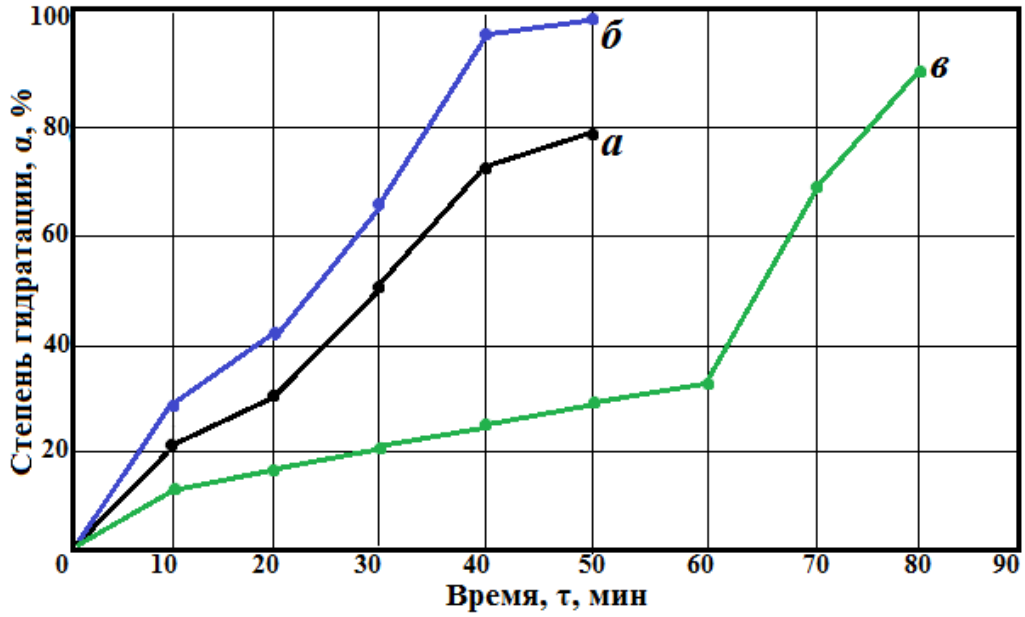


Рисунок 3.4. Степень гидратации глиногипсового вяжущего (ГГВ) во времени: а – вяжущее без добавок; б – вяжущее с добавкой 1% С-3; в – вяжущее с добавкой 1% С-3 и 0,06% замедлителя.

Степень гидратации (α) оценивали как отношение текущего тепловыделения к максимальному ($q_{\text{макс}}$ = 616,6 кДж/кг). Результаты расчета изменения степени гидратации во времени представлены на рисунке 3.4 и в таблице 3.4.

Проведенные исследования показывают, что наибольшее тепловыделение имеет вяжущее на основе глиногипса с добавкой суперпластификатора С3. Применение замедлителя схватывания несколько снижает максимальную степень гидратации и увеличивает сроки этого процесса. При этом степень гидратации вяжущего с добавкой С3 и замедлителя оказывается выше, чему глиногипсового вяжущего без добавок.

При ведении штукатурных работ внутри помещений замедление сроков гидратации позволяет укладывать штукатурные слои более качественно. Пик тепловыделений при гидратации глиногипсового вяжущего с суперпластификатором и замедлителем, который приходится на

начало второго часа твердения, будет способствовать равномерной и качественной сушке штукатурного покрытия. то есть является технологически оправданным.

3.1.3 Выбор наполнителей для штукатурной смеси

С целью получения сухих строительных смесей на основе глиногипсового стабилизированного вяжущего изучались возможности введения вспученного перлитового песка и метакаолина в качестве наполнителей, а также гашеной извести.

Таблица 3.5 – Исследование влияния на прочность высокоактивного метакаолина и гашенной извести на кубиках 4х4х4 см

Составы ГГ-штукатурных смесей	По Суттарду, 180 мм	Сроки схватывания, мин		Прочность в различные сроки твердения изгиб сжатия, МПа							$К_р$ после 7 сут. твердения	Марка по прочности
				2ч	1сут	3сут	7сут	14 сут	21 сут	28 сут		
	В/Т	нач	кон									
1 Состав с добавкой извести и высокоактивного метакаолина												
85%Г/Г+5%$Ca(OH)_2$+1%ВМК	0,6	25	29	3,2	3	7,5	7,4	7,4	7,4	7,5	0,44	М-75
80%Г/Г+10%$Ca(OH)_2$+1%ВМК	0,65	21	24	2,4	2,1	5,8	6,0	6,3	6,4	6,5	0,42	М-50
2 Состав с добавкой портландцемента и высокоактивного метакаолина												
85%Г/Г+5%ПЦ+10%ВМК+1%С3	0,47	37	42	3,4	4,9	11	11,2	11,9	12	12,2	0,5	М-100

Таблица 3.6 – Штукатурные состав на основе модифицированного глиногипсового вяжущего с наполнителем – песком

Составы из глиногипсового вяжущего	По Суттарду, 180 мм	Сроки схватывания, мин		Прочность в различные сроки твердения изгиб сжатия, МПа						
				1сут изг/сж	3сут изг/сж	7сут изг/сж	14 сут изг/сж	28 сут изг/сж	$К_р$	Марка
	В/Т	нач.	кон.							
I Состав с добавкой извести и высокоактивного метакаолина										
70%Г/Г+10%Ц+20%П+1%С-3+10%ВМК*+0,05% л.к	0,42	58	62	4,3	10,5	10	9,8	11	$К_{р\ 7}$ 0,44	М-100
55%Г/Г+15%Ц+30%П+1%С-3+15%ВМК*+0,05% л.к	0,4	46	56	3,5	7,2	8,4	9,6	10	$К_{р\ 28}$ 0,45	М-100
II Состав с добавкой портландцемента и высокоактивного метакаолина										
70%Г/Г+10%Ц+20%П+1%С-3+10%ВМК*+0,1% л.к	0,4	64	73	4,3	10,7	10,4	11,3	12,1	$К_{р\ 28}$ 0,59	М-120
55%Г/Г+15%Ц+30%П+1%С-3+15%ВМК+0,1% л.к	0,35	55	60	4,0	8,8	10,5	10,7	11,3	$К_{р\ 28}$ 0,52	М-100
III Состав с добавкой портландцемента и высокоактивного метакаолина										
75%Г/Г+25%Ц+1%С-3+10%ВМК+0,2% л.к	0,4	41	47	7,1	14,3	15,0	17,8		$К_{р\ 7}$ 0,47	М-170

Высокоактивный метакаолин (ВМК) представляет собой вещество, образующееся при термической обработ-

ке каолина. Химический состав каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. В результате термообработки кристаллическая вода удаляется и образуется аморфный силикат алюминия.

В состав модифицированных глиногипсовых смесей ВМК вводился в количестве 10–15% от массы цемента. Эксперименты подтвердили, что введение ВМК улучшает консистенции растворов, что позволяет производить высококачественные сухие смеси (таблицы 3.5 и 3.6). Замена 8% вяжущего в растворе на метакаолин позволила повысить раннюю прочность бетона на 15%, а конечную на 30%.

Применение ВМК в составах сухих строительных смесей позволяет за счет синергетического действия от введения материала с высокой удельной поверхностью (более 15000 $см^2/г$) и пуццоланической активностью повысить плотность структуры твердеющей композиции и, как следствие, улучшить основные параметры материала.

Повышенное количество микронных и субмикронных фракций в вяжущей матрице ощутимо повышают эффективность действия поверхностно- активных веществ (ПАВ). Что ведет к снижению расхода таких дорогостоящих компонентов как пластификаторы и редисперсионные порошки. ВМК сам по себе как микронаполнитель положительно влияет на адгезию растворов к большинству видов подложек.

Применение ВМК в производстве сухих строительных смесей обеспечивает повышенные физико-механичесие и эксплуатационные свойства материалов при пониженных расходах вяжущего и пластификаторов. При производстве высокоподвижных и самоуплотняющихся а также мелкозернистых самонивелирующихся строительных смесей, ВМК обеспечивает помимо всего прочего, стабилизацию смеси с высоким водосодержанием, исключает водоотделение и сегрегацию. *Кварцевый песок* выполняет функцию мелкого заполнителя или наполнителя.

3.1.4 Исследования влияния вида и соотношения компонентов на свойства штукатурной смеси

Формирование прочной и долговечной структуры искусственного камня в процессе твердения достигается правильно установленным соотношением между его компонентами.

Основная задача добавок, применяемых для всех сухих штукатурных смесей, является улучшение физико-механических свойств при обеспечении условии его долговечности.

Добавка портландцемента М500 вводилась в количестве от 5–10% по массе. Введение в состав сухих глиногипсовых смесей при помоле приводит к повышению прочности при сжатии на 3–15%.

Из приготовленных шести составов выбрали №1 и №4. Для №4 состава чтобы удлинить сроки схватывания до 45 мин., добавили известь пушонку 5% и 10% по массе. Никакого влияния эта добавка не оказала. Но при добавке лимонной кислоты 0,05% по массе начало схватывания увеличилась от 8 до 34 мин., а конец от 11 до 45 мин.

При более 5 % добавки портландцемента в глиногипсовое вяжущее заметного повышения прочности не наблюдалась. При 5 и 10% добавки портландцемента результаты механических показателей были одинаковыми.

Гашенная известь в составах сухих смесей выполняет роль пластифицирующей добавки и замедлителем схватывания гипсового вяжущего. $Ca(OH)_2$ адсорбируется между частицами полугидрата и придает тесту подвижность, и снижает количество воды затворения, необходимое для получения смеси требуемой подвижности. В глиногипсовых вяжущих гашенная известь не оказала никаких замедляющих действий, а наоборот повысилась схватывание.

Таблица 4.7 – Составы штукатурных смесей и их характеристики

Составы смесей	$S_{уд}$ см^2/г	В/Т	Сроки схватывания, мин		$R_{сж}$ 7 сут МПа	$R_{изг}$ 7 сут МПа	Марка по прочности
			нач.	кон.			
100%Г/г +1%С-3	2786	0,53	30	34	8,7	3,67	Г-7
100% Г/г+1%С-3	3377	0,54	23	29	10,0	3,9	Г-7
95%Г/г+5%ПЦ+1% С-3	2441	0,5	10	13	7,97	3,33	Г-7
95%Г/г+5%ПЦ+1% С-3	3262	0,47	8	11	11,4	4,28	Г-10
90%Г/г+10%ПЦ+1 %С-3	2732	0,47	19	22	10,4	4,0	Г-10
90%Г/г+10%ПЦ+1 %С-3	3797	0,42	21	25	10,5	4,0	Г-10

Примечание: Г/г — глиногипс; С-3 — суперпластификатор С-3; ПЦ — портландцемент.

*Лимонная кислота***.** Введение в глиногипсовое вяжущее лимонной кислоты снижает водогипсовое отношение увеличивает требуемую жизнеспособность глиногипсовых штукатурных составов. Лимонная кислота вводилась в количестве 0,04–0,06 сверх 100% общей массы. В результате начало схватывания передвигалось с 56 мин. до 75 мин.; а конец схватывания с 75 до 108 мин. Соответственно интервал схватывания увеличивался с 9 мин. до 33 мин.

Суперпластификатор С-3. Современные сухие смеси не могут эффективно использоваться без суперпластификаторов и без них многие технические свойства не могли бы быть достигнуты. Добавки могут улучшить смешивание сухой строительной смеси с водой, такие как реологические поведения или удобоукладываемость а также свойства твердеющего гипсового вяжущего. Преимуществом

суперпластификатора С-3 улучшает адгезию штукатурки, обладают эластичностью.

Количество вводимого суперпластификатора подбирали из прочностных характеристик и наименьшего водопотребности. В глиногипсовую вяжущую суперпластификатор вводили в количестве 0,40–1,2% сверх 100% от массы глиногипсового вяжущего. По результатам испытаний было подобрано оптимальное количество суперпластификатора С-3 при котором прочность при сжатии составила

3.2 Проектирование состава штукатурных смесей

3.2.1 Оценка комплексного влияния добавок на свойства модифицированного глиногипсового вяжущего

Эксперимент проводился с целью оценки комплексного влияния добавок на свойства модифицированного глиногипсового вяжущего и разработки методики подбора состава этого вяжущего. Условия эксперимента приведены в таблице 3.8. Матрица ротатабельного центрального композиционного униформ-плана для трех факторного эксперимента (n=3) приведена в таблице 3.9. Подобное построение матрицы эксперимента следует из требования одинаковой величины дисперсии всех величин зависимой переменной, входящей в матрицу У. Кроме того, параллельные опыты в центре плана позволяют рассчитать оценку дисперсий ошибок наблюдений.

Таблица 3.8 – Условия проведения эксперимента по оптимизации составов штукатурных смесей на основе глиногипсового вяжущего

Наименование фактора	Математический символ, X_i	Среднее значение фактора, $\overline{X_i}$	Интервал вариирования, ΔX_i	Значение на уровнях	
				-1	+1
Расход пластификатора С-3, %	X_{11}	1,0	0,4	0,6	1,4
Расход портландцемента, %	X_{12}	4,6	1,2	3,4	5,8
Расход лимонной кислоты, %	X_{13}	0,05	0,01	0,04	0,06

Таблица 3.9 – Рототабельный центральный композиционный план для трех факторного эксперимента (n=3)

№	Матрица X			X_{11}^2	X_{12}^2	X_{13}^2	$X_{11}X_{12}$	$X_{11}X_{13}$	$X_{12}X_{13}$
	X_{11}	X_{12}	X_{13}						
1	-1	-1	-1	1	1	1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	1	1	1	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1	1	1	1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	1	1	1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	1	1	1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	1	1	1	-1	-1	+1
8	+1	+1	+1	1	1	1	+1	+1	+1
9	+1,682	0	0	2,828	0	0	0	0	0
10	-1,682	0	0	2,828	0	0	0	0	0
11	0	+1,682	0	0	2,828	0	0	0	0
12	0	-1,682	0	0	2,828	0	0	0	0
13	0	0	+1,682	0	0	2,828	0	0	0
14	0	0	-1,682	0	0	2,828	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0

С учетом данных, полученных из серий эксперимента, проведенных ранее, а так же анализа априорной информации в качестве функций отклика приняты: время

начала схватывания ($У_5$) и время конца схватывания глиногипсового вяжущего ($У_6$) и прочность глиногипсовых образцов при сжатии в возрасте 7 суток ($У_7$). В качестве параметра оптимизации принята прочность при сжатии ($У_7$).

Реализация активного эксперимента позволила получить результаты, математической обработкой которых были получены уравнения регрессии для начала схватывания ($У_5$), конца схватывания ($У_6$) и прочности при сжатии ($У_7$) штукатурной смеси на основе модифицированного глиногипсового вяжущего:

$$У_5 = 22 + 10X_{11} + 5X_{12} + 4X_{13} - 4X_{11}X_{12} - 2X_{12}X_{13} + 3X_{11}^2 - 1X_{12}^2$$

$$У_6 = 34 + 11X_{11} + 6X_{12} + 5X_{13} - 4X_{11}X_{12} - 3X_{11}^2 - 2X_{12}^2$$

$$У_7 = 8{,}1 + 2{,}2X_{11} + 1{,}6X_{12} + 1{,}2X_{13} - 0{,}8X_{12}X_{13} - 1{,}2X_{12}^2$$

Доверительные интервалы составляют, соответственно: $\Delta b_{11} = 0{,}8$; $\Delta b_{12} = 1{,}0$; $\Delta b_{13} = 0{,}4$.

Анализ уравнений показывает, что, на установленной (таблица 3.7) области определения, наибольшее влияние на все контролируемые показатели оказывает расход суперпластификатора С-3 (коэффициент при X_{11} равный 2, 2 в полиноме параметра оптимизации); влияние расходов портландцемента и лимонной кислоты на прочность проявляются в меньшей степени.

Среди парных взаимодействий для сроков схватывания наиболее значимо одновременное влияние расхода С-3 и расхода портландцемента (коэффициент при $X_{11}X_{12}$); для прочности – значимо парное взаимодействие расхода портландцемента и расхода лимонной кислоты (коэффициент при $X_{12}X_{13}$). Геометрическая интерпретация этих уравнений приведена на рисунках 3.5–3.7.

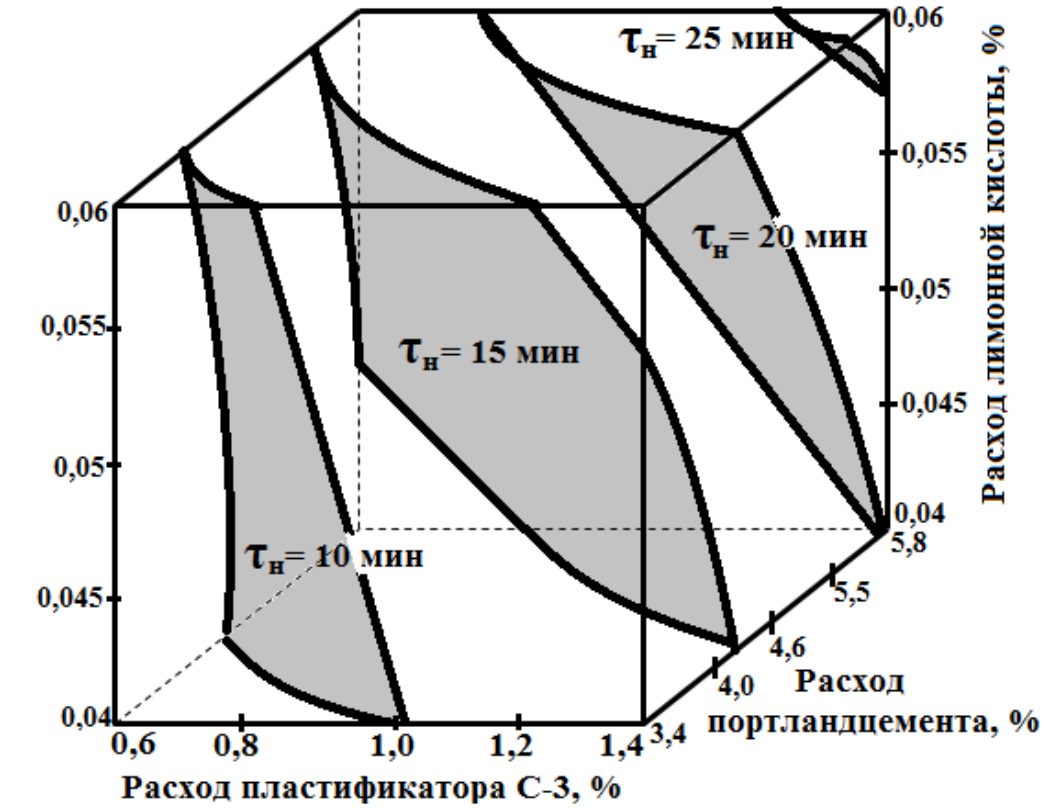


Рисунок 3.5. Время начала схватывания глиногипсового вяжущего ($\tau_н$)

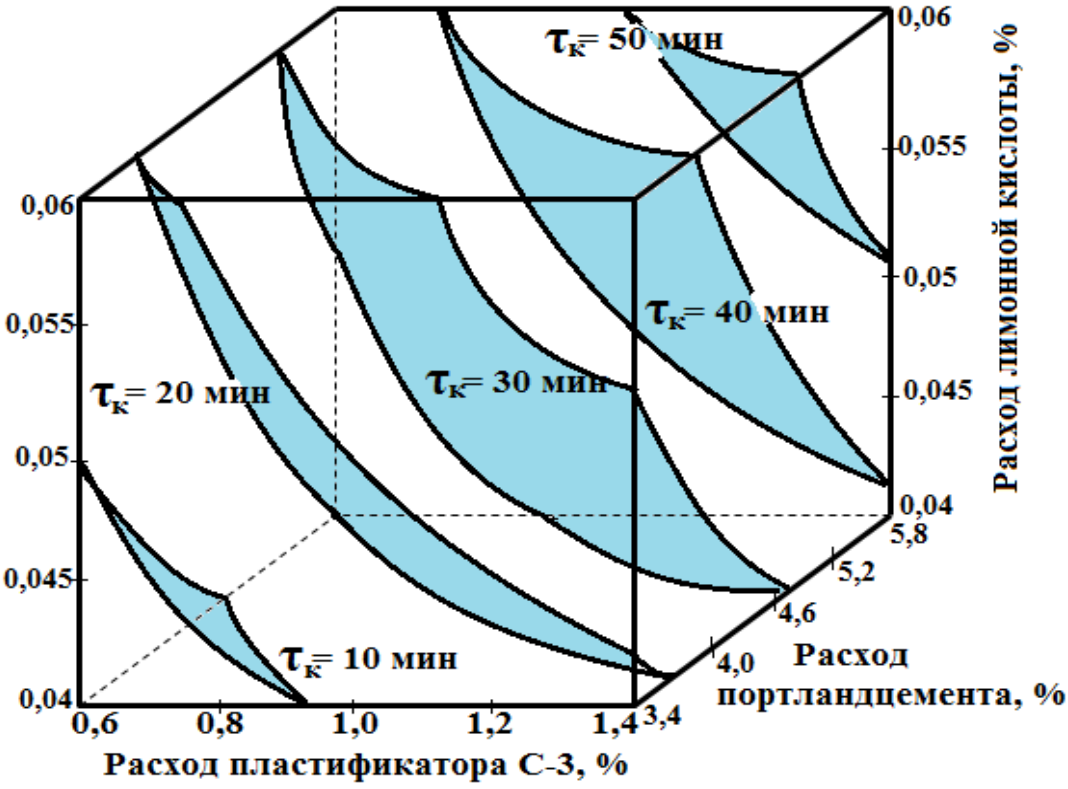


Рисунок 3.6. Время конца схватывания глиногипсового вяжущего ($\tau_к$)

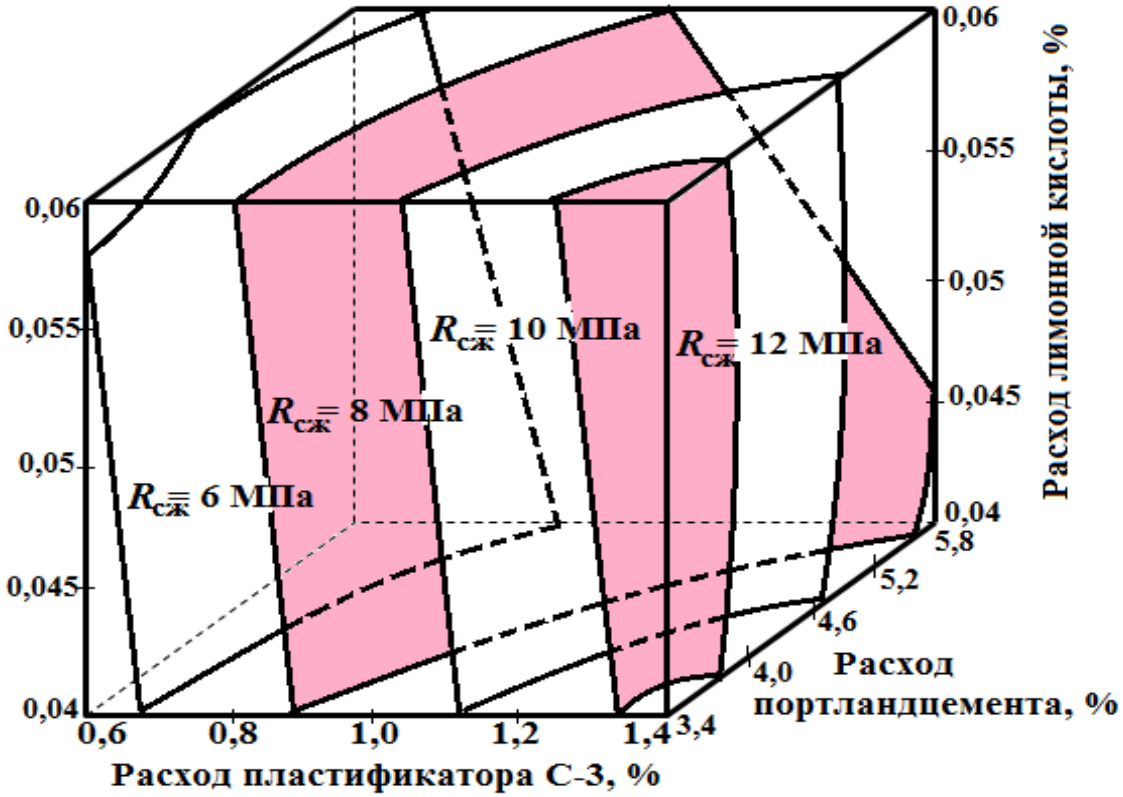


Рисунок 3.7. Прочность при сжатии в возрасте 7 суток ($R_{сж}$).

Аналитическая оптимизация уравнений регрессии осуществлялась по методике, изложенной во второй главе. В основе этой методики, разработанной в НИУ МГСУ, положены два ключевых утверждения:

- модель (представленная уравнением регрессии) адекватна, что подтверждается как выбранным типом плана эксперимента, так и проверкой статистических гипотез при обработке результатов эксперимента;

- само уравнение регрессии является математической функцией нескольких переменных, исследование которой (функции) может осуществляться метолами математического анализа. Нас в первую очередь интересовали локальные экстремумы, позволяющих оптимизировать уравнение регрессии. То есть математическую модель, полученную в результате эксперимента.

1). Определяем оптимум функции $У_3$ по $Х_2$:

$$\partial У_7 / \partial X_{12} = 1,6 - 0,8X_{13} - 2,4X_{12} = 0$$

$$X_{12} = 0,67 - 0,33X_{13}$$

Таким образом оптимальные расходы портландцемента ($Х_{12}$) зависят от расхода лимонной кислоты ($Х_{13}$) и находятся в интервале от 4,8 до 5,8 % в интервале расхода лимонной кислоты от 0,05 до 0,07 % (рисунок 3.5).

2). Решаем уравнения $У_5$ и $У_6$, подстановкой оптимизационной функции $X_{12} = 0,67 - 0,33X_{13}$ и с учетом доверительных интервалов $\Delta b_{11} = 0,8$; $\Delta b_{12} = 1,0$

$$У_4 = 25 + 10X_{11} + 1,7X_{13}$$

$$У_5 = 37 + 8X_{11} + 4X_{13} + 1,2X_{11}X_{13} - 3X_{11}^2$$

$$У_6 = 8,6 + 2,2X_{11} + 0,6X_{13}$$

Оптимизационные уравнения (также как и базовые полиномы) подтверждают, что в используемых в эксперименте интервалах изменения факторов (см. таблицу 3.8) наибольшее влияние на результат оказывает расход суперпластификатора С-3.

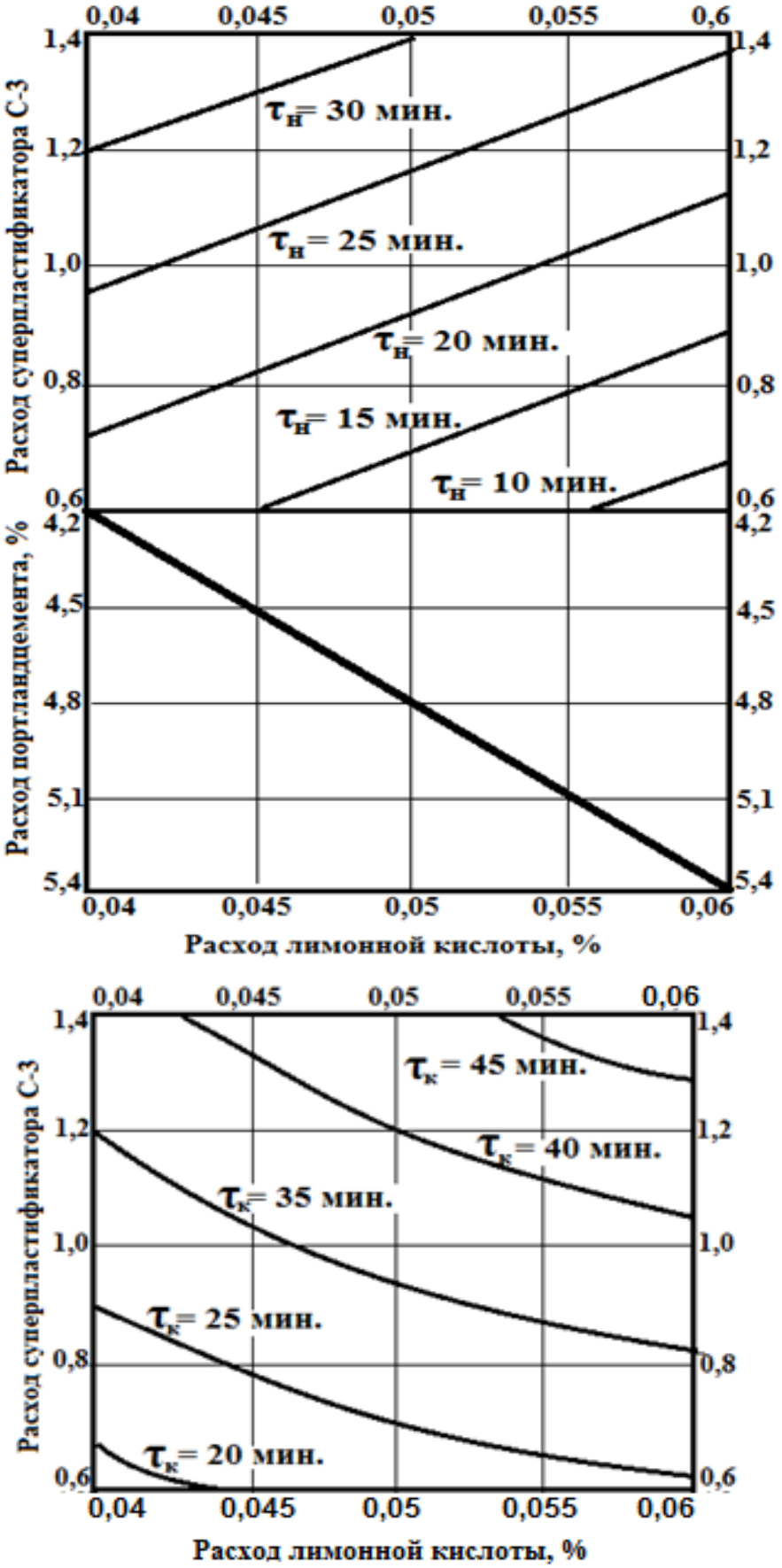


Рисунок 3.9. Зависимость конца схватывания ($\tau_к$, мин.) от расходов лимонной кислоты и супепластификатора.

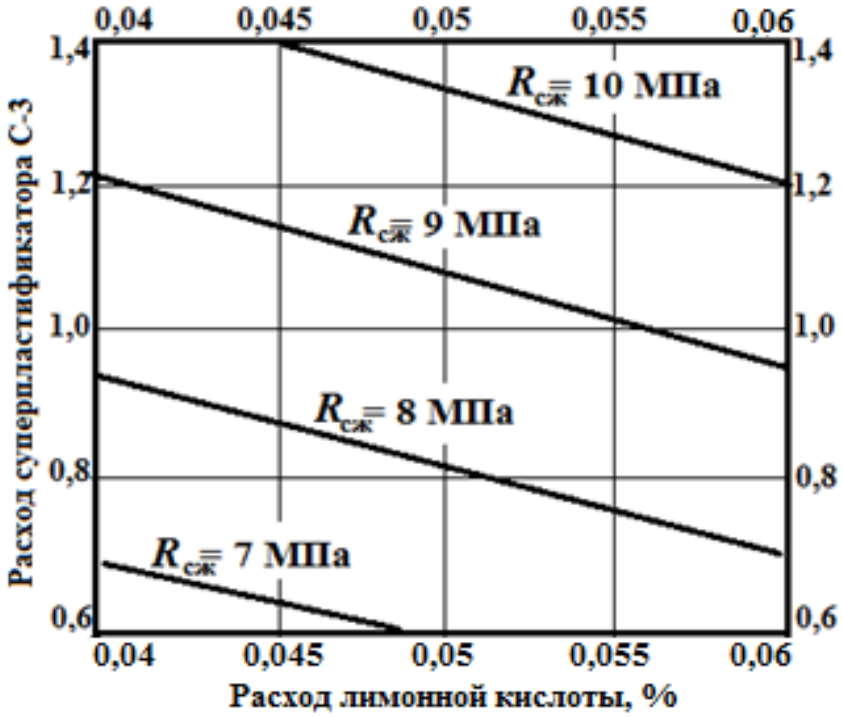


Рисунок 3.10. Зависимость прочности при сжатии образцов модифицированного глиногипсового вяжущего ($R_{сж}$, МПа) от расходов лимонной кислоты и супепластификатора.

Полученные оптимизированные уравнения в их графической интерпретации представлены на рисунках 3.6–3.8 в качестве номограмм, которые можно использовать при оценке расхода добавок для модифицированного глиногипсового вяжущего, а также при прогнозировании свойств (сроков схватывания и прочности при сжатии) этого вяжущего.

3.2.2 Исследования основных характеристик оптимизированного штукатурного состава

Свойства штукатурных составов зависят от свойств используемого стабилизированного глиногипсового вяжущего; от вещественного и химического состава компонентов, вида и качества полимерных добавок (таблица 3.10). влияют так же технологические факторы: тип сме-

сительного оборудования, условия перемешивания, температура.

Таблица 3.10 – Свойства базовых штукатурных составов

Составы смесей	Удельная поверхность $см^2/г$	Сроки схватывания, мин		Марочная прочность МПа		В/Т
		начало	конец	сж.	изг.	
95%Г/г+5%ПЦ+1%С-3+0,05%ЛК	3424	34	45	10,2	4,2	0,47
95%Г/г+5%ПЦ+1%С-3 +0,06%ЛК	3424	55	78	9,6	4,2	0,45
95%Г/г+5%ПЦ+1%С-3+0,06% ЛК	3424	55	78	9,6	4,2	0,47
95%Г/г+5%ПЦ+1%С-3+0,06% ЛК.	3367	50	70	6,2	3,9	0,47

Примечание: Г/г – глиногипс, ПЦ – портландцемент, С-3 – суперпластификатор С-3, ЛК – лимонная кислота, ПП – перлитовый песок, ИП – известь пушонка:

Для удлинения сроков схватывания, добавляли известь пушонку 5 и 10% по массе. Никакого влияния эта добавка не оказала. Но с добавкой лимонной кислоты 0,05% по массе начало схватывания увеличилась от 8 мин до 34 минут, а конец от 11 минут до 45 минут. В соответствии ГОСТ 31377 начало схватывания для ручного нанесения должно составлять не менее 45 минут.

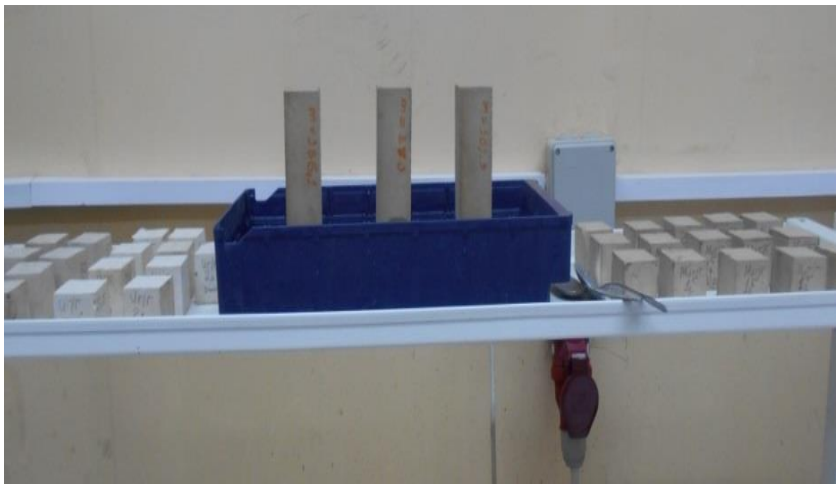
Из исследованных рецептур на основе глиногипсового вяжущего для штукатурных составов подобрана смесь следующего компонентного содержания: 85%Г/г+10%ПС+3%ПП+0,06%ЛК+0,05%МЦ+1%С-3. Обозначения те же; МЦ – метилцеллюлоза.

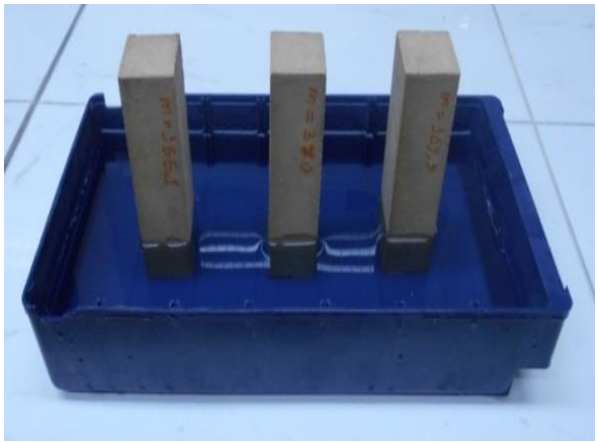
Согласно методикам ГОСТ проведены испытания свойств штукатурного состава и получены следующие ре-

зультаты: прочность на сжатие – 5 МПа; средняя плотность – 1300–1400 кг/м^3; водоудерживающая способность – 97%; подвижность – Пк 3 (8–12 см).

3.2.3 Испытания на высолообразование

Стойкость к высолообразованию является очень важной характеристикой штукатурных систем. Образование высолов как ухудшает декоративный вид покрытие, так и может стать причиной внутренней коррозии штукатурного покрытия (в результате миграции солей в объеме материала).





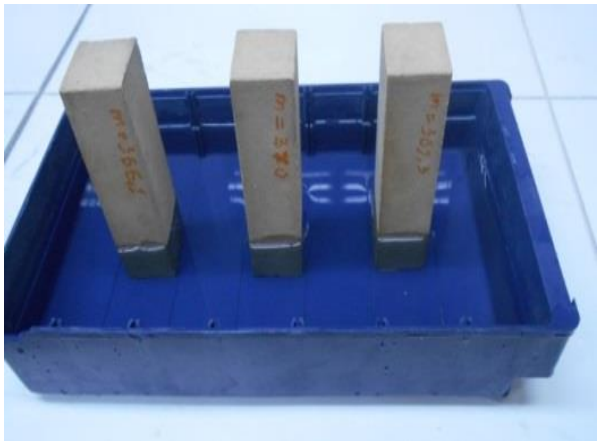


Рисунок 3.11 – Испытания на высолообразование.

Испытания высолообразование за счет капиллярного подсоса, показали высокую стойкость к высолообразованию образцов штукатурных смесей на основе глиногипса

составов приведены на рисунке 3.11. Оценку склонности строительного раствора к высолообразованию определяли по методике Гипроцемента. Наиболее значимым компонентом штукатурных смесей (с точки зрения возможности появления высолов) является гидрат окиси кальция ($Ca(OH)_2$).

Таблица 3.11 – Высолостойкость глиногипсовых вяжущих

№	Состав глиногипсового вяжущего (сухой смеси)	Показатель высолообразования, CaO, мг/л
1	Глиногипсовое вяжущее без добавок	4
2	Глиногипсовое вяжущее с 5% ПЦ	6
3	Сухая смесь состава: 95%Г/г+5%ПЦ+1%С-3+0,06% Л.К	5

В составе глиногипсов известковые компоненты могут попадать вместе с исходным сырьем, или вводиться в составе добавки портландцемента. Способность к высолообразованию оценивалась как для природных, так глиногипсов, так и для стабилизированного глиногипсового вяжущего.

Степень образования высолов рассчитывали, как среднее арифметическое из 2-х наиболее близких значений испытания 3-х образцов-кубиков. Суммарное количество окиси кальция (мг/л), выделившееся за 4 сут испытаний, характеризует степень образования высолов. Испытания по методике, основанной на капиллярном массопереносе в условиях градиента концентраций и по методике Гипроцемента, показали низкую степень высолообразования: практически полное его отсутствие (таблица 3.11).

3.2.4 Испытание на теплопроводность

Результаты экспериментов по теплопроводности штукатурных составов Волма, Кнауф и Старатели по сравнению с глиногипсовым штукатурным составом приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Теплопроводность интерьерных штукатурных составов на

№ п.п	Наименование состава	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	Штукатурное покрытие ВОЛМА	0,229
2	Штукатурное покрытие СТАРАТЕЛИ	0,273
3	Штукатурное покрытие КНАУФ	0,233
4	Штукатурное покрытие на основе глиногипсового вяжущего	0,265

Теплопроводность штукатурного покрытия, в том числе интерьерного, является важной характеристикой изоляционной оболочки, так как и вносит вклад в снижение теплопотерь. А с другой обеспечивает эффект «теплой стены». Повышающий комфортность в помещении. Испытания показали, что интерьерное штукатурное покрытие на основе глиногипса вполне соответствует по этому показателю штукатурным покрытиям других производителей.

3.3 Технология сухих строительных смесей

3.3.1 Требования к сухим строительным смесям

Опыты, проведенные с образцами такого состава, показали, что полученный продукт отвечает требованиям СТБ EN 13279-1-2010 (таблица 3.13). Все образцы были

измельчены в лабораторной шаровой мельнице и подвергнуты дегидратации в рыхлом состоянии, в сушильном шкафу при перемешивании через каждые 20–30 минут. Предварительными опытами определена оптимальная температура дегидратации, до стадии образования максимального количества полугидрата в пределах 240–250 ºС в материале.

Таблица 3.13 – Требования к сухим гипсовым смесям (СТБ EN 13279-1-2010)

Гипсовая сухая смесь	Содержание гипсового вяжущего, %	Начало твердения гипсовой сухой смеси, мин		Предел прочности на растяжение при изгибе, Н/мм^2	Прочность при сжатии, Н/мм^2	Поверхностная твердость, Н/мм^2
		для штукатурок ручной укладки	для штукатурок машинной укладки			
B1	>50	>20**	>50	≥ 1,0	≥ 2,0	–
B2	<50					
B3	*					
B4	≥50					
B5	<50					
B6	*					
B7	≥50			≥2,0	≥2,0	≥2,0

*В соответствии с 3.3-3.6 СТБ (Гипсовая сухая штукатурная смесь для штукатурных работ, содержащая не менее 50 % сульфата кальция).

** Для некоторых штукатурок ручной укладки допускается значение менее 20 мин, в этом случае начало твердения указывает изготовитель.

При оценке прочности сцепления разрушение возникает в основании или в гипсовой штукатурке. При возникновении разрушения между гипсовой штукатуркой и основанием значение должно быть не менее 0,1 Н/мм^2.

3.3.2 Технология сухих строительных смесей на основе модифицированного глиногипсового вяжущего

Для получения модифицированного глиногипсового вяжущего (ГГВМ) для производства штукатурных растворов на основе Ходжакульского месторождения могут быть использованы породы с содержанием 50–60 % гипса и выше.

На свойства сухих гипсовых штукатурных смесей влияют заполнители и наполнители. Больше всего в качестве заполнителей для гипсовой смеси употребляются кварцевый и известняковый песок с дисперсностью 0,8–1,0 мм. Применение заполнителей и наполнителей в составах растворных смесей позволяет:

- улучшить их удобообрабатываемость;
- повысить водоудерживающую способность;
- снизить расход вяжущих веществ и стоимость смесей.

В сухих гипсовых штукатурных смесях применяют следующие заполнители и наполнители: пески кварцевые ГОСТ 2138, остаток на сите № 05 не менее 10 % по массе; используется в составах штукатурных смесей и в составах выравнивающихся смесей для устройства полов;

Химические добавки должны отвечать требованиям ГОСТ 24211. К ним относятся следующие добавки: на основе простых эфиров целлюлозы (метилцеллюлоза марки МЦ-100 (Россия)); этилоксиэтил-целлюлоза ЭОЭЦ (Швеция); карбоксимелцеллюлозы, (КМЦ), (Россия).

Для сухих смесей на основе гипсового вяжущего замедлителем схватывания могут быть лимонная кислота, цитрат натрия, полифосфаты, белковые гидролизаты, желатины – КМЦ (натриевая соль карбоксилметилцеллюлозы), клеи животного происхождения, смесь лигносульфанатов.

Разработка рецептуры сухих гипсовых штукатурных смесей в современном строительстве — это сложный и длительный процесс, которое требует участие квалифицированного специалиста и обязательного наличия современной лаборатории для исследования и испытании образцов сухих штукатурных гипсовых смесей. Разработка рецептур проводилась на базе НИУ МГСУ на кафедре Строительных материалов и материаловедения [8, 21].

Технология сухих строительных смесей на основе глиногипсового вяжущего (рис. 3.12) состоит из технологических переделов подготовки глиногипса (которая включает дробление породы, термообработку материала и его помол, рассев и промежуточное хранение); дозирование глиногипсового вяжущего модифицирующих добавок; совместный помол всех компонентов; упаковку штукатурной смеси и хранение упакованных мешков.

Важнейшим фактором, влияющим на качество глиногипса как вяжущего является метод обжига сырья. Процессе обжига глиногипс теряет воду в зависимости от температуры. Наибольшее количество воды теряется при температуре от 100–160 ºС, причем большая часть ее уходит уже при 100 ºС – 7,45%. Дальнейшее повышение температуры до 160 ºС влечет за собой потерю воды 11,14% это примерно 3,69%. Выше 160 и до 400 ºС глиногипс вновь теряет воду, но количество ее не значительно и примерно 0,42%. От 400 до 600 ºС потеря вновь увеличивается и достигает 2,28%. Потеря до 160 ºС происходит за счет потери воды самим гипсом, в интервале же от 400 до 600 ºС – за счет гидратной воды каолина.

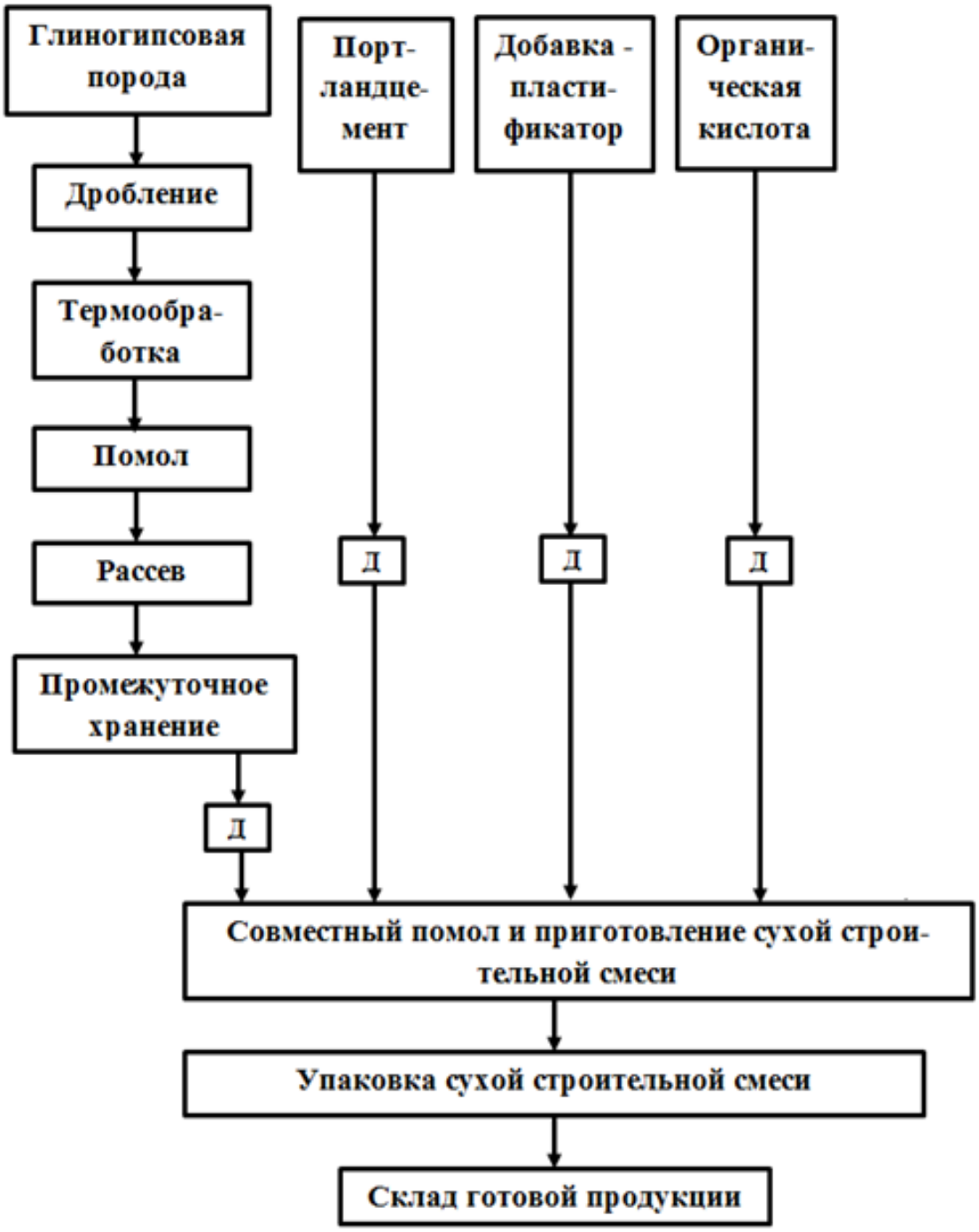


Рисунок 3.12. Технологическая схема: Д – дозирование.

Режим обжига влияет на сроки схватывания глиногипса. Обжиг при температуре 250 ºС дает с сроками схватывания: начало 9–12 мин, конец 20–25 мин. Путем изменения режима обжига глиногипса, можно получить вяжущее с различными механическими свойствами и с различными сроками начала и конца схватывания.

3.4 Системы внутренней отделки

3.4.1 Оценка прочности сцепления глиногипсовых штукатурных смесей с бетонным основанием

Одним из показателей высокой эксплуатации прочности и стойкости штукатурных растворов является прочное сцепление этих растворов с поверхностями, на которые эти растворы наносятся. По ГОСТ 31377 прочность сцепления гипсового штукатурного покрытия должна испытываться по бетонной и каменной поверхности. Значения прочности сцепления (на отрыв) должны быть не менее 0,2–0,3МПа.

В связи с этим была изучена прочность глиногипсового штукатурного раствора на сцепление с бетонным, кирпичным и гипсокартонным основаниями. Исследования проводили для штукатурной смеси с модифицирующими добавками и без добавок – на чистом глиногипсовом вяжущем.

Существует множество различных способов взаимодействия между физическими телами. Одним из них является адгезия поверхности, т.е. устойчивости отслаиванию. Адгезия от лат *adhaesio* – прилипание, притяжение, сцепление. При проведении испытаний в качестве основания используется плита бетонная с размерами 100×100×20 мм по ГОСТ 31356. На основание устанавливали трафарет с толщиной 50±5мм и наносили раствор. Изготовленные образцы до проведения испытания хранили в течении 7 суток при температуре (20±2) ºС.

Прочность сцепления глиногипсового вяжущего без добавок составила 0,35 МПа, прочность сцепления штукатурногй смеси на основе модифицированного глиногипсового вяжущего – 0,51 МПа.

3.4.2 Оценка адгезии штукатурной смеси к твердому основанию

Задача формулируется следующим образом: определить безопасную толщину штукатурного раствора на вертикальной поверхности, при которой штукатурная смесь с известными реологическими характеристиками и адгезионной способность сохраняет плотное сцепление с основанием без сползания или стекания. Реализация поставленной задачи производится эмпирически на основе математической модели построенной исходя из условия равновесия фрагмента смеси на вертикальной поверхности: «равновесие выбранного элемента штукатурного раствора нанесенного на вертикальную поверхность сохраняется, если вес этого фрагмента не превышает сил его сцепления с основанием, которые определяются и реологическими характеристиками штукатурного раствора и состояние поверхности основания, а так же ее вещественным составом..

Свойство глиногипсового штукатурного раствора, определяемое как «стекание» является характеристикой ползучести глиногипсовых растворных смесей. Эта характеристика физически моделируется путем нанесения на поверхность основания цилиндрического слоя раствора штукатурной смеси с помощью металлического цилиндра заданной высоты.

Численным показателем наличия или отсутствия «стекания» служит величина перемещения нижнего торца цилиндрического слоя, приготовленного из штукатурной глиногипсовой смеси. Если смещение цилиндрического слоя на вертикальной поверхности за 10 секунд не превышает 0,3 толщины этого слоя, то штукатурную смесь можно рассматривать как стабильной по данному показателю, то есть не стекающую с вертикальной поверхности.

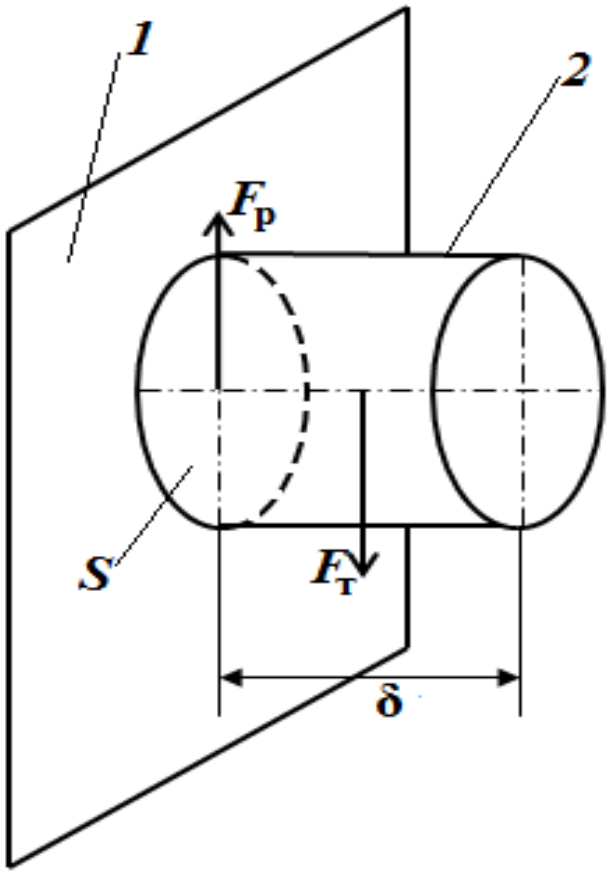


Рисунок 3.13. Силы, действующие на находящийся на вертикальной поверхности слой штукатурной растворной смеси: 1 – оштукатриваемая поверхность; 2 – фрагмент слоя штукатурной смеси; *S* – площадь контакта поверхности и штукатурной смеси; $F_р$ – сила трения (адгезии смеси к поверхности); $F_т$ – сила тяжести.

Равновесие сил, действующих на фрагмент штукатурной глиногипсовой смеси, нанесенной на вертикальную плоскость, представлено на рисунке 3.13. Факт отсутствия скольжения глиногипсовой смеси означает равенство взаимного воздействия на фрагмент двух сил: силы тяжести ($F_т$) и силы сцепления с основанием ($F_р$). Работа силы тяжести направлена на сдвиг фрагмента и (при больших толщинах) попытку его вращения относительно

поверхности контакта, и это силе препятствует сила сцепления с основанием.

В расчетной схеме сила тяжести прикладывается к центру масс цилиндрического фрагмента (на оси симметрии цилиндрического фрагмента и на расстоянии 0,5δ от плоскости основания). Величина силы тяжести пропорциональна плотности глиногипсовой смеси (ρ) и объему фрагмента, то есть произведению площади основания (*S*) на толщину наносимого слоя (δ). Сила сцепления с основанием является функцией площади контакт с основанием, предельное напряжение сдвига глиногипсового штукатурного раствора ($\tau_{сд}$) и коэффициента скольжения при сдвиге (*k*). В математической форме условие равновесия может бить представлено следующими зависимостями:

$$k\tau_{сд}S \geq \rho\delta S \text{ или } k\tau_{сд} \geq \rho\delta \qquad (3.1)$$

Для растворных смесей на основе минеральных вяжущих является так же важным учет тиксотропных свойств растворных смесей. После нанесение смеси на основание, она находится в состоянии покоя и в ее структуре начинают формироваться дополнительные механические связи, способствующие увеличению ее внутренней связности, соответственно возрастают и показатели прочности адгезионного контакта, и предельное напряжение сдвига глиногипсового штукатурного раствора. При наложении механических нагрузок эти связи разрушаются и повышается подвижность смеси, то есть ее склонность к сползанию. Это необходимо учитывать при оценке реологических характеристики и их влияние на стабильность положения смеси на поверхности.

Таким образом, исходя из условия равновесия (3.1), целью эксперимента должно быть вещественное определение значений предельного напряжение сдвига глиногипсового штукатурного раствора данной средней плотности и подвижности, при устанавливаемых в процессе экспе-

римента толщине слоя и его адгезии к основанию. Выполнение условия (3.1) может рассматриваться как подтверждение того, штукатурная смесь обладает достаточной адгезией, и не будет стекать (сползать) после нанесения на вертикальную поверхность.

Рисунок 3.14. Оценка стекания штукатурной смеси с основания.

Тиксотропные свойства глиногипсовой штукатурной смеси оценивались по нарастанию предельных напряжений сдвига и по изменению состояния смеси нанесенную на вертикальную поверхность. Смеси использовались с водотвердым отношением от 0,46 до 0,52, соответствующем установленному интервалу подвижности. Первоначальная структура глиногипсовых штукатурных смесей максимально разрушалась в процессе приготовления этих смесей в лабораторной мешалке. В первые секунды испытаний фиксировалось начальное значение предельного напряжения сдвига, которое принималось в качестве базового (как характеристика мгновенной тиксотропии).

Таблица 3.14 – Результаты экспериментов по определению «стекания» штукатурных растворных смесей при толщине слоя δ = 20 мм

Водотвердое отношение, В/Т	Плотность ρ, г/см^3	Предельные напряжения сдвига, Па		Сдвиг нижнего торца Δ за 10 сек, мм
		$\tau_{сд}$ 1, с	$\tau_{сд}$ 10, с	
0,46	1,51	461	480	0*
0,48	1,42	412	422	5*
0,50	1,40	382	402	6*
0,52	1,40	343	382	11

Δ*, соответствуют условию отсутствия стекания

В процессе испытаний изменялась величина водотвердого отношения в интервале допустимой подвижности штукатурного глиногипсового раствора 8–12 см. Расчётная толщина штукатурного слоя была принята равной 20 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.14. Сдвиг нижнего торца нанесенного на основание штукатурного фрагмента фиксировался в течение 10 секунд.

Для значений сдвига нижнего торца фрагмента глиногипсовой смеси (Δ*), которые соответствуют условию отсутствия стекания, в формуле (1) коэффициент *k*, можно принять равным единице, тогда: $\tau_{сд} \geq \rho\delta$. То есть предельное напряжение сдвига (реологическая характеристика штукатурной смеси) не должна быть меньше гравитационных характеристик этой смеси (то есть плотности и толщины штукатурного слоя). Это косвенного подтверждает целесообразность использования облегченных смесей, содержащих высокопористые компоненты.

С целью выбора оптимальных параметров технологии нанесения штукатурных смесей проводились испытания по определению влияния технологических факторов на тиксотропию этих смесей (рисунок 3.15). В том числе, ис-

следовалось во времени влияние водотвердого отношения на реологическое поведение штукатурного состава на основе глиногипсового вяжущего.

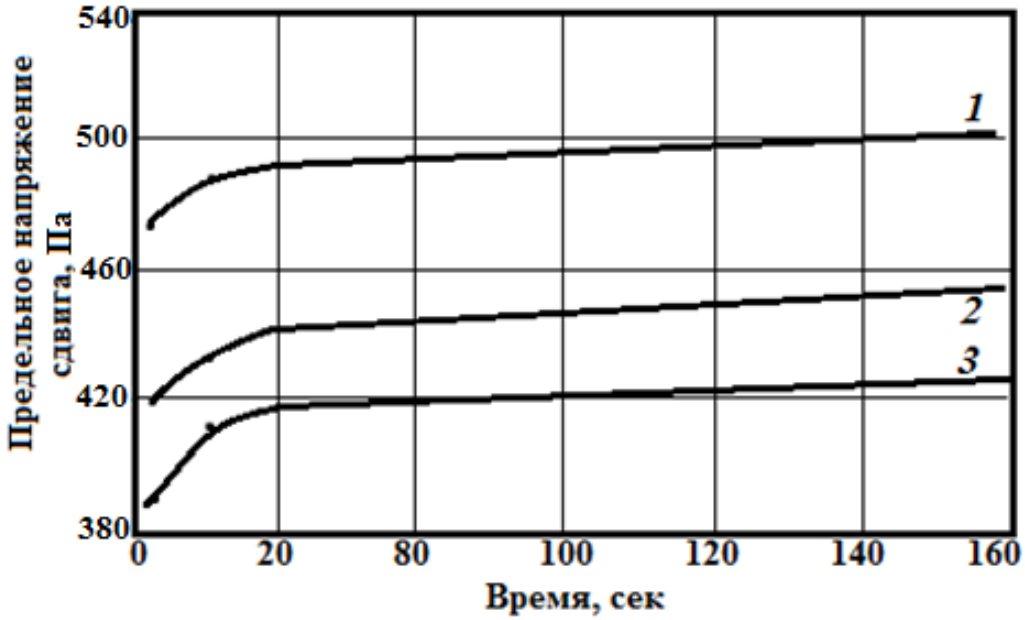


Рисунок 3.15. Влияние водотвердого отношения на реологические свойства: 1 – В/Т = 0,52; 2 – В/Т= 0,48; 3 – В/Т= 0,46.

Исследования. результаты которых представлены в таблице 3.14 и на рисунке 3.15 показали, что штукатурные растворы можно считать пригодными для нанесения, если их «сползание» в процессе эксперимента не превышает 3% для любого типа основания: бетонной поверхности, кирпичному и гипсокартонному. Помимо реологических свойств самих штукатурных смесей, стабильная адгезия зависит от плотности поверхности основания, его неровности, впитывающей способности, влажности, степени загрязнения. Не менее важно то, чтобы характеристики затвердевшего штукатурного раствора (прочность на сжатие, а также при растяжении и изгибе, паропроницаемость и пр.) соответствовали нормативным требованиям.

С учетом фактора сползания штукатурной смеси с вертикальной поверхности основания (вертикальной стен-

ки) и с учетом реологических характеристик (оцениваемых по предельному напряжению сдвига) установлены верхний и нижний интервалы водоцементного отношения. Эти результаты были использованы при разработке рекомендаций по применению сухих штукатурных смесей на основе глиногипсового модифицированного вяжущего в интерьерной отделке помещений, в том числе и в помещениях с повышенной влажностью.

Динамических фактор, который возникает при изучении во времени свойств нанесенных штукатурных растворов на глиногипсовых вяжущих необходимо учитывать при оценке изменения их реологических свойств. В нанесенной штукатурной смеси одновременно идут процессы стабилизации тискотропных связей, упрочнения структуры и гидратации вяжущего, что затрудняет оценку реологических характеристик. В экспериментах так же установлено, что рост напряжений сдвига, обусловленный тиксотропным структурообразованием не влияет на процесс стекания растворной смеси с вертикальной поверхности.

Исследованиями установлено, что водотвердое отношение в рассматриваемых в эксперименте интервалах значительно влияет на адгезионные характеристики и тиксотропные свойства штукатурных растворных смесей на основе глиногипсового вяжущего. Соответственно, управление изменением реологических характеристик раствора осуществляют коррекцией водотвердого отношения в пределах допустимых нормативами значений, а именно в интервале водотвердого отношения 0,48–0,50.

3.4.3 Реопластические характеристики штукатурных смесей

Выдвинутое в гипотезе предположение о влиянии содержания глины в глиногипсе на пластичность и удобоукладываемость при нанесении глиногипсовых штукатур-

ных составов было исследовано по изменению их реопластических характеристик.

Для оценки изменения реопластических характеристик (оцениваемых по предельному напряжению сдвига) использовались штукатурные смеси на основе модельных составов с различным содержанием глины. Содержание глины изменялось от 40 до 80%. Водотвердое отношение принималось в оптимальном диапазоне 0,48–0,50.

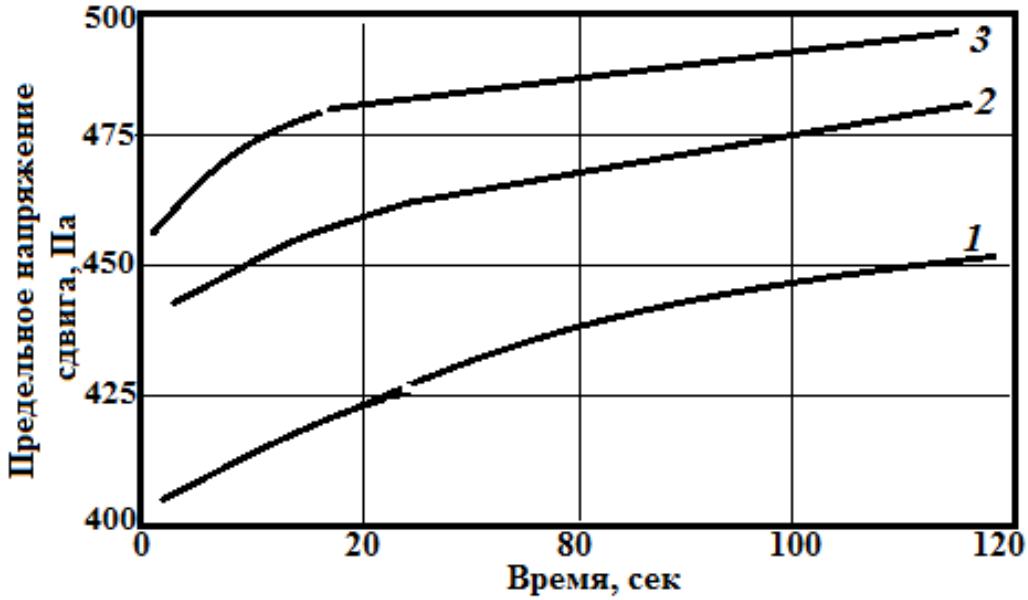


Рисунок 3.16. Изменение реологических свойств глиногипсовых штукатурных смесей в зависимости от содержания глины: 1 – 80%; 2 – 60%; 3 – 40%.

Результаты эксперимента показали, что в при В/Ц 0,48–0,50 при изменении содержании глины в штукатурной смеси от 80 до 60% происходит значительное увеличение предельного напряжения сдвига, то есть снижение пластичности штукатурной смеси при ее укладке. Если взять на основу 20-ю секунду – то предельное напряжение сдвига возрастает от 420 до 460 Па. При дальнейшем уменьшении содержании глины до 40% снижение пластичности выражено в меньшей степени: в том же временном интервале предельное напряжение сдвига увели-

чивается до 480 Па. Проведенные исследования подтверждают, выдвинутые в рабочей гипотезе предположение о влияние содержания глины на реопластичные свойства глиногипсовых штукатурок.

3.4.4 Системы штукатурной отделки по твердому основанию

При разработке технологии штукатурных работ с использованием сухих строительных смесей на основе глиногипсового стабилизированного вяжущего использовались материалы ГУП «НИИМосстрой» «ТР 122-01. Технические рекомендации по технологии штукатурных работ внутри зданий», утвержденные Комплекс архитектуры, строительства, развития и реконструкции г. Москвы от 2001-09-16. Сметные нормы (табл. 3.15) разработаны на основании индивидуальных элементных сметных норм с применением комплексных систем и материалов КНАУФ (ИЭСН-2013. Том 1), разработанных ОАО «Оргтехстрой» г. Краснодар. Штукатурное покрытие может наноситься на основание любого типа; при внутренней отделке чаще всего используют гипсокартонные листы (рисунок 3.17).

Все материалы, используемые в штукатурных работах, должны соответствовать требованиям ГОСТ 28013-98 «Растворы строительные. Общие технические условия». Регламент выполнения работ должен соответствовать СП 71.13330.2017 «Изоляционные и отделочные покрытия. Актуализированная редакция СНиП 3.04.01-87».

Подвижность штукатурного раствора должна соответствовать глубине погружения эталонного конуса для базовых слоев из глиногипсовой штукатурной смеси – 7–12 см и для финишного слоя (накрывки) – 9–12 см.

Штукатурные работы выполняются в следующей последовательности. После подготовки поверхности осу-

ществляют ее провешивание, устанавливают маркеры и наносят обрызг. Наносят слой грунта, который запечатывает все мелкие поры основания и способствует лучшей адгезии штукатурного покрытия. Наносят слой глиногипсовой штукатурной смеси с разравниванием и последующей выверкой слоя правилом. Осуществляют затирку (заглаживание) штукатурного покрытия; отделку откосов и заглушин; разделку рустов и их отделку. При необходимости сразу по влажному нанося второй слой глиногипсовой штукатурной смеси и выполняют те же операции, что и по первому слою.

Рисунок 3.17. Оштукатуренный элемент (основание – гипсокартон).

Накрывочный слой штукатурки наносится после схватывания глиногипсовых штукатурных слоев. Рекомендуются гипсосодержащие штукатурные составы типа Ротбанд, Гольбанд, для машинного нанесения – МП 75, или их аналоги. Затирку следует начинать после того, как накрывочный слой подсохнет. Затирку и заглаживание

грунта и накрывочного слоя выполняют вручную терками или механизированно-затирочными машинами. Толщина слоя: 1–3 мм; расход: 1–3 кг/ м^2; высыхание: около 7 суток.

Таблица 3.15 – Сметные нормы. Штукатурные работы по бетону с отделкой под окраску и обои Единица измерения: 100 м^2 оштукатуриваемой поверхности

№	Наименование элементов затрат	Единица измерения	Комплексная норма	
			Нормы по 03-01-01-02	С применением ШГГВМ
1	Затраты труда рабочих	чел.-ч	63,85–73,94	60–70
1.1	Средний разряд сложности работ		3,19–4,0	3,19–4,0
2	Машины и механизмы		1,18	1,18
2.2	Электрический миксер мощн. 800 Вт	маш.-ч	1,18	1,18
3	Материалы			
3.1	Грунтовка	кг	35	35
3.2	Штукатурка гипсовая универсальная	кг	1298	540–580
3.3	Штукатурка на основе ГГВМ	кг	–	420–440
3.4	Профиль маячковый	м	115	115

Показатели для штукатурных систем с применением ГГВМ установлены на основе на основе хронометражных наблюдений за производственными процессами. Элементные сметные нормы на строительные работы предназначены для определения потребности в ресурсах и могут служить источником для детальных, максимально точных расчетов стоимости строительства.

3.4.5 Штукатурные системы с утеплением

В качестве внутренней теплоизоляции стен в штукатурной системе с утеплением системе применяются рулонные изделия на основе несшитого пенополиэтилена (НПЭ) «Тепофол (ТУ 2244-003-74621700-2011 с изм. 1), в качестве противопожарных рассечек используют негорючие минераловатные плиты средней плотностью 120–150 кг/м^3, имеющие допуск на применение в теплоизоляционных системах. Теплоизоляционные плиты крепят к несущему слою стены клеем и дополнительно дюбель-гвоздями.

Работы по разработке интерьерной штукатурной системы проводились в соответствии с хоз.договором между НИУ МГСУ и ООО ТЕПОФОЛ х/д Р.559-17 от 15.09.2017 г. «Исследование физико-механических характеристик вспененного полиэтилена «Тепофол» в системах наружной и интерьерной изоляции».

Изделия (рулоны, маты) на основе НПЭ (фольгированного и не фольгированного) имеют следующие номинальные размеры: длину 1000–6000 мм; ширину 1200 мм и толщину 10–50 мм. Изделия выпускают с пазами по периметру изделия, что делает возможность сварку отдельных элементов горячим воздухом. Применение НПЭ-изделий сложной формы повышает удобство монтажа и улучшает эксплуатационные свойства системы по сравнению с применением плит простого прямоугольного сечения.

Система представляет собой многослойную конструкцию с несущим основанием (из керамического кирпича, бетонных блоков или монолитного железобетона); теплоизоляцией из рулонного пенополиэтилена; штукатурной стеклосетки; двумя защитными слоями толщиной 10–20 мм из глиногипсовой штукатурной смеси; и декоративным слоем толщиной до 1-2 мм из гипсосодержащей финишной (накрывочной) штукатурной смеси (рисунок 3.16).

При защитно-декоративном слое из штукатурки необходимо, чтобы: штукатурка была армирована щелочестойкой стеклосеткой (размер ячейки не менее 3,5х3,5 мм); общая толщина ее составляла не более 4,0–6,0 мм. Толщина слоя теплоизоляции – 30–50 мм. Прочность сцепления слоев штукатурного покрытия с теплоизоляцией 0,5–0,7 МПа.

Для обеспечения противопожарной защиты необходимо выполнение следующих требований:

– по периметру оконных и дверных проемов необходимо выполнять окантовки из негорючих минераловатных плит, шириной не менее 150 мм.

– при наличии пустот (воздушных зазоров) толщиной 2 мм и более между строительным основанием и НПЭ-утеплителем; сквозные зазоры между рассечками (окантовками) из негорючих минераловатных плит и строительным основанием, а также в стыках смежных плит рассечек (окантовок) друг с другом не допускаются;

– при обустройстве вводов газовых труб и электропроводки вокруг ввода необходимо устраивать обрамление из негорючих минераловатных плит шириной не менее 150 мм.

Перед монтажом системы поверхность, на которую будет осуществляться монтаж, должна быть тщательно подготовлена. Бетонную пыль, грязь удаляют с основания, при необходимости промывают водой под высоким давлением и высушивают.

Теплоизоляционные НПЭ-изделия устанавливают вплотную друг к другу с перехлестом в пазах (замковое соединение), фиксируются дюбель-гвоздями и сваривают-ся горячим воздухом с применением строительного фена. В результате сваривания двух листов при температуре 110–120 °С из теплоизоляционного материала рулонного формата формируется бесшовная изоляционная оболочка из пенополиэтилена, которая одновременно выполняет функции тепло- паро- гидроизоляции и шумозащиты.

Таким образом, формируется бесшовная изоляционная оболочка по глади стен. Щелочестойкая монтажная стеклосетка закрепляется поверх теплоизоляции дополнительными дюбель-гвоздями с широкой шляпкой.

При приклеивании противопожарных рассечек из минеральной ваты необходимо предварительно на всю приклеиваемую сторону минераловатной плиты нанести тонким слоем клеевую смесь, вдавливая в поверхность. Изоляционные плиты приклеивают не позднее 10-и минут после нанесения клея. Установку плит в проектное положение осуществляют с прижатием к поверхности несущей части стены и выравниванием относительно друг друга. Попадание клея между стыками плит недопустимо.

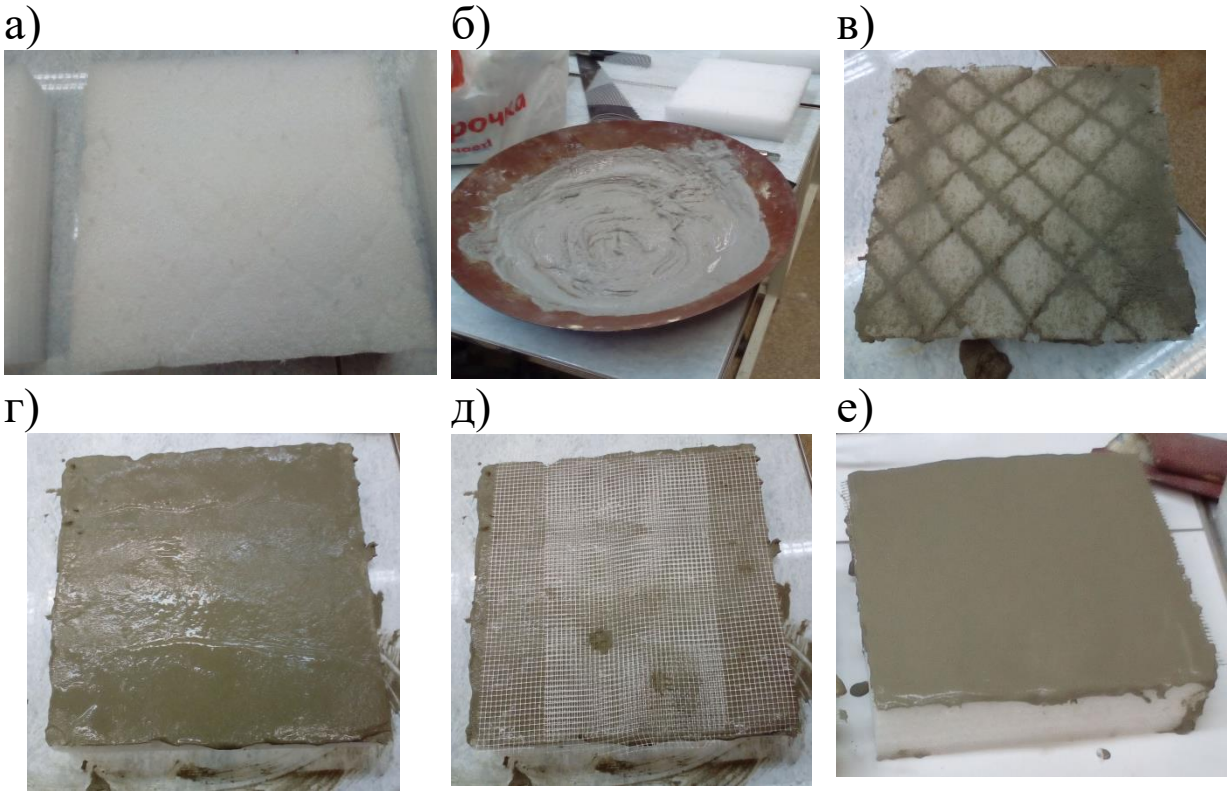


Рисунок 3.18. Последовательность выполнения штукатурного покрытия: а - нанесение механической насечки; б – приготовление штукатурного раствора; в – нанесение базового шуткатурного слоя; г – нанесение 1го основного штукатрного слоя; д – укладка стеклосетки; е – нанесение финишного штукатурного слоя.

Штукатурное покрытие наносится на поверхность рулонного пенолиэтилена предварительно механически обработанную. Порядок выполнения работ был следующий (рисунок 3.18). На поверхность образца НПЭ наносилась насечка механическим путем. Приготавливался штукатурный раствор и далее на образец наносились базовый и основной слои штукатурного покрытия. В сырую штукатурную поверхность втапливалась монтажная сетка и наносится финишный слой штукатурного покрытия.

3.5 Методология оценки экономической эффективности

3.5.1 Оценка технико-экономической эффективности штукатурных смесей

Современное производство сухих строительных смесей на этапе новых экономических развитии является эффективным материалом по сравнению с традиционным гипсовыми и цементно-песчаными смесями.

Сухая глиногипсовая модифицированная штукатурная смесь, получаемая с модифицирующими добавками, по сравнению с традиционными имеет следующие отличия:

- использование местного глиногипсового сырья (месторождения которого распространены как в РФ, так и в Средней Азии) и получение стабилизированного глиногипсового вяжущего на его основе позволяет расширить сырьевую базу для изготовления сухих строительных смесей интерьерной отделки;

- вяжущие на основе местного сырья, изготавливаемые на местных производствах поддерживаются дополнительной экономической мотивацией, связанной со снижением логистических расходов;

В результате улучшения технологических свойств растворов (повышение водоудерживающей способности и подвижности, снижение расслаиваемой, снижение плотности) уменьшается трудоемкость нанесения штукатурных покрытии, и повышается производительность труда на 20–25%, а также уменьшается расход сухих смесей на 1 м^2 штукатурных покрытии в среднем на 15–20%.

На стадии транспортировки сухих смесей из конкретного местрождения позволяет снизить транспортные расходы на 50% за счет перевозки самой близкой области, обеспечение стабильных поставок.

Таблица 3.16 – Сравнительный анализ сухого глиногипсового штукатурного состава с сухими гипсовыми смесями Российского производства

Штукатурные составы	По Суттарду, 180 мм	Удельная поверхность, см^2/г	Сроки схватывания, мин		Прочность при твердении, сут							Марка
	В/Т		нач.	кон.	2ч изг/сж	1сут изг/сж	3сут изг/сж	7сут изг/сж	14 сут изг/сж	21 сут изг/сж	28 сут изг/сж	
Волма (слой)	0,85	7026	154	175	0,9	1,1	1,3	1,8	1,5	1,7	1,7	М-25
					2,6	2,3	2,2	3,7	3,3	3,3	3,3	
Старатели	0,78	5254	272	360			0,9	0,4	0,7	0,7	0,8	М - 10
						0,6	1,2	1,2	1,4	1,6	1,6	
Кнауф (Ротбанд)	0,86	5316	156	220	-	0,8	0,8	1,6	1,6	1,7	2,1	Г-25
					0,7	1,3	1,3	3,3	3,0	3,7	4,0	
Штукатурный смесь ШГГВМ*	0,42	4757	61	102	0,6	1,6	2,6	3,0	3,8	4,7	4,7	М-100
					1,8	3,0	7,0	7,5	8	12	12,5	

(состав: 95%Г/г+5%Ц+1%С-3+0,06% л.к.).

Строительные смеси на стройплощадку поставляется автотранспортом. В процессе транспортировки под воз-

действием физико-химических, механических и климатических факторов снижаются основные свойства смесей, это отрицательно сказывается на удобоукладываемости раствора. Снижение подвижности, как правило, компенсируют введением воды. А это повышает водотвердое отношение смеси и снижается прочностные показатели. Сухие строительные глиногипсовые смеси должны быть лишены таких недостатков. Что обусловливается их заводской готовностью, а также сокращение потерь в результате порционного приготовления.

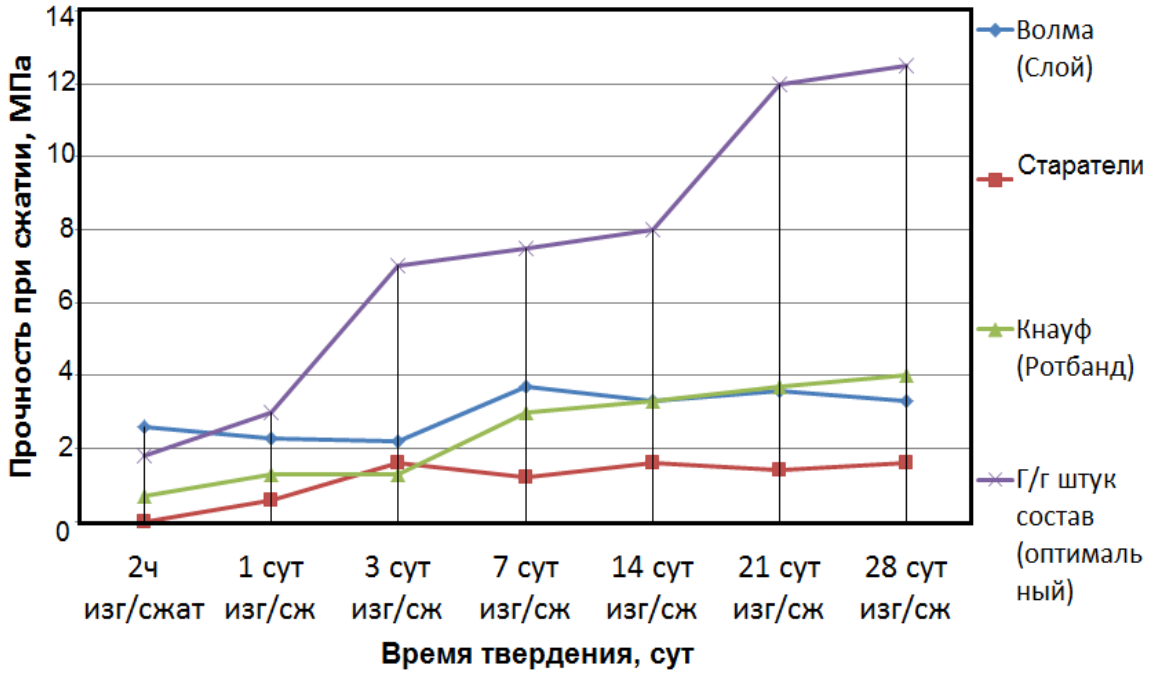


Рисунок 3.19. Динамика роста прочности штукатурных смесей во времени.

Правильные и научно обоснованные составы глиногипсовых штукатурных смесей обеспечивают их технологичность нанесения (в плане тиксотропных свойств, удобоукладываемости и эластичности при нанесении, сроков схватывания), соответствующее качество строительно-монтажных работ и финишные свойства покрытия. Этими характеристиками и обеспечивается экономическая эффективность применения сухих глиногипсовых строительных смесей.

3.5.2 Оценка эффективности системных решений

Экономический эффект (но 1 м^2 покрытия) от применения в штукатурных системах в качестве базовой штукатурки на основе модифицированного глиногипсового вяжущего (ГГВМ) формируется (в своей основе) за счет снижения цены на материал. Учитываются следующие факторы:

- расход на 1 м^2 штукатурки базового слоя, цена этой штукатурки (на основе гипсового вяжущего соответственно $Ц_Г$ и $Р_Г$, на основе ГГВМ – $Ц_{ГГ}$ и $Р_{ГГ}$);

- расход стеклосетки на 1 м^2 и ее цена ($Ц_С$ и $Р_С$ остаются постоянной величиной);

- расход на 1 м^2 финишной штукатурки, цена этой штукатурки ($Ц_Ф$ и $Р_Ф$ остаются постоянной величиной)

Экономический эффект можно определить по следующим зависимостям:

$$Э_1 = Ц_2 - Ц_1 = (Ц_Г \times Р_Г + Ц_Ф \times Р_Ф + Ц_С \times Р_С) - (Ц_{ГГ} \times Р_{ГГ} + Ц_Ф \times Р_Ф + Ц_С \times Р_С)$$

$$Э_1 = Ц_Г \times Р_Г - Ц_{ГГ} \times Р_{ГГ}$$

$$Э_1 = 12,0 \times 540 - 8,0 \times 510 = 6480 - 4080 = 2400\,руб/100\,м^2$$

Экономический эффект в результате применения глиногипсовой штукатурки в системах интерьерного утепления учитывает можно оценить по сокращению расхода энергии в процессе эксплуатации объекта.

В системных решениях принята изоляция на основе несшитого пенополиэтилена (НПЭ). Этот материал имеет низкую парапроницаемость и низкую теплопроводность (0,039 Вт/(м·К)), что делает целесообразным его применение в системах интерьерной изоляции. Изоляционный слой толщиной 5 см (рис. 4.4) дает приращение термического сопротивления ΔR = 0,05/0,038 = 1,32 м^2·°С/Вт и приращение индекса звукоизоляции ΔR_W= 12 дБ.

Рисунок 3.20. Зависимость теплопотерь через 1 м^2 ограждающей конструкции от приведенного сопротивления теплопередаче в условиях г. Москвы.

Так как, изоляция на основе внесенного полиэтилена формирует бесшовную изоляционную оболочку [27], то коэффициент, учитывающий потери тепла через элементы неоднородности, может быть принят равным 1.

Термическому сопротивлению дополнительной изоляции ΔR = 1,32 м^2·°С/Вт соответствует значение теплопотерь порядка 80–100 кВт·ч/(м^2·год), а стене без дополнительного утепления от 400 кВт·ч/(м^2·год) и выше (см. рис. 4.19) [35]. Соответственно, $\Delta E_{эк}$ принимаем равным 300 кВт·ч/(м^2·год) или в денежном эквиваленте 300×30 = 9000 сум/(м^2·год) без учета инфляции и подорожания энергоносителей.

Экономический эффект от применения изоляционной системы по сравнению с простым штукатурным покрытием учитывает цену материалов системы без утепления и с утеплением, расход материалов, а также эффект от экономии топлива в единицу времени ($\Delta E_{эк}$) и время эксплуатации (T, год):

$$Э_2 = Ц_2 - Ц_3 + \Delta E_{эк} \times T$$
$$Ц_3 = Ц_{ГГ} \times Р_{ГГ3} + Ц_Ф Р_Ф + Ц_С \times Р_С + Ц_{НПЭ} \times Р_{НПЭ}$$
$$Ц_2 - Ц_3 = Ц_{ГГ} \times Р_{ГГ} - Ц_{ГГ} \times Р_{ГГ3} - Ц_{НПЭ} \times Р_{НПЭ}$$

Где $Р_{ГГ3}$ – расход штукатурки базового слоя (на основе ГГВМ) в системе утепления (определен экспериментально и составляет 8–10 кг/м^2); $Ц_{НПЭ}$, $Р_{НПЭ}$ – цена (сум/м^3) и расход (м^3/м^2) несшитого пенополиэтилена.

В данном случае является целесообразным определение временного интервала, после которого эффект становится положительным ($Э_2 \geq 0$):

$$0 = Ц_2 - Ц_3 + \Delta E_{эк} \times T$$
$$T = \frac{Ц_3 - Ц_2}{E_{эк}} = \frac{200}{90} = 2{,}2 года$$

Таким образом, срок окупаемости затрат на применение внутренней изоляции со штукатурным покрытием на основе ГГВМ составят 2,2 года. Далее эффект от применения изоляционной системы будет составлять от 900 сум/м^2.

В расчетах экономических эффектов не учтены факторы охраны окружающей среды. Во-первых, применение глиногипсового вяжущего позволяет экономить природный гипс и способствует сохранению ландшафтов. Во-вторых, применением систем изоляции способствует экономии топлива, то есть способствует сохранению энергоносителей и снижает нагрузку на окружающую среду продуктами сжигания этого топлива. Звукоизолирующий эффект снижает уровень шума в помещениях, что так же целесообразно учитывать как фактор комфортности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально подтверждена рабочая гипотеза о том, что получение глиногипсового вяжущего и разработка рациональных составов сухих штукатурных строительных смесей на его основе представляется возможным в результате комплексного воздействия на глиногипс различных параметров термообработки, а также видов модифицирующих добавок.

На основе методов математического планирования эксперимента, обработки и оптимизации его результатов исследованы технологические параметры изготовления глиногипсового вяжущего, осуществлена оптимизация параметров его термообработки. Оптимальная температура термообработки для получения вяжущего воздушного твердения составляет 200–250 ^{o}C (в зависимости от содержания глинистой фракции); продолжительность 2–2,5 часа, а удельная поверхность размолотого глиногипсового вяжущего должна находиться в интервале 2400–2500 см^2/г.

В результате экспериментов и оптимизации рецептур смесей на основе глиногипсового вяжущего для штукатурных составов подобрана смесь следующего компонентного содержания: глиногипсовое вяжущее – 85%; портландцемент – 5–1%; метилцеллюлоза 0,05%; лимонная кислота 0,06%; суперпластификатор С-3 – 1%.

На основе модифицированного глиногипсового вяжущего получена штукатурная строительная смесь, обладающая следующими свойствами: водоудерживающей способностью – 97%; подвижностью – Пк3 (8–12 см).); начало схватывания 50–55 мин., конец схватывания 70–78 мин.; пластическую прочность 420–480 Па; прочность на сжатие 5–10 МПа, предел прочности при изгибе от 2,5 до

4,5 МПа, адгезия к основанию не менее 0,5 МПа, коэффициент размягчения 0,4–0,6; среднюю плотностью – 1300–1400 кг/м^3. Сухая штукатурная смесь опробована в натурных условиях при интерьерной отделке помещений.

Прогнозируемый экономический эффект от применения систем оштукатуривания по твердому основанию за счет замены дорогостоящих гипсовых штукатурок на штукатурку на основе модифицированного глиногипсового вяжущего составляет 2400 сум/м^2. Расчетным путем определено, что срок окупаемости затрат на утепление при применении штукатурок на основе модифицированного глиногипсового вяжущего составит 2,2 года.

Список использованной литературы

1. Закон Республики Узбекистан «О рациональном использовании энергии» от 25 апреля 1997 года (Национальная база данных законодательства, 15.07.2020 г., № 03/20/628/1068).

2. Абылова А.Ж., Туремуратов Ш.Н., Хамраев С.С. Влияние минеральных микронаполнителей на гидратацию, кристализацию и образованию структур в системе $CaSO_4$ $0.5H_2O$-H_2O // Узбекский химический журнал. 2014. - №3. С. 26-29.

3. Абылова А.Ж., Туремуратов Ш.Н., Туремуратов А.Ш. Влияние минеральных наполнителей на физико-механические свойства гипсовых вяжущих веществ// Вестник КК ОАН РУз. - № 4 2017. – С. 41-48.

4. Алтыкис М.Г., Морева И.В., Халиуллин М.И., Рахимов Р.З. Сухие растворные смеси для высококачественной отделки зданий и сооружений // Известия вузов. Строительство. 2002. - № 4. С. 60−63.

5. Асаматдинов М.О., Аристов Д.И., Румянцев Г.Б. Гипсовый мергель как сырье для получения вяжущих веществ // Бюллетень науки и практики: научный журнал. 2015. - №1. С. 21-29.

6. Атакузиев Т.А., Талипов Н., Жекишева С.Ж. и др. Процесс дегидратации фосфогипса и получение (β-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$). // Наука и новые технологии. Бишкек. – 1996. - № 2. – С. 57-60.

7. Атакузиев Т.А., Талипов Н., Алломов М.К., Ахмедов К.М. Влияние добавок на сроки схватывания вяжущих, полученных из фосфогипса. // Узбекистон минерал хом-аёларни кайта ишлаш Республика илмий-амалий анжумани. – Тошкент. – 2003. С. 143-144.

8. Баженов Ю.М., Коровяков В.Ф., Денисов Г.А. Технология сухих строительных смесей. М.: Изд. АСВ, 2011. – 112 с.

9. Баранов И.М. Композиционные гипсополимерные материалы // Строительные материалы. 2008. – Август. – С. 25−26.

10. Бербекова Х.М. География почв с основами почвоведения. Лабораторный практикум. [Электронный ресурс]. Дата обращения 26.04.2018. Нальчик. 2005. – 34 с.

11. Бессонов И. В. Гипсовые материалы нового поколения для отделки фасадов зданий // Материалы Всероссийского семинара «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». — М.: РААСН, 2002. — С. 82−87

12. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. — М.: Госстройиздат, 1950. – 374 с.

13. Бурьянов А.Ф., Кривенко В.В., Жуков А.Д., Асаматдинов М.О. Имитация мрамора // Строительные материалы. 2016. – №4. – С. 102−104.

14. Бурьянов А.Ф. Эффективные гипсовые материалы для устройства межкомнатных перегородок // Строительные материалы. –2008. – Август.– С. 30−32.

15. Бурьянов А.Ф., Кривенко В.В., Жуков А.Д. Мрамор и его имитации. Монография. – Москва–Саратов. Изд. МГСУ; Изд. центр «Ай Пи Эр Медиа», 2014. 320 с.

16. Волженский А.В, Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.

17. Волженский А.В., Роговой М.И., Стамбулко В.И. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие и изделия. – М.: Госстройиздат, 1980.– 145 с.

18. Воробьев Х.С. Состояние и перспективы использования вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве строительных материалов // Строительные материалы.– 1985.– № 10.– С. 6−7.

19. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник / Под общ. ред. А. В. Феррон-ской.— М.: Изд-во АСВ, 2004. – 488 с.

20. Ергешев Р.Б., Родионова А.А., Городецкая Е.А. Сухие смеси с использованием минеральных отходов промышленности Казахстана // Строительные материалы. – 2001.– № 11.– С. 9−11.

21. Жуков А.Д., Чугунков А.В., Рудницкая В.А. Решение технологических задач методами математического моделирования. Монография. – М.: МГСУ, 2011. – 176 с.

22. Жуков А.Д. Технологическое моделирование. Учебное пособие. – М.: Изд. МГСУ, 2014. – 203 с.

23. Жуков А.Д., Коровяков В.Ф., Наумова Т.А., Асаматдинов М.О. Штукатурные смеси на основе глиногипса // Научное обозрение. – 2015.– № 10 (часть 2). – С. 98-101.

24. Жуков А.Д., Коровяков В. Ф., Асаматдинов М. О., Модифицированные вяжущие из гипсового мергеля / А. Д. Жуков // Научное обозрение. 2016. - №7. – С. 86-90.

25. Жуков А.Д., Асаматдинов М.О., Нурумбетов Б.Ч., Туремуратов Ш.Н. Исследование кинетики гидратационного структурообразования и свойств известково-беллитовых вяжущих на основе мергелей // Вестник МГСУ.– №4. – 2016. – С. 62-68.

26. Жуков А.Д., Коровяков В.Ф., Асаматдинов М.О. Кинетика тепловыделения глиногипсового вяжущего // Инновации в жизнь. – 2017. – №1(20). – Март. – С. 104-113.

27. Жуков А.Д., Коровяков В.Ф., Наумова Т.А., Асаматдинов М.О. Штукатурные смеси на основе глиногипса // Научное обозрение. – 2015. – № 10. – С. 98—101

28. Жуков А.Д., Чугунков А.В. Локальная аналитическая оптимизация технологических процессов // Вестник МГСУ. – 2011. – № 1-2. – С. 273–278

29. Козлов В.В. Сухие строительные смеси. Учебное пособие.– М.: Изд-во АСВ, 2000.– 96 с.

30. Коровяков В.Ф. Перспективы применения водостойких гипсовых вяжущих в современном строительстве / Материалы Всероссийского семинара «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». – М.: РААСН, апрель 2002. – С. 51–56

31. Лесовик В.С., Погорелов С.А., Строкова В.В. Гипсовые вяжущие материалы и изделия.– Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000.– 224 с.

32. Негматов С.С., Искандарова М., Атакузиев Т.А., Талипов Н. Прогрессивные технологии переработки вторичных ресурсов и индустриальных отходов и использование их при создании композиционных материалов различного назначения. // Ж. Композиционные материалы. – 2003. - № 4. – С. 7-11.62.

33. Румянцев Б.М., Жуков А.Д., Орлов А.В. Декоративно-акустические гипсосодержащие материалы. Монография. – М.: МГСУ. 2014. – 256 с.

34. Румянцев Б.М., Федулов А.А. Перспективы применения гипсовых материалов в высотном строительстве // Строительные материалы №3, 2006.– С. 22−24.

35. Румянцев Б.М., Жуков А.Д. Методология создания новых строительных материалов. Учебное пособие. – М.: МГСУ. 2012. – 172 с.

36. Румянцев Б.М., Жуков А.Д. Эксперимент и моделирование при создании новых изоляционных и отделочных материалов. Монография. – М.: МГСУ, –2012. – 200 с.

37. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. Учебное пособие, 2-е изд. –М.: Высшая школа, 2004. – 701 с.

38. Талипов Н., Аташев К.И., Талипов Д.Н., Атакузиев Т.А. Получение и исследование свойства зуботехнического гипса, полученного из местного сырья. // Ж.Композиционные материалы. – 2003. - № 3. – С. 40-42.

39. Талипов Н., Атакузиев Т.А., Негматов С.С. Гипсоизвестовые вяжущие на основе фосфогипсового вяжущего β – модификации. // Узбекский химический журнал. – 2000. - № 3. – с. 49-51.

40. Талипов Н., Атакузиев Т.А., Негматов С.С., Алломов М. Подбор составов гипсоцементных композиционных материалов с повышенными механическими свойствами. // ДАН РУз. – 2001. - № 1. – с. 20-22.

41. Талипов Н., Атакузиев Т.А. Получение композиционных материалов на основе модифицированного фосфогипсового вяжущего. // Ж. Композиционные материалы. – 2001. - № 3. С. 104-106.

42. Талипов Н., Атакузиев Т.А. Изучение процесса твердение фосфогипсового вяжущего. // Тезисы докладов научно-технической конференции «Новые неорганические материалы», посвященной 5-ти летию независимости РУз. – Ташкент. – 1996. – С.107.

43. Талипов Н., Атакузиев Т.А., Негматов С.С. Производство и применение гипсовых вяжущих. // Научные труды республиканского научно-технического семинара 26-27 декабря 1997 г. Композиционные материалы на современном этапе развития Республики Узбекистан. – С. 194-197.

44. Талипов Н., Джураева Н.Х., Атакузиев Т.А. Гипсовые вяжущие повышенной прочности из фосфогипса. // Тезисы докл.совещ. научно-технической конференции. ТашХТИ. – 1998. С. 36-39.

45. Талипов Н., Атакузиев Т.А., Негматов С.С., Алломов М.К. Повышение водостойкости фосфогипсового вяжущего. / Сборник научных трудов ТашХТИ. – 2001. – С. 42.

46. Талипов Н., Атакузиев Т.А., Джураева Н.Х., Алломов М.К. Получение вяжущего из фосфогипса в промышленных условиях. / Сборник научных трудов ТашХТИ. – 2001. – С.42.

47. Туремуратов Ш.Н., Абылова А.Ж., Исследование видов и модификации гипсовых вяжущих // Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в РК. Нукус. 2011. С. 145-146.

48. Туремуратов Ш.Н., Абылова А.Ж., Бекбосынова Р.Ж. Влияние сульфата кальция на процесс образования окиси кальция. Материалы XII Республиканской научной конференции молодых ученых. Нукус -2012. С. 17-18

49. Иванова Г.В., Атакузиев Т.А., Талипов Н. Исследования возможности получения гипсового вяжущего. // Научно-техн. конф. молодых ученых и специалистов. Белгород.- 1989. – С.46.

50. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Бурьянов А.Ф. Производство и применение гипсовых материалов и изделий. Терминологический словарь. – М.: Изд. АСВ, 2006. – 272 с.

51. Ферронская А. В., Баранов И.М., Коровяков В.Ф. Эффективные гипсовые материалы и изделия // Известия академии промышленной экологии – 1998.– № 8.– С. 20−21.

52. Халиуллин М.И., Алтыкис М.Г., Рахимов Р.З. Эффективные сухие гипсовые смеси с добавками полимерных волокон // Известия вузов. Строительство.– 2004.– № 3.– С. 33−37.

53. Шмитько Е.И., Спасибухов Ю.Н. Использование отходов сероочистки дымовых газов ТЭС для производства гипсовых вяжущих // Строительные материалы. – 2008.– Август.– С. 7−9.

54. Asamatdinov M.O., Medvedev A.A., Zhukov A.D., Zarmanyan E.V., Poserenin A.I. Modeling of the composition of ecologically safe clay-gypsum binder / MATEC Web of Conferences. Published online: 20 August 2018. DOI: https://doi.org/10.1051/matecconf/201819303045

55. Kodzoev M-B. Kh., Isachenko S.L., Kosarev S.A., Basova A.V., Skvortzov A.V., Asamatdinov M.O., Zhukov

A.D. Modified gypsum binder. Business Technologies for Sustainable Urban Development 2018 / MATEC Web of Conferences, Vol. 170, 03022 (2018) Published online: 13 June 2018. DOI: https://doi.org/10.1051/matecconf/201817003022.

56. Rumiantcev B.M., Zhukov A.D., Bobrova E.Yu., Romanova I. P., Zelenshikov D.B., Smirnova T.V. The systems of insulation and a methodology for assessing the durability / MATEC Web of Conferences. Vol. 86 (2016). DOI: http://dx.doi.org/10.1051/matecconf/ 20168604036

57. Rumiantcev B.M., Zhukov A.D., Zelenshikov D.B., Chkunin A.S., Ivanov K.K., Sazonova Yu.V. Insulation systems of the building construtions / MATEC Web of Conferences. Vol. 86 (2016). DOI: http://dx.doi.org/10.1051/matecconf/ 20168604027.

58. Talipov N., Atakuziev T.A., Negmatov S.S. «Technologie der warmebehandung des phosphogipses zur production von β – kalziumsulfat-halbhydrat». 14 Internationale Baustafftagung «Jbausil» (20-23 september 2000/ Bauhaus-Universitat Weimar BRD) Weimar, 2000. Tagungapenicht.-Band 2. S. 429-433.

59. Zhukov A.D., Bobrova Ye.Yu., Zelenshchikov D.B., Mustafaev R.M., Khimich A.O. Insulation systems and green sustainable construction // Advanced Materials. Structures and Mechanical Engineering. – Volumes 1025—1026 (2014). – Pp. 1031–1034.

60. Zhukov A.D., Bessonov I.V., Sapelin A.N., Naumova N.V., Chkunin A.S. Composite wall material // Italian Science Review. – Issue 2 (11); February 2014. – Pp. 155–157

61.ГОСТ 4013–82. Камень гипсовый гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов

62. ГОСТ 23 789–79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение……..……3
ГЛАВА 1. ГИПСОСОДЕРЖАЩИЕ ВЯЖУЩИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ..... 5
1.1. Вяжущие на основе модифицированного гипса..... 5
1.1.1. Виды гиспосодержащих вяжущих и особенности их применения……..... 5
1.1.2. Условия образования и свойства различных форм сульфата кальция……... 7
1.2. Глиногипс и материалы на его основе……..….. 25
1.2.1. Глиногипсовое вяжущее в технологии строительных процессов..... 25
1.2.2. Технология глиногипсового вяжущего……..… 30
1.2.3. Обоснование применения глиногипсового вяжущего в составе сухих строительных смесей……..…..32
1.2.4. Гипотеза. Цель и задачи исследований…… 33
ГЛАВА 2. НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО.....35
2.1. Методология и организация исследований..... 35
2.1.1. Общая методология исследований..... 35
2.1.2. Характеристики используемых материалов..... 37
2.1.3. Обработка и аналитическая оптимизация результатов эксперимента..... 40
2.2. Глиногипсовое вяжущее как объект технологического воздействия..... 44
2.2.1. Состав глиногипсового вяжущего..... 44
2.2.2. Определение содержания пылевидных и глинистых частиц..... 46
2.2.3. Процессы дегидратации двуводного сульфата кальция и гидратации получаемых при этом продуктов....48
2.2.4. Температурный режим получения, вяжущего из глиногипсового сырья..……49

2.3. Моделирование технологии глиногипсового вяжущего……..…… 57
2.3.1. Структурная модель технологического процесса..... 57
2.3.2. Активный эксперимент и его результаты…… 61
2.3.3. Оптимизация результатов эксперимента и построение интерполяционных моделей……..…….. 67
2.4. Основы получения глиногипсового вяжущего…...… 70
2.4.1. Научные основы формирования структуры глиногипсовых материалов……..…… 70
2.4.2. Физическое моделирование составов на основе глиногипсового вяжущего……...…..83
2.4.3. Концепция формирования свойств стабилизированного глиногипсового вяжущего…..……. 87
ГЛАВА 3. ШТУКАТУРНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛИНОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО..... 93
3.1. Модифицирование вяжущего для штукатурных растворов…..……93
3.1.1. Определение состава модифицированного глиногипсового раствора с суперпластификатором С-3 и исследование его свойств……... 93
3.1.2. Сроки схватывания и кинетика тепловыделения глиногипса и модифицированного глиногипсового вяжущего……..…….. 96
3.1.3. Выбор наполнителей для штукатурной смеси..... 102
3.1.4. Исследования влияния вида и соотношения компонентов на свойства штукатурной смеси……..….. 105
3.2. Проектирование состава шуткатурных смесей…….... 107
3.2.1. Оценка комплексного влияния добавок на свойства модифицированного глиногипсового вяжущего..…..... 107
3.2.2. Исследования основных характеристик оптимизированного штукатурного состава…..…… 114
3.2.3. Испытания на высолообразование..... 116
3.2.4. Испытание на теплопроводность…….…..... 118
3.3. Технология сухих строительных смесей..... 118

3.3.1. Требования к сухим строительным смесям…….. 118
3.3.2. Технология сухих строительных смесей на основе модифицированного глиногипсового вяжущего……..…. 120
3.4. Системы внутренней отделки…….... 123
3.4.1. Оценка прочности сцепления глиногипсовых штукатурных смесей с бетонным основанием……..….. 123
3.4.2. Оценка адгезии штукатурной смеси к твердому основанию…..... 124
3.4.3. Реопластические характеристики штукатурных смесей……..... 130
3.4.4. Системы штукатурной отделки по твердому снованию…..…... 132
3.4.5. Штукатурные системы с утеплением……..…... 134
3.5. Методология оценки экономической эффективности..... 138
3.5.1. Оценка технико-экономической эффективности штукатурных смесей……....…… 138
3.5.2. Оценка эффективности системных решений…..... 180
Заключение……..…... 144
Список использованной литературы ……..... 146

Жуков Алексей Дмитриевич
Асаматдинов Марат Орынбаевич
Сатторов Зафар Мурадович

ШТУКАТУРНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩЕГО ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Монография

Редактор – И.Т. Нишанбаева

Технический редактор – М.Х. Мустафаева

Компьютерная верстка – У.Ф.Вахидов

Издательская лицензия № 3991
Подписано в печать 21.06.2021 года. Формат 60x841/16.
Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman».
Печать офсетная. Условно-печатных листов 9,75.
Учетно-издательских листов 9,5.
Тираж 100. Заказ № 26.

Издательство «Shafoat Nur Fayz»
г. Ташкент, ул. Махорат, 71

Отпечатано в типографии «Shafoat Nur Fayz»
г. Ташкент, Нодира, 19