

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
СТРОИТЕЛЬСТВА, ТРАНСПОРТА И АРХИТЕКТУРЫ  
им. Н.Исанова**

На правах рукописи  
УДК 691.542

Абышов Азизбек Абдикеримович

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ГИПСОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ МЕСТНОГО  
ГИПСОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.23.05 – строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Мавлянов А.С.

Бишкек – 2014г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 6  |
| Общая характеристика работы.....   | 7  |
| <b>Глава 1. Состояние проблемы производства и применение экологически эффективных материалов и изделий для жилищного строительства</b> |    |
| 1.1. Экологические аспекты строительных материалов.....  | 13 |
| 1.2. Перспективы использования в строительстве гипсовых строительных материалов.....   | 19 |
| 1.3. Повышение эксплуатационных свойств гипсовых вяжущих и изделий на их основе.....   | 25 |
| 1.4. Влияние добавок различного химико-минералогического состава на физико-химический процесс твердения гипсовых вяжущих.....          | 31 |
| <b>Выводы по главе 1</b>   |    |
| <b>Глава 2. Характеристика сырья и методы исследования</b>   |    |
| 2.1. Характеристика сырьевых материалов.....   | 45 |
| 2.2. Методы определения физико-механических свойств материалов.....  | 57 |
| 2.3. Методы физико-химических исследований.....  | 58 |
| 2.4. Метод экспериментально-статистического моделирования.....   | 60 |
| 2.5. Методы и возможности исследования структуры плит в растровой электронной микроскопии.....   | 64 |
| 2.6. Определение статистической достоверности полученных результатов.....  | 66 |
| 2.7. Оборудования и приборы, используемые при исследовании.....  | 69 |
| <b>Выводы по главе 2</b> .....   | 70 |

### **Глава 3. Экспериментальная часть**

|   |           |
|---|-----------|
| 3.1. Смешанные гипсовые вяжущие вещества по энергосберегающей технологии.....   | 71        |
| 3.2. Исследование влияния метода прессования на физико-механические свойства смешанных гипсоизвестковых вяжущих.....  | 77        |
| 3.3. Гипсоизвестковые вяжущие вещества с наполнителями различного генезиса .....  | 82        |
| 3.4. Исследование влияния карбонатов кальция и магния на свойства гипсового камня.....  | 90        |
| 3.5. Исследование влияния метода прессования на физико-механические характеристики смешанных гипсоизвестковых вяжущих с глинистым и карбонатным наполнителем..... | 92        |
| 3.6. Физико-химические исследования гипсоизвестковых вяжущих с наполнителем.....  | 94        |
| <b>Выводы по главе 3.....</b>   | <b>99</b> |

### **Глава 4. Разработка составов композиционных гипсовых вяжущих с использованием наполнителей минерального и органического происхождения и изделий на их основе**

|   |     |
|---|-----|
| 4.1. Оптимизация составов композиционных гипсовых вяжущих веществ с использованием тонкоизмельченных зол гидроудаления..... | 101 |
| 4.2. Оптимизация составов глиногипсовых материалов с органическими наполнителями.....                                       | 109 |
| 4.2.(а)Оптимизация составов строительных смесей с соломой.....  | 111 |
| 4.2.(б)Оптимизация составов глиногипсовых смесей с макулатурой.....   | 118 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.3. Физико-механические и эксплуатационные характеристики стеновых блоков из композиционных вяжущих веществ ..... | 123        |
| <b>Выводы по главе 4</b> .....   | <b>126</b> |
| <br><b>Глава 5. Промышленные испытания и расчет экономической эффективности результатов исследований</b>           |            |
| 5.1. Получение строительного гипса и гипсокартонных листов в промышленных условиях .....                           | 128        |
| 5.2. Производство глиногипсовых блоков с органическими наполнителями.....  | 134        |
| 5.3. Разработка составов и технологии сухих строительных смесей на основе гипсовых вяжущих.....                    | 137        |
| 5.4. Расчет экономической эффективности результатов исследований.....  | 142        |
| <b>Выводы по главе 5</b> .....   | <b>145</b> |
| <br><b>Общие выводы</b> .....  | <b>148</b> |
| <b>Список использованной литературы</b> .....  | <b>150</b> |
| <br>Приложения   |            |

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЭСМ- экспериментально-статистическое моделирование

Мрз- морозостойкость

РЭМ- растровый электронный микроскоп

ХОСР- хвосты обогащения сурьмяных руд

Мк- модуль крупности

ДТА – дифференциально-термический анализ

Эндоэффект- эндотермический эффект

Кр- коэффициент размягчения

$R_{сж}$ ,  $R_{изг}$  – предел прочности на сжатие и изгиб

$C_2S$  ( $2CaO \cdot SiO_2$ )-двухкальциевый силикат

Å- ангстрем

СА ( $CaO \cdot Al_2O_3$ )-моноалюминат кальция

В/Г- водогипсовое отношение

НГ- нормальная густота

ТП- тонкость помола

$\rho$ - плотность

ГКЛ- гипсокартонный лист

ГЦПВ- гипсоцементопуццолановые вяжущие

$C_2AS$  ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ )- безводный алюмосиликат

$CaO_{св}$  –свободная известь

$\lambda$ - коэффициент теплопроводности

$\Sigma$ -сумма

## ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях развития страны в общем объеме жилищного строительства малоэтажное строительство занимает значительное место. Причем преобладающим является строительство жилых домов усадебного типа, коттеджей и т.д..

Материалы для жилищного строительства должны обладать требуемыми конструктивными и эксплуатационными характеристиками, экологически и экономически эффективными, изготовленными по малоэнергоемкой технологии с использованием местного сырья.

Этим требованиям отвечают гипсовые материалы и изделия, технология производства которых отличается коротким технологическим циклом, несложностью переработки сырья с незначительным расходом топлива и энергии, в 4-5 раза меньшим, чем при производстве 1 тонны портландцемента. А сами изделия характеризуются комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, отвечающим требованиям современного строительства: достаточной прочностью, повышенными теплозащитными, звукоизолирующими характеристиками, огнестойкостью, легкостью, высокой декоративностью, экологической безопасностью и комфортностью.

По химическому составу гипс нетоксичен, при его переработке в окружающую среду не выделяется  $\text{CO}_2$ , поэтому (в отличие от цемента и извести) получаемые из него вяжущие не являются аллергенами и не вызывают заболевания силикозом.

Поэтому в зарубежных странах за последние 20 лет возросло применение гипсовых материалов и изделий на единицу объема строительных работ, например, в США и Японии в 2,5 и 1,8 раз соответственно [77,110].

В Кыргызской Республике в жилищном и гражданском строительстве широко используются гипсовые вяжущие и изделия, ввозимые из ближнего и дальнего зарубежья, хотя имеются предпосылки для организации собственной отрасли гипсовых материалов- это наличие сырья во всех регионах республики, достаточный опыт по производству гипсовых вяжущих и изделий. Так, в

советский период развития страны гипсовые вяжущие выпускались в г.Ош, Джалал-Абад, Фрунзе.

В 70-х годах прошлого столетия на комбинате производственных предприятий (КПП) г.Фрунзе было широко освоено производство изделий для сельскохозяйственного строительства (животноводческие фермы, кошары и т.д.) на основе гипсоцементопуццалановых вяжущих (ГЦПВ), приоритет создания которого принадлежит советским ученым-А.В.Волженскому с его учениками [119]. Сооружения, построенные из указанных изделий сохранились и поныне, несмотря на жесткие условия их эксплуатации.

В 90-е годы был построен гипсовый завод в с.Кулан-Ак Нарынской области, где было освоено изготовление гипса марки Г7; Г10 на основе сырья Бактерекского месторождения, который относится к сырью I-го сорта [8]. Последние 2-3 года осваивается выпуск гипсовых изделий на предприятии ОсОО «Мега Юнион Индастри» в с.Достук Джалал-Абадской области.

### **Общая характеристика работы**

**Актуальность работы.** Повышение требований к качеству и эффективности гипсовых вяжущих, материалов и изделий требует более тщательного изучения исходного сырья, технологии его переработки для придания гипсовым изделиям новых свойств.

На территории Кыргызстана имеется более 100 месторождений гипсового сырья, большинство из которых сопровождаются прослоями, линзами глин, алевролитов, песчаников, известняков, мергелей. Гипсодержащие породы, являющиеся смесью мельчайших кристаллов гипса с глинистопесчаным и карбонатным материалом, известны под названиями: глиногипс, глинокарбонатогипс, и они не нашли промышленного применения.

В связи с вышеизложенным, исследование особенностей физико-механических свойств гипсового и гипсодержащего сырья республики, вовлечение их в строительную отрасль является актуальной проблемой.

Использование потенциального тепла экзотермии извести для дегидратации двуводного гипса в производстве смешанных гипсоизвестковых вяжущих с наполнителями различного генезиса при условии механохимической активации составляющих и применения рациональных технологических приемов позволит получать эколого и тепло-эффективные изделия с повышенными эксплуатационными характеристиками для жилищного строительства из местных гипсосодержащих пород.

Работа выполнена в рамках «Государственной комплексной программы развития науки и техники, новых технологий КР» (раздел «Строительство и стройиндустрия») и по плановой научно-исследовательской тематике кафедры «Производство и экспертиза строительных материалов, изделий и конструкций» КГУСТА.

**Цель работы.** Разработка энергосберегающей технологии производства смешанных гипсоизвестковых вяжущих с наполнителями и экологически эффективных гипсовых изделий на их основе для жилищного строительства.

**Задачи исследования:**

-разработать энергосберегающую технологию смешанных гипсоизвестковых вяжущих веществ с наполнителями из местного сырья;

-изучить влияние химико-минералогического состава, генезиса наполнителей и методов технологической обработки на физико-механические характеристики смешанных гипсоизвестковых вяжущих;

-выявить особенности структурообразования смешанных гипсоизвестковых вяжущих с наполнителями в зависимости от минералогического состава;

-оптимизировать состав и свойства золонаполненных гипсовых вяжущих с повышенными физико-механическими характеристиками;

-разработать энергосберегающую технологию изготовления экологически эффективных гипсовых изделий органоминерального состава для жилищного строительства и изучить их технологические и эксплуатационные свойства;



-опытно-производственное внедрение результатов исследования и технико-экономическая оценка выполненной работы.

**Научная новизна:**

-на основе экспериментально-теоретических исследований разработана энергосберегающая технология смешанных гипсоизвестковых вяжущих веществ из местного гипсосодержащего сырья, минералогический состав которого обусловлен степенью и скоростью протекания процесса гашения извести;

-прессование смешанных гипсоизвестковых вяжущих в индукционный период при значительном обводнении частиц и невысоком давлении прессования (до 10 МПа) обуславливает образование плотного и прочного камня, вследствие наиболее эффективной термодинамической устойчивости;

-комбинированная добавка, состоящая из 4-5% микрокремнезема и 0,5-1,0% сульфатосодержащего электролита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), повышает прочностные характеристики гипсоизвесткового камня вследствие синтеза гидросиликатов кальция в гелевой фазе, интенсификации образования межфазных контактов и кристаллизации двухводного гипса;

-структурообразование гипсозолоизвестковых смесей с модифицирующими добавками обусловлено известковой и сульфатной активацией золы, что способствует интенсификации образования гидросиликатов и гидроалюминатов кальция в гелевой фазе, межфазных контактов и упрочнению кристаллов дигидрата.

**Достоверность результатов работы** обусловлена и подтверждается использованием современных методов физико-химического исследования, метода экспериментально-статистического моделирования и сопоставлением полученных результатов с опытными данными других авторов.

**Значение для науки и практики.** Результаты работы являются новым этапом в развитии теории и совершенствовании технологии производства и применения в строительстве гипсовых материалов и изделий.

Разработанная ресурсосберегающая технология гипсоизвестковых вяжущих с наполнителями различного химико-минералогического состава может быть использована при изготовлении изделий из гипсосодержащего сырья, вовлечение которого в строительную отрасль является решением вопроса ресурсосбережения, расширением сырьевой базы и номенклатуры гипсовой продукции.

Вовлечение органоминеральных отходов промышленности и сельского хозяйства (золы, макулатуры, соломы) в производство энергоэффективных стеновых материалов является решением экологических вопросов утилизации отходов, охраны окружающей среды, снижением себестоимости продукции и расширения выпуска и экологически комфортных материалов для малоэтажного жилищного строительства.

Разработанная упрощенная технология изготовления прессованных гипсовых изделий с наполнителями из местных глин и песчаных материалов, обеспечивающие прочность, водостойкость и низкую теплопроводность в сравнении с керамическим кирпичом, позволит решить спрос на дорогостоящий стеновой материал.

Изделия из гипсосодержащего сырья характеризуются пониженным расходом энергии и тепла, т.к. практически изготовление их идет без тепловой обработки. Ускоренные сроки твердения гипса обеспечивают увеличение оборота формоснастки.

#### **Научные положения и результаты выносимые на защиту:**

-энергосберегающая технология производства гипсоизвестковых вяжущих с наполнителями различного генезиса с использованием тепла экзотермии извести; оптимальные составы и особенности их структурообразования;

-способы упрочнения гипсоизвесткового камня с наполнителями путем использования рациональных технологических приемов (прессование) и механохимической активации составляющих смесей (тонкое измельчение и использование комбинированной добавки);

-ресурсо и энергосберегающая технология экологически и теплоэффективных стеновых изделий для жилищного строительства на основе композиционных золонаполненных гипсовых вяжущих и глиногипсовых смесей с органическими наполнителями;

-составы сухих смесей на основе композиционных гипсовых вяжущих веществ;

-разработанные технологические схемы и результаты промышленных испытаний по получению экологически эффективных гипсовых изделий (гипс марки Г5-Г7, гипсокартонные листы, стеновые блоки) и оценка экономической эффективности проведенных исследований.

**Личный вклад соискателя.** Автором сформулированы цель и задачи исследований, оформлена заявка на патентирование изобретения. Непосредственное участие автора в научно-исследовательских и экспериментальных работах по данной проблеме позволило предложить промышленности энергосберегающую технологию получения нового состава вяжущего из местного сырья для стеновых блоков. С личным участием автора результаты работы внедрены в производство.

Годовой экономический эффект от выпуска 10,0 тыс. тонн гипсоизвесткового вяжущего составляет 755,1 тыс. сомов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались: на международной научно-практической конференции «Инновации в области строительства и образования: становление, проблемы, перспективы», посвященной 20-летию образования КАСИ-КГУСТА им.Н.Исанова (12-13 ноября 2013 г), г. Бишкек; на международном научном симпозиуме «Инновации в области применения гипса в строительстве (31 мая- 1 июня 2012 г), г.Москва; на международной научно-практической конференции «Инновационные архитектурно-строительные материалы, технологии и изделия: новый архитектурный облик Центральной Азии (период с 1990 по 2012 гг)» (2012 г), г. Бишкек; на международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы науки, техники и технологии»,

посвященной 35-летию создания кафедры «Строительное производство» (8-9 июня 2012 г.), г. Ош; на международной научной конференции «Рахматулинские-Ормонбековские чтения» (27-29 июня 2013 г.); I-ой Международной научно-практической конференции-конкурса научных докладов «Инновационные технологии и передовые решения» (16-17 мая 2013 г.), работа удостоена диплома III-степени.

Результаты исследований подтверждены лабораторными и производственными испытаниями. По результатам диссертационной работы опубликованы научные статьи, доклады, изданы методические пособия для выполнения лабораторных работ, курсовых и дипломных проектов.

**Внедрение результатов исследований.** Основные научные положения и результаты исследований по производству смешанных гипсовых вяжущих и изделий на их основе внедрены в условиях завода по производству гипса и изделий ОсОО «Мега Юнион Индастри», расположенном в селе Достук Сузакского района.

Выпущена опытная партия строительного гипса, гипсокартонных изделий, смешанных гипсоизвестковых вяжущих, стеновых глиногипсовых блоков, которые использованы на указанном предприятии. Разработана технологическая документация по выпуску гипсовых вяжущих и изделий на их основе.

Потенциальными потребителями результатов работы могут быть научные и ИТР, проектировщики, НИИ, предприятия стройиндустрии и строительные организации, а также успешно использованы в учебном процессе строительных специальностей.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 10 научных работ и подана заявка на изобретение.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и приложений. Текстовая часть изложена на 163 стр., содержит 43 таблиц и 45 рисунков. Список литературы насчитывает 139 наименований, в т.ч. 10 на иностранных языках.

# **ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ЖИЛИЩНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА**

## **1.1. Экологические аспекты строительных материалов**

В настоящее время повсеместно уделяется большое внимание вопросам создания здоровой экологически чистой среды обитания. Поэтому в поддержании высоких экологических стандартов в строительстве заинтересованы и производители строительных материалов, и застройщики, и владельцы жилья.

Весьма важным является, какие строительные материалы используются при постройке новых зданий, т.к. они оказывают влияние на экологическую обстановку как внутри, так и за пределами здания. Учитывая, что современный человек 80 % своего времени проводит либо в помещении, либо между ними, можно утверждать насколько качество стройматериалов влияет на его здоровье, и, как следствие, на качество его жизни.

Общие требования к строительным материалам таковы, что они должны быть гигиеничными и не должны наносить вреда окружающей среде, т.е.: не испускать токсичных газов, не испускать радиоактивного излучения; не загрязнять ни воды, ни почвы, не должны способствовать накоплению влаги на конструктивных частях и внутри построенных помещений. И это далеко не полный перечень требований к строительным материалам, применяемым в современном строительстве.

Уменьшить отрицательное воздействие среды на человека возможно за счет создания экологически эффективных новых композиционных материалов полифункционального назначения и умелого их применения в промышленном и гражданском строительстве [66,94,99].

На стадии проектирования строительных объектов специалистов интересуют физико-механические характеристики и эстетические свойства строительных материалов.

Однако, учитывая экологическую ситуацию, необходимо повышать защитные свойства материалов, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности человека в конкретном регионе его проживания.

Портландцемент на первый взгляд кажется идеальным стройматериалом. Затвердевший бетон на его основе является прочным, плотным, тяжелым материалом, который лучше не применять для стен и перекрытий индивидуального дома. Схватившийся цементный раствор не дышит, не пропускает электроволны атмосферы, отклоняет или усиливает электромагнитные волны.

Заполнитель бетонной смеси существенно влияет на ее экологические характеристики. Тяжелый гранитный щебень, лавовые породы, обладающие высокой плотностью, помимо высокой естественной радиации, не имеют пор, не дышат, что нежелательно для стеновых конструкций.

Опасными с экологической точки зрения являются синтетические материалы и пластики, металлосодержащие краски, поливинилхлорид, который легко проникает через кожные покровы и оказывает вредное воздействие на кровь и печень.

С экологической точки зрения стройматериалы можно разделить на гармоничные и негармоничные. Негармоничными называются те материалы, присутствие которых оказывает негативное влияние на человека, а иногда наносит прямой вред здоровью.

До сверхразвития промышленности строители выбирали широко распространенные, гармоничные материалы.

На территории Кыргызстана, как и во всей Центральной Азии, основным строительным материалом служило глинистое сырье [2], так как оно характеризуется простотой в изготовлении, повсеместным распространением.

Помимо доступности и отличных теплофизических свойств, сырцовые изделия характеризовались и достаточной прочностью и долговечностью, что указывает на то, что древние строители хорошо понимали экологическую чистоту глиносырцовых изделий, знали методы придания им прочности.

Лессовидные суглинки использовались и в качестве вяжущего вещества.

Известно использование в древних строительных сооружениях и других видов вяжущих веществ. Так, об использовании гипсовых и смешанных известково-зольных вяжущих в древности на территории Средней Азии подтверждают исследования материалов набережной скалы старого Термеза Гражданкиной Н.С.[44].

Микроскопическими исследованиями было установлено, что в качестве вяжущего был использован известково-зольный цемент, где, судя по длиноволокнистому строению угольных остатков, была применена высокоактивная зола камыша и крупная известь, отдельные зерна которых достигали 8 мм, но наиболее часто встречаются зерна размеров 1-2 мм.

Известково-зольные цементы известны приблизительно с IX в. Они использовались в фундаментах сооружений [2,44].

Высококачественный известково-зольный цемент с добавкой гипса был применен в кладке колодца Сардобы XI-XII вв. Аль-Таджмахал в Туркмении.

Использование гипса в древности известно в более ранний период.

Жилые культовые, хозяйственные помещения поселения Кайрагач (Юго-Западный Кыргызстан, I-V вв. н.э.) построены из пахсовых блоков и сырцовых кирпичей в разных технических приемах. Здесь же сохранились остатки цветной росписи, глиняные скульптуры культового назначения, декоративные столики из алебаstra.

При обследовании материалов мавзолея Хакими Термези (IX в.) установлено, что гурхана и летняя мечеть, закрытая кровлей, декорирована резьбой по гипсу. В составе резьбы имеются две основные разновидности материала: гипсовая и гипсопесчаная [44].

В составе гипсовых штукатурок выявлены 5 разновидностей, в которых, по-видимому, использовался гипс одного и того же месторождения.

Исследование первого типа раствора позволило выявить, что гипс характеризуется довольно полной структурой, белого, слегка грязноватого цвета, с легкой желтизной, изредка попадаются крупинки красного цвета-песчинки, окрашенные оксидами железа в рыжевато-красные тона и частицы золы.

Раствор состоит из 95-96 % чистого двухводного гипса и 4-5 % песчаных примесей и золы.

Цвет краски и высокое содержание оксида железа показывает на использование железа.

Штукатурка портала, разделка под кирпичик- наиболее поздняя (XIV-XV вв.) представляет плотный гипс, тонкозернистый и мелкопористый.

Имеются более волокнистые включения гипса- пережоги.

Химический состав (очень низкие п.п.п.) показывает на то, что гипс обожжен при повышенной температуре. Это, вероятно, результат печного обжига. Так как при обжиге в печах всегда получается некоторая доля недожога нормального полуводного гипса и пережога, где гипсовый камень обожжен намертво. Пережог не был отделен, а пошел в перемол вместе со всем камнем. В материале содержится 65-96 % гипса, содержащего на 12 % меньше кристаллизационной воды. Примеси составляют 4-5 %.

Третий гипс представляет собой гипс рыхлого строения с красными включениями, достигающими 0,5 мм в сечении, создающими общую красноватость материала.

Установлено, что это гипс с естественной примесью лесса, обожженного при температуре 300-400 °С, одновременно с гипсом, в составе которого имеются включения волокнистого пережога, на что указывает и заниженные п.п.п.

Четвертый тип представляет смесь гипса с примесью 14 % лесса (86 % чистого гипса). Обжиг гипса нормальный. Он близок к ранним гипсам (I-X в.),



когда применялся гипс, не очищенный от естественных пропластков лесса, окрашивавшегося при обжиге в грязновато-красные тона.

В Средней Азии и Семиречье широко использовался ганч-смесь алебаstra и лесса. В ганч добавляли порошок широко распространенного растения шереша, из которого добывали клей [2,43,44].

Шереш (*tremurusaltaicus*) сушился, растирался в порошок и незначительными дозами, от 0,3 до 2-3 г на 12-16 замеса, добавляли в раствор. Основное действие шереша сказывалось на изменении кристаллов гипса. Игольчатые кристаллы принимали октаэдрические формы. Добавление шереша увеличивало пластичность, быстроту схватывания, сопротивление. Добавками к ганчу служили озокерит- горный воск и песок [2,44].

Помимо свойства вяжущего ганч несомненно использовался как антисейсмическая масса. Древние мастера использовали и глину как антисейсмическую подушку [2,44].

В жилых постройках VII в. (Красная Речка) фундаментом служит набивной дувал (пасха) в виде глиняных блоков 1x1x1,2 м. Однако кладка глиняными блоками прерывается полосами кладки из сырцового кирпича (2-3 ряда) на ганчевом растворе.

В качестве гидроизоляционной прослойки использовался ганч с примесью древесной золы (арча, тянь-шаньская ель). Такие прослойки толщиной 5-6 см с успехом выдерживают большой поток воды и широко были распространены для обмазки полов в бане. Они были вскрыты при раскопке древней бани XI в. В Оше, Таразе. Такие прослойки в кладке успешно противостояли солонцеванию кирпичей фундамента и стен [2,43,44].

Ганч широко использовался и как отделочный материал. В постройках VII-VIII вв. на Ак-Бешиме, Краснореченском городище найдены остатки ганчевой штукатурки со следами цветной росписи. Декоративные свойства ганча приобретают особое значение в архитектуре X-XII вв. Сложнейшие композиции из геометрического орнамента-«гирихи», эпиграфика, растительный орнамент, раскрывают огромные возможности фактурной

разработки плоскостей. Резной ганч преимущественно используется в интерьерах зданий (мавзолеей Шаз-Фазиль), а также на фасадах в комбинации с декоративной кирпичной кладкой.

Подразделяют несколько видов ганча. «Ганч-хак»- наиболее грубый по составу ганчевый раствор из алебаstra и глины, идущий на черновую штукатурку поверхности стены. В зависимости от того, какая поверхность предназначается для покрытия ганч-хаком при его изготовлении, берут различное соотношение глины и алебаstra.

Из хорошо обожженного, но не совсем чистого от копоти алебаstra готовят «тез-ганч», который имеет свойство очень быстро схватываться. Для его получения алебастр смешивают с водой и тотчас же пускают в употребление. Из-за быстрой схватываемости он не пригоден для резьбы, но зато незаменим при кладке арок и сводов.

Белый, очищенный от копоти алебастр, просеянный на тонком сите- «гуль-ганч» идет на высококачественную штукатурку, отливку, резьбу и т.д. для замедления схватывания в него добавляют местный клей «шереш», приготовляемого из широко распространенного повсеместно в Средней Азии растения такого же названия. Добавка в алебастр «шереша» также улучшила его пластические свойства и прочность. Среди добавок к «гуль-ганчу» были распространены также горный воск и песок [2,43,44].

Приведенные данные показывают, что с учетом экологической ситуации назрела необходимость в повышении защитных свойств строительных материалов, их экологической безопасности, комфортности и разработки упрощенных технологий с максимальным использованием местного сырья.

Строители центральноазиатских регионов располагают глубоким опытом использования гипсовых вяжущих и изделий в строительстве культовых, гидротехнических сооружений и жилищном строительстве.

Приведенные данные подтверждают, что в древнем строительстве нашли применение гипсовые вяжущие, полученные различной термообработкой гипсового сырья с содержанием примесей лесса, песчаных и железистых

примесей; опытным путем подбирались различные добавки для вяжущих, свойства которых модифицировались добавками органического и минерального происхождения (шереш, воск, песок); широко использовались в различных целях смесь гипса с глиной (ганч).

Показана высокая долговечность растворов древних культовых сооружений (мавзоль Шах-Фазиль), что является подтверждением совместимости и ценности в экологическом плане повсеместно распространенных сырьевых материалов (глины и гипса).

Вышеизложенное является основанием для широкого развития в республике собственной отрасли гипсового производства.

## **1.2. Перспективы использования в строительстве гипсовых строительных материалов**

Одной из важнейших задач промышленности строительных материалов является развитие отечественного производства эффективных строительных материалов с максимальным использованием местного сырья по энергосберегающей и экологически безопасной технологии.

Гипсовые изделия превосходят материалы на портландцементе по теплозащитным, звукоизолирующим свойствам и огнестойкости, а по декоративным и экологическим показателям они не имеют себе равных [110,112,114,116].

Гипсовые материалы нашли широкое применение в строительстве, однако их применяют, как правило, внутри зданий с относительной влажностью не более 60 %, что связано с присущими отрицательными свойствами (низкая водо- и морозостойкость, недолговечность, высокая ползучесть) [27,29,30,32,34,35].

Успешное развитие гипсовой отрасли будет обеспечено при ориентации предприятий на выпуск эффективной гипсовой продукции, по своим свойствам способной конкурировать с аналогичными традиционными материалами и

изделиями, в т.ч. ввозимыми из-за рубежа или изготавливаемыми по лицензиям.

Эффективным направлением применения гипсовых материалов и изделий в строительстве является использование декоративных и акустических изделий, высокие технические и эстетические свойства которых делают их незаменимыми при отделке интерьеров зданий различного назначения, а с разработкой водостойких гипсовых вяжущих и для наружной отделки и облицовки здания [110,112,114,116].

Известно производство декоративных плит из природного гипсового камня, имитирующие мрамор, для производства которых необходимо использовать прочные породы камня (20 МПа и более). Однако в гипсовом сырье республики не обнаружено прочных и сплошных пород.

В работе [16] предлагается выпиливать из гипсового массива мелкие блоки 40х40х40 см, дегидратировать их в автоклаве, затем высушивать: резать на плиты-заготовки, потом гидратировать, после чего шлифовать и полировать. Автоклавная обработка позволяет получать  $\alpha$ -полугидратную структуру, обеспечивающую высокую прочность конечному продукту (до 50 МПа).

Однако, несмотря на повышенные прочностные характеристики, организация декоративных изделий из природного гипсового камня требует значительных капиталовложений, что практически невозможно в современных условиях.

В работе [15] предлагается получение по литьевой технологии облицовочных плит на основе гипсового вяжущего низкой водопотребности, получаемых путем механохимической активации гипсового вяжущего  $\alpha$ -модификации. Производство гипса  $\alpha$ -модификации требует дополнительных затрат на организацию производства в сравнении со строительным гипсом.

В производстве гипсовых материалов известно использование технологии прессования.

Полусухим прессованием гипсовых изделий в свое время занимались ряд исследователей. А.Б. Гецелев приходит к выводу, что при равных величинах водогипсового отношения, равного 0,16, максимальной прочностью обладают изделия, сформованные при условии прессования 25 МПа. Что же касается водостойкости, то А.Б. Гецелев отмечает, что коэффициент водостойкости увеличивается с уменьшением водогипсового отношения. При В/Г, равном-0,18 коэффициент водостойкости составляет 0,64-0,68 при изготовлении гипсовых изделий при усилнии прессования, равном 25-30 МПа [40].

П.А. Патрин исследовал характеристики прессованных гипсовых изделий, как из чистого гипса, так и с заполнителем при небольшом усилнии прессования 1,8-5,0 МПа.

Было установлено, что каждому значению водогипсовго отношения соответствует определенное оптимальное давление, т.е. масса с меньшей влажностью требует большого давления. Для гипсобетона были получены значения в два раза ниже, чем для чистого гипса [17,18,40].

И.Е. Тайсинский производил изготовление гипсовой черепицы методом прессования [64], а Р.Л. Кардонской [64] был использован метод прессования для получения гипсовых облицовочных изделий.

П.В. Лапшиным при выпуске гипсоизвесткового кирпича был использован метод полусухого прессования [64].

А.С. Шкляр и П.И. Баженовым был получен кирпич методом прессования из высокопрочного демпферного гипса [42], А.В. Шлыковым-сухая гипсовая штукатурка методом полусухого прессования [56].

Сотрудниками Белорусского политехнического института [64,65,66,68,69] был разработан способ получения высокопрочных гипсовых материалов путем прессования пластичной водогипсовой смеси с одновременным фильтрационным удалением из нее избыточной влаги до остаточного водосодержания 1,2-1,3 от стехиометрического. Получен целый класс высокопрочных материалов как на основе чистого гипсового вяжущего (Г-4, Г-7), так и с цементоупуццолановыми, шлакоцементоупуццолановыми,

известковошлаковыми, волокнистыми и зернистыми включениями, а также со специальными химическими добавками.

Полученные фильтрационным прессованием высокопрочные гипсовые изделия имеют плотную высокоорганизованную ритмично-блочную кристаллическую структуру, низкую пористость с преобладанием пор радиусом 0,5 мкм и менее. Отличительная особенность этой структуры - ее геометрическая направленность, вызывающая анизотропию ряда свойств.

Однако фильтр-прессовая технология требует изготовления специальных форм для отжатия излишней влаги. Условия работы оборудования при повышенной влажности способствуют быстрому износу оборудования.

Технология прессования предварительно дегидратированного молотого природного гипса (фосфогипса), разработанная в МИСИ им.Куйбышева, испытана на Хорошевском ЖБИ Главмосстроя [17,116].

В самой технологии производства гипсовых строительных материалов заложены потенциальные возможности для улучшения их качества. Поэтому значительный теоретический и практический интерес представляет изыскание способов улучшения качества продукции, получаемой на основе низкомарочных и мономинеральных вяжущих, каким является  $\beta$ -полугидрат сульфата кальция. Целесообразно обеспечить высокую прочность и низкую остаточную влажность получаемых материалов непосредственно после прессования смесей. При использовании гипсовых вяжущих процессы прессования целесообразно вести на пластичных смесях с удалением из них избытка жидкой фазы до водосодержания, близкого к стехиометрическому.

Для обводненных смесей на основе дигидрата сульфата кальция процессу прессования должна предшествовать активационная обработка смесей или их компонентов, в случае использования сухих порошков двуводного гипса процесс прессования желателно вести с одновременным нагревом материала.

Из приведенных данных видно, что получение изделий из гипсосодержащих пород осуществляется двумя способами: получение изделий из гипсового сырья и последующая тепловая обработка и производство изделий

на основе предварительно полученных гипсовых вяжущих материалов. Выбор способа производства зависит от характеристики сырья: твердости, прочности, наличия и количества примесей. Из них наибольшее распространение получил второй способ, т.е. предварительное получение вяжущих материалов.

Из гипсовых вяжущих мировое признание получили гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ), не имеющие аналогов за рубежом [5,14,32,33,38]. Эти вяжущие можно изготавливать централизованно на гипсовых предприятиях или непосредственно при производстве изделий. При грамотном использовании ГЦПВ в соответствии с рекомендациями по проектированию, изготовлению и применению изделий и конструкций на их основе возможно использование гипса в наружных конструкциях и в зданиях с повышенной влажностью воздуха, а также в некоторых несущих конструкциях.

Использование высокопрочного гипсового или ангидритовых вяжущих при производстве ГЦП и ГШЦП вяжущих обеспечило получение быстротвердеющих водостойких вяжущих М 400 (ТУ 91-0284757-90) [105].

Известна технология быстротвердеющих гидравлических композиционных гипсовых вяжущих (КГБ) и водостойких гипсовых вяжущих низкой водопотребности (ВГВНВ) ТУ 21-53-110-91.

Изготовление изделий из бетонов на этих вяжущих не требует тепловой обработки, что позволяет рекомендовать их для изготовления железобетонных изделий на заводах ЖБИ, исключая тепловлажностную обработку. Эффективны они и при монолитном строительстве, т.к. бетонирование можно осуществлять и при отрицательных температурах без применения специальных мероприятий, используемых при укладке аналогичных бетонов на портландцементе.

Известно получение эффективных стеновых бетонных камней на основе водостойких гипсовых вяжущих, которые характеризуются прочностью при сжатии до 15 МПа, средней плотностью от 700 до 1600 кг/м<sup>3</sup>, морозостойкостью 25-100 циклов. Они предназначены для возведения наружных и внутренних стен зданий. Изготавливаются без тепловой обработки с использованием местных заполнителей, в

т.ч. из различных техногенных отходов, или из ячеистого гипсобетона [110,112,113,114].

Высокоэффективный отделочный композиционный материал «Столица» [110,112] получают на основе гипсового вяжущего для наружной отделки фасадов зданий. Характеризуется высокими физико-механическими показателями, пожаробезопасностью, стойкостью к кислой и щелочной средам, высокой декоративностью, пылеотталкивающими свойствами и экологичностью. Имеют следующие свойства: плотность более  $1800 \text{ кг/см}^3$ ; прочность при сжатии не менее 60 МПа, при изгибе - не менее 12 МПа; коэффициент размягчения - не менее 0,9; морозостойкость - не менее 150 циклов.

Сборные полы из гипсоволокнистых листов (ГВЛ) [110]. ГВЛ- экологически чистый однородный строительный материал, полученный методом полусухого прессования из гипса марок Г-4, Г-5 и целлюлозной макулатуры, распущенной до волокон длиной 1-4 мм.

ГВЛ обладает всеми преимуществами материалов на основе гипса: обеспечивает высокую огнезащиту; способствует поддержанию оптимальной влажности в помещении за счет впитывания излишней влаги из воздуха, а при необходимости отдает ее обратно; благодаря низкой теплопроводности препятствует потерям тепла.

Наиболее перспективным является применение гипсовых вяжущих [29,30,34,35,110,111,112,113,114,116,118] :

- в производстве наружных ограждающих конструкций (гипсовый кирпич, камни, блоки, панели). Наружные стены из гипсовых изделий по сравнению со стенами из керамического кирпича и керамзитобетона на  $1 \text{ м}^2$  стены «в деле» требует соответственно в 2-2,5 раза меньше топлива; в 2-1,3 раза трудозатрат и в 1,5 раза - капитальных вложений, а потребность в транспорте снизится на 25-30 %;

- панели для внутренних перегородок и основания под полы; перегородки по приведенным энергозатратам в 2-3 раза и по трудозатратам в 1,5-2,5 раза экономнее перегородок из керамического кирпича и бетона и в 2 раза легче их;

- сборные (перегородки, подвесные потолки и т.п.) и сборно-монолитные (покрытия, полы) конструкции; использование ГКЛ и ГВЛ для устройства каркасных



перегородок и отделки помещений только за счет устранения «мокрых» процессов, сокращает сроки отделочных работ в летнее время в 2-2,5 раза, а в зимнее- в 3-4 раза при сокращении отделочных операций на 40-50 %;

-декоративные и акустические изделия, высокие технические и эстетические свойства которых делают их незаменимыми при отделке интерьеров зданий различного назначения;

-устройство стяжек и оснований наливных полов из высокопрочных гипсовых, ангидритовых, в том числе и водостойких сухих смесей, не требует последующей сушки;

-шпатлевки, клеи, отделочные и штукатурные растворы из сухих гипсовых смесей, модифицированных различными химическими и минеральными добавками;

-в дорожном строительстве: для оснований автомобильных дорог и в качестве добавок в асфальтобетонные смеси с использованием фосфогипсовых вяжущих и фосфогипса;

-для реставрационных и ремонтных работ, в т.ч. и для утепления ограждающих конструкций (сухие гипсовые растворные и бетонные смеси, теплоизоляционные материалы, слоистые изделия и т.п.).

### **1.3. Повышение эксплуатационных свойств гипсовых вяжущих и изделий на их основе**

Причину низкой прочности гипсового камня практически все исследователи объясняют его высокопористым строением с преобладанием в нем макропор. Более 90 % объема пор в гипсовом камне составляют макропоры диаметром более 0,01 мкм, в том числе объем пор, проницаемых для воды, т.е. диаметром более 1мкм не менее 40-70 %. Образование макропористой структуры гипсового камня обусловлено тем, что при затворении вяжущего водой образуются крупные игольчатые кристаллы двуводного гипса (со средними размерами 20-40x0,5-2 мкм), которые хаотично переплетаясь между собой, образуют высокопористую "войлочную» структуру. Природный гипсовый камень, который характеризуется плотной структурой

(водопоглощение его не превышает 3-4 %) считается достаточно водостойким материалом (коэффициент размягчения выше 0,60).

Экспериментальные подтверждения факта низкой прочности гипсовых материалов вследствие его высокой пористости нашло в работах Г.С. Рантунович [93,94,95], В.Б.Ратинова, В.В.Иваницкого, и Л.Я.Клыковой [51,52,53].

Гипсовые материалы получали путем прессования смеси при водогипсовом отношении, равном 0,18-0,22 из низкомарочного вяжущего  $\beta$ -модификации, и путем литья смеси при водогипсовом отношении, равном 0,25 из супергипса  $\alpha$ -модификации. При обоих способах формования образуется структура материала с низкой пористостью и высокой прочностью порядка 50-60 МПа. Так, общая пористость, в частности прессованного материала, составляет около 15 % с распределением пор по размерам в области 0,01-1 мкм, в то время как материала, полученного путем литья из того же вяжущего (при водогипсовом отношении 0,3)-40 % с максимумом кривых распределения пор в области 0,2-10 мкм. Таким образом, при приближении характеристик порового пространства гипсового камня к цементному, их прочностные показатели становятся сопоставимыми. Таким образом, одним из условий повышения прочности и водостойкости гипсового камня является регулирование пористости твердеющей гипсовой смеси.

Многочисленные исследования [22,23,47,51,93] показали что, низкая водостойкость гипсового камня обусловлена растворимостью двуводного сульфата в воде. Причем, в первую очередь  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяется в местах контактов кристаллических сростков, вследствие повышенной их растворимости по сравнению с правильно сформированными кристаллами [51].

Кристаллизационные контакты вследствие деформированной кристаллической решетки обладают избытком свободной энергии, следовательно, повышенной растворимостью [51].

А также в работе [51] установлено, что падение прочности гипсового камня при его увлажнении на 65-75 % объясняется расклинивающим действием воды и только 12-

15 % потери прочности протекает в процессе растворения кристаллов двуводного гипса.

В работе Р.В. Иванниковой [51] показано, что понижение прочности гипсовых изделий при контакте с поверхностно-активной средой обусловлено адсорбционным эффектом, влияние которого во влажной среде усиливается растворяющим действием воды. Таким образом, для повышения водостойкости гипсовых материалов необходимо отдать предпочтение использованию добавок и наполнителей, способствующих повышению плотности изделия, уменьшению дефектности кристаллов двуводного гипса, блокированию кристаллизационных контактов гипсового раствора труднорастворимыми соединениями.

Для повышения водостойкости гипсовых вяжущих в состав вяжущих вводились известь, шлаки и пуццоланические добавки. Разработанные Уральским политехническим институтом вяжущие называются гипсоизвестковошлаковыми вяжущими.

Для получения высокопрочных гипсовых вяжущих предложены технологии «супергипса» (ОА «ВНИИСтром им. П.П. Будникова») и высокопрочного гипса (ИТТФ АН Украины, Пермский политехнический институт, УралНИИСтромпроект). Отличительной особенностью технологии Пермского политехнического института является то, что при использовании рядового гипсового сырья можно получать вяжущее с регулируемыми в широком диапазоне сроками схватывания, водопотребностью и прочностью (до  $1000 \text{ кг/см}^2$ ), что особенно важно на действующем оборудовании гипсовых предприятий [110,112,113,114].

Однако, указанные технологии отличаются сложностью технологического процесса.

В МГСА разработаны технологии водостойких гипсовых вяжущих- композиционных гипсовых вяжущих (КВГ) и водостойких гипсовых вяжущих низкой водопотребности (ВГВИВ), которые допускаются по ТУ-21-53-110-91.

Используя основы механо-химической активации, варьируя сырьевые материалы, в основном техногенные, можно получить вяжущие высокой

прочности, водопотребностью 0,28 до 0,4, с коэффициентом размягчения более 0,8, способные твердеть и при отрицательных температурах.

Разработанное под руководством проф. А.В. Ферронской водостойкое гипсовое вяжущее низкой водопотребности позволило снизить количество используемого в его составе портландцемента в 2-3 раза по сравнению с ГЦПВ, и получить вяжущее для бетонов повышенной долговечности [113].

Однако в составе этих вяжущих содержится определенное количество портландцемента, что также сказывается на стоимости вяжущего.

М.С. Садуакасовым [98,99,100] разработаны пластифицированные гипсовые вяжущие, полученные введением пластифицирующих добавок на стадии переработки материала. При этом снижалась водопотребность и повышались прочностные характеристики вяжущих. Были получены две новые разновидности гипсовых вяжущих - пластифицированные и низкой водопотребности.

Повышение водостойкости и морозостойкости изделий из гипсовых вяжущих с улучшением структуры и свойств плотных и пористых гипсобетонов достигалось за счет введения химических добавок, в том числе гидрофобных и полимерных [28,29,41,46,55,58,60,126,131,132].

Однако использование химических и полимерных добавок иногда затруднено недоступностью из-за отсутствия в данном экономическом регионе соответствующей отрасли и осложнением технологического процесса ввиду установки дополнительного оборудования для доставки, хранения, дозирования.

Повышение водостойкости и прочностных характеристик гипсовых вяжущих осуществляется использованием наполнителей и модифицирующих добавок [3,6,8]

В работе [3] исследовалось влияние различных наполнителей на свойства гипсовых строительных материалов. Наполнители были разделены на три группы: 1-гипсовая мука, доломитовая мука, мелкий кварцевый песок, размолотый до удельной поверхности 1500-2000 см<sup>2</sup>/г без введения химических

добавок; 2-кварцевый песок, подвергнутый механохимической активации путем измельчения до удельной поверхности 1500-2000 см<sup>2</sup>/г с химическими добавками; 3-добавки, подвергшиеся термоактивации: цеолитсодержащие туфы, подвергнутые термоактивации при температуре 750 °С в течение 1 ч.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее долговечны изделия с наполнителями: гипсовой мукой; кварцевым песком и термоактивированным-цеолитсодержащим туфом, активированными известью, кварцевым песком, активированным жидким натриевым стеклом.

Физико-химическими методами установлено, что тонкоизмельченный гипс (гипсовая мука) при рекристаллизации заполняет капиллярные поры и снижает общую пористость гипсового камня.

При взаимодействии извести и активного кремнезема и глинозема в термоактивированном цеолитсодержащем туфе, возможно образование аморфных низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, также уплотняющих поровую структуру гипсового камня за счет образования малорастворимых соединений.

Наиболее эффективными оказались химические добавки, имеющие общий ион Ca<sup>2+</sup> с гипсом и дающие щелочную среду водной вытяжки: известь, силикаты и алюминаты кальция.

Коровяковым В.Ф., Ферронской А.В. [118] при разработке композиционных гипсовых вяжущих, в качестве наполнителей были использованы активные минеральные добавки осадочного происхождения (диатомиты, трепелы, опоки, глиежи), вулканического (пеплы, туфы, трассы) и малоактивные добавки (глиежи, пылевидные отходы при обжиге керамзита, а также золы, шлаки, стеклобой).

В качестве вяжущего был использован гипс  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций, полученные из природного сырья и отходов промышленности (фосфогипс, борогипс), портландцемент и его разновидности, а также известь в сочетании с кремнеземсодержащими минеральными добавками и без них, а также химические добавки.

В качестве химических были использованы пластифицирующие, воздухововлекающие, регулирующие сроки схватывания, а также комплексные добавки.

На основе проведенных исследований получены композиционные гипсовые вяжущие, обладающие прочностью в 1,3-1,5 раза выше прочности исходного гипсового вяжущего и повышенной водостойкости, позволяющей их использование вместо портландцемента при производстве стеновых изделий из тяжелого и легкого бетонов в виде кирпича, блоков, камней, панелей, самонивелирующихся стяжках полов, при строительстве малоэтажных домов.

В работе Айрапетова Г.А. с сотрудниками [3] в качестве наполнителя при разработке многокомпонентного гипсового вяжущего был использован микрокремнезем совместно с известью, пластифицирующей добавкой. Разработанные вяжущие отличались повышенной прочностью и водостойкостью, обусловленные образованием низкоосновных гидросиликатов кальция в процессе гидратации.

Из вышеприведенного видно, что гипсовые вяжущие и изделия могут быть использованы не только для конструкций, используемых внутри помещения, а также в производстве наружных ограждающих конструкций. Это стало возможно благодаря разработке и выпуску гипсовых вяжущих повышенной водостойкости.

Наметились способы повышения водостойких гипсовых материалов путем использования активированных наполнителей различного химико-минералогического состава и метода прессования.

Предлагаются наиболее перспективные пути применения гипсовых материалов и изделий в строительстве.

Однако, учитывая опыт применения гипсовых материалов в древнем зодчестве Кыргызстана, повышенные эколого-экономические преимущества гипсовых изделий, наличие гипсосодержащего сырья с примесями карбонатов, глины, солей, то целесообразным видится разработка рациональной технологии

изготовления гипсовых изделий для жилищного строительства при невысоких капиталовложениях.

#### **1.4. Влияние добавок различного химико-минералогического состава на физико-химический процесс твердения гипсовых вяжущих**

Твердение пространственных дисперсных структур на основе минеральных вяжущих веществ согласно представлениям о природе кристаллизационного структурообразования происходит в результате срастания отдельных кристаллов в процессе выделения их из пересыщенных водных растворов с образованием кристаллизационных контактов [31,91,92,101].

Для формирования развитой кристаллизационной структуры необходимо некоторое определенное соотношение скоростей образования новой фазы и образования структуры. При несоблюдении этого соотношения структура будет иметь низкую прочность или вообще не сформируется.

Механизм схватывания  $\alpha$ - и  $\beta$ - полуhydrата  $\text{CaSO}_4$  заключается в следующем: полуhydrат после затворения водой диссоциирует на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  пока не будет достигнута концентрация насыщения. Поскольку растворимость полуhydrата выше, чем дигидрата, полученный раствор является пересыщенным по отношению к последнему. Процесс растворения сильно неупорядоченного  $\beta$ - полуhydrата протекает быстрее, чем  $\alpha$ - полуhydrата, состоящего из хорошо оформленных кристаллов [31].

В течение индукционного периода образуются зародыши кристаллов дигидрата, которые могут возникать как в растворе, так и на поверхности зерен полуhydrата. Зародышеобразование на поверхности частиц исходной фазы, при котором наблюдаются сильные локальные пресыщения, особенно проявляются в пастах, но может возникать и в суспензиях. Скорость твердения в индукционный период небольшая вследствие малой поверхности еще образующихся кристаллов дигидрата и определяется скоростью зародышеобразования, а также скоростью роста кристаллов.

В зависимости от свойств исходных материалов, технологических факторов и условий кристаллизации в процессе твердения гипсовый камень приобретает различную структуру.

Структура гипсового камня характеризуется формой кристаллов дигидрата, их размерами и степенью совершенства [31].

Формирование структуры в затвердевшем гипсе протекает в три стадии.

В течение индукционного периода, который продолжается до начала твердения, образуются несвязанные друг с другом зародыши дигидрата сульфата кальция. Консистенция гипсовой смеси остается еще жидкой. После того, как появляется достаточно большое количество зародышей дигидрата, начинается рост кристаллов. Между продуктами гидратации образуются межкристаллические контакты, что приводит к формированию трехмерной решетки из кристаллов дигидрата и сопровождается твердением и повышением прочности гипсового камня. Более высокая растворимость  $\beta$ -полугидрата в сравнении с  $\alpha$ -полугидратом приводит к возникновению значительного количества зародышей кристаллов, вследствие чего ограничивается возможность образования отдельных крупных кристаллов.

При гидратации  $\beta$ -полугидрата появляются характерные формы в виде пучков длинных и тонких кристаллов дигидрата, исходящих из одного центра. Размеры кристаллов образующегося дигидрата зависят от водогипсового отношения: чем больше это отношение, тем крупнее кристаллы [4,31]. Кристаллы дигидрата в затвердевшем гипсе переплетаются в виде войлока, причем в том случае, когда зерновой состав дигидрата обуславливает образование очень тонких прослоек между кристаллами, следует ожидать получение очень неупорядоченного материала [31,37,45,52].

Известно, что к концу схватывания (15-20 мин) коагуляционная структура гипсового теста превращается в конденсационную благодаря достаточно быстрому протеканию процесса коллоидации двуводного гипса и началу перехода его в двуводный гипс [31,37,45,52]. Образование первичных кристаллов двуводного гипса коллоидных размеров сопровождается



увеличением объемной концентрации твердой фазы вследствие меньшей плотности двуводного гипса по сравнению с полуводным. Увеличение объема твердой фазы приводит к возникновению в твердеющей системе гипс-вода стесненного состояния, в результате чего становится возможным контактирование первичных кристаллов двуводного гипса, их объединение и укрупнение в связи с развитием перекристаллизации [4,32,52].

К 2 ч. твердения гипс обладает хорошо развитой кристаллизационной структурой, о чем можно судить по ее прочности, однако процессы гидратации к этому сроку в твердеющей системе еще не завершаются. Термические исследования показывают, что свободная вода, удаляемая при 105 °С, в твердеющей системе практически отсутствует. Вода начинает удаляться при t 120-180 °С, что свидетельствует о значительной величине энергии ее связи с твердой фазой [52].

В период до 7 сут. твердение происходит благодаря превращению конденсационной структуры в кристаллизационную, которой свойственна достаточно высокая прочность [4,31,32,52].

Использование добавок изменяют условия структурообразования в гипсовом камне, что влияет на механические свойства материалов.

Механизм действия добавок зависит от их свойств и часто носят комплексный характер. Так, замедлители уменьшают скорость образования зародышей кристаллов, скорость роста, габитус кристаллов.

Комплексные добавки, состоящие из различных материалов, обладают полифункциональным действием [87,91,93,94,96].

Например, на первой стадии твердения проявляется влияние ПАВ-замедлителя, повышается пластичность теста, которое длительное время не набирает прочность.

На второй стадии основное действие проявляет электролит, благодаря чему наступает быстрая кристаллизация.

Введение замедлителей схватывания отрицательно сказывается на конечной прочности гипсовых изделий [96,108,109].

В работах [110,115,116,129] установлено, что для регулирования свойств гипсовых вяжущих целесообразно использовать электролиты, которые воздействуют на нормальную густоту, сроки схватывания и прочностные характеристики.

Из анализа гипсового сырья видно, что природное сырье сопровождается наличием глинистых и кремнистых примесей, карбонатов и солей. Поэтому значительный интерес представляет исследование процесса структурообразования гипсовых вяжущих при совместном содержании в сырье вышеуказанных примесей.

Исследования по изучению влияния некоторых примесей на параметры получения и свойства гипсовых вяжущих веществ  $\alpha$ - $\beta$  модификации проведены П.И. Боженковым и Ю.Г. Мещеряковым, А.Т. Логвиненко и М.А.Савинковой [23,63]. Поскольку сопутствующими примесями гипсового сырья являются магнезит, доломит, кальцит, глинистые минералы, кварц, соли, то значительный интерес представляет исследования названных минералов как на процесс дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , так и свойства гипсового камня при гидратации полуводных модификаций гипса.

В работе [63] установлено, что природный магнезит, содержащийся в гипсовом сырье, при его обработке в области температур 150-300 °С играет положительную роль на процесс гидратации. Мелкие прочные зерна карбоната магния являются центрами кристаллизации и ускоряют кристаллизацию вторичного двуhydrата сульфата кальция. Наиболее благоприятное влияние карбонат магния как кристаллический микронаполнитель оказал на полугидрат сульфата кальция, полученный при температуре 300 °С. Вторичный двуhydrат сульфата кальция кристаллизован в виде мельчайших иголок размером 4,59 мкм, срастающихся и переплетающихся между собой.

В случае добавки кальцита, мелкие прочные зерна его, как и доломита создают дополнительные центры кристаллизации, а сравнительно медленное твердение материала, не содержащего двуhydrат, обеспечивает постепенное

создание кристаллического каркаса новообразований без значительных внутренних напряжений и, следовательно, прочной структуры.

Доломит, который также является кристаллическим микронаполнителем, повышает механическую прочность материала, состоящего из  $\beta$ -полуhydrата.

П.И.Боженным и Ю.Г. Мещеряковым [23,73] исследовано влияние содержания аморфного кремнезема, кварцевого, песка, мрамора, магнезита, доломита, глины и глинистого сланца на свойства гипсовых вяжущих веществ. Вышеуказанные примеси измельчались до удельной поверхности 1600-2000 см<sup>2</sup>/г и вводились в сырье или вяжущее. Ими установлено, что тонкодисперсные примеси горных пород, при содержании их в количестве до 20 %, на прочностные показатели материала практически не влияют. Увеличение их содержания до 40-80 % приводит к существенному снижению прочности образцов с 5 МПа (без добавок) до 0,4 МПа (80 % магнезита), и это, несмотря на то, что водопотребность вяжущего снижается.

В работах А.В. Волженского [30,31] установлено, что введение глинистого компонента улучшает свойства строительного гипса. Существует мнение [31], что в продуктах низкотемпературного обжига эта примесь является инертным компонентом. При схватывании строительного гипса глинистые частицы вкрапливаются между кристаллами вторичного двуhydrата сульфата кальция, мешают контакту между ними, чем ослабляют кристаллизационную структуру.

П.И. Боженов и Ю.Т. Мещеряков утверждают [23] об отрицательном влиянии на качество гипсового вяжущего содержания глины. При введении ее в количестве 5 % марка гипсового вяжущего снизилась с Г-6 до Г-5, а при увеличении глины до 20 %, прочность на сжатие образцов полуторачасового возраста всего 1,6 МПа, т.е. не соответствовало марке Г-2.

В работе [29] установлено положительное влияние каолина на материал, обожженный при 200 °С ( $\beta$ -полуhydrат).

В работе [29,50] исследовано влияние глинистых пород на свойства гипсового камня и установлено, что добавка карбонатных глинистых пород до

15 % с повышенным содержанием песчаных частиц способствует упрочнению гипсового камня. Это вызвано пластифицирующим воздействием глинистой составляющей и одновременным протеканием ионно-обменных процессов в системе глина-вода с образованием гидросиликатов кальция коагуляционной структуры.

Однако синтез удлиненных кристаллов дисульфата кальция способствует выдавливанию таких прослоек дисперсионной среды из коагуляционной структуры глина-вода с образованием точечных контактов, имеющих более высокие прочности, чем коагуляционные.

Химическая активация глинистой составляющей введением в состав смеси (1-3 %) извести и 0,5 %  $K_2SO_4$  повышает прочность глиногипсовой композиции за счет воздействия добавок, как на глинистую, так и гипсовую составляющую.

Джумагуловой Ж. [50] было исследовано влияние минералогического состава глинистой составляющей на свойства гипсового камня. При сравнении карбонатных суглинков и глинистых сланцев было установлено более эффективное воздействие суглинков на прочностные характеристики гипсового камня. По-видимому, упрочняющее воздействие оказывают карбонаты и кремнезем, содержащийся в суглинках.

Ею же было установлено, что чем дисперснее глинистые частицы, тем снижается эффект упрочнения гипсового камня. Этот факт косвенно подтверждает, что глинистые вещества в чистом виде снижают прочность гипсового камня.

Однако, искусственно приготовленные глиногипсы (ганч), как известно, долговечны. По-видимому, доминирующую роль играет метод приготовления ганча, который основан на тщательном длительном смешивании тонкоизмельченных порошков глины, гипса с водой.

Месторождения гипсов сопровождаются прослоями, линзами разноцветных глин, алевролитов, известковых песчаников, известняков, мергелей.

Известно, что природные образования тонкозернистого кристаллического гипса, перемешанного с глиной или суглинками называются глиногипсами [8]. Количество гипса в них колеблется от 50 до 95 %.

А смеси сернокислого ( $\text{CaSO}_4$ ) и углекислого кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) называют глинокарбонатогипсами. Содержание сернокислых солей в них колеблется от 50 до 75 %, а количество углекислых солей-свыше 5 % [8].

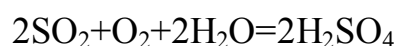
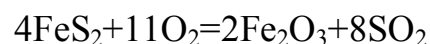
По мнению Циглера Б.С. [8,50] причинами генезиса глиногипсов могут быть различные способы и условия.

Так, глиногипс образуется в условиях угасания озер и лиманов степных засушливых районов за счет одновременного выпадения мелкокристаллического гипса и глинистого терригенного материала, приносимого суши. После затухания водный бассейн заливается и образует кровлю из гумусового слоя.

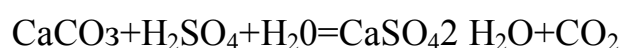
В пустынях и полупустынных зонах глиногипс образуется на поверхности в виде дюн и барханов из материала, приносимого ветром из районов разрушения гипсосодержащих пород.

Глиногипс может образоваться также путем замещения пластов известняков, воздействием на них серной кислоты, содержащейся в водных растворах, приносимых грунтовыми или поверхностными водами, которые, испаряясь, оставляют сернокислые соли. Источником серной кислоты являются сульфиды (пирит), находящиеся в рассеянном состоянии, как в самих известняках, так и в соседних породах (метасоматический процесс).

Реакция при этом может происходить по формуле:



Образующаяся серная кислота соединяется с карбонатом кальция, образуя гипс и выделяя углекислоту, по реакции:



Не исключена возможность образования глиногипсов в результате влияния грунтовых вод на ангидрит и превращения ангидрита в гипс с

последующим выносом в водных растворах гипсов в места накопления глиногипсового материала.

Глиногипс образуется также под действием сероводорода, полученного в результате разрушения органических веществ (биогенный процесс):



В континентальных районах по причине температурных разностей (жаркое лето и холодная зима), происходит своеобразное «выпаривание» водных растворов ранее содержащих сернокислые соли, за счет осадков которых образуется гипсовый горизонт почв.

В различных местах глиногипсы известны под разными названиями.

В степных районах юго-востока России эта порода называется слюдяной глиной, в Волгоградской области «глиногипс», а в Ленинградской-«гажа».

В Закавказье порода, представленная смесью сернокислого кальция и глины, называется гажей. В Ганджинском районе Азербайджана-глиногипс называют «ганджей». В Туркмении, Узбекистане, Кыргызстане-гипс с примесью лесса в виде камневидной хорошо сцементированной породы называют «ганч», а в виде сыпучей, слабо сцементированной рыхлой породы называют - «арзик». В американской литературе-гипсит (gypsite).

В данной работе мы изучили химико-минералогический состав месторождений гипса, содержащих повышенное количество глин, карбонатов, провели физико-химические исследования, с целью разработки рекомендации для рационального использования их в жилищном строительстве при незначительном капиталовложении.

На основе литературных источников [2,8,50,54,103,110] и анализа химического и минералогического состава наиболее значимых гипсосодержащих пород Кыргызской Республики предложена классификация, которая приведена в табл.1.2.

Минералогический состав гипсоносных пород приведен в табл.1.1. Анализ гипсовых пород Кыргызской Республики показывает (табл.1.1 и 1.2), что Сарджи-Агачское и Шамсинское месторождения могут быть отнесены к

глиногипсам. Отмечается высокое содержание карбонатов (12,3 %) и глини в Сулу-Терекском месторождении, которое может быть отнесено к карбонатоглиногипсам. Особенность данного месторождения в низком содержании гипсовой субстанции (41,67 %).

В гипсах Боорду отмечается высокое содержание карбонатов.

Наблюдается достаточно высокое содержание глинистых компонентов, карбонатов и солей и во всех других известных породах, содержащих высокое содержание  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Изучение влияния указанных примесей на свойства материалов при получении из них гипсовых вяжущих представляет значительный интерес.

Таблица 1.1 - Минералогический состав гипсоносных пород

| Месторождения | Содержание минералов в %               |                   |                   |                   |                 |                  |                                 |                   |      |
|---------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|---------------------------------|-------------------|------|
|               | CaSO <sub>4</sub><br>2H <sub>2</sub> O | CaSO <sub>4</sub> | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | Глин.<br>минер. | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | MgSO <sub>4</sub> | NaCl |
| Кара-Кичи     | 80,84                                  | -                 | 6,50              | 5,20              | 3,91            | 4,15             | -                               | 0,21              | 0,2  |
| Шамси         | 70,93                                  | 15,01             | 2,01              | 0,31              | 12,13           | -                | 0,11                            | 0,09              | 0,12 |
| Сарджи-Агач   | 35,56                                  | 18,8              | 8,5               | 9,08              | 22,54           | 6,31             | 0,01                            | 0,72              | 1,45 |
| Боорду        | 82,98                                  | 2,94              | 5,67              | 4,37              | 1,96            | -                | 0,29                            | 0,29              | 0,2  |
| Сулу-Терек    | 41,67                                  | 0,97              | 8,1               | 4,2               | 51,2            | -                | 0,41                            | 0,29              | 0,11 |
| Ташлак        | 90,78                                  | 5,97              | 1,19              | 1,2               | 1,94            | -                | 0,07                            | 0,04              | 0,12 |
| Наукат        | 93,12                                  | 4,02              | 0,83              | -                 | 2,03            | -                | 0,03                            | 0,12              | 0,24 |
| Сан-Таш       | 81,12                                  | 4,01              | 2,04              | 1,25              | 10,14           | -                | 0,12                            | 0,34              | 0,14 |



Таблица 1.2 - Характеристика некоторых месторождений гипсовых пород Кыргызской Республики

| № п/п | Наименование месторождения                    | Содержание, %                        |                   |           |                             |      | Балансовые запасы                                       | Тип сырья          | Примечание   |
|-------|---|--------------------------------------|-------------------|-----------|-----------------------------|------|---|--------------------|--|
|       |   | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | CaSO <sub>4</sub> | Карбонаты | Глин. примеси               | Соли |   |                    |  |
| 1     | 2   | 3                                    | 4                 | 5         | 6                           | 7    | 8   | 9                  | 10   |
| 1     | Сулу-Терекское, Чуйская обл.                  | 41,67                                | 0,97              | 12,3      | Остальное мергелистые глины | 0,83 | Запасы по чистому гипсу 100-150 тыс.т.                  | Карбонатоглиногипс | Пласт белого мелкокристаллического гипса. Залегает среди мергелистых глин в виде прожилков, отдельных линз. Сумм. содержание гипса в породе 30-40 %. |
| 2     | Наукатское, Араванский р-н                    | 93,12                                | 4,02              | 0,83      | Пролойки глин               | 2,03 | 958 тыс.м <sup>3</sup>                                  | -                  | -  |
| 3     | Бактерекское, Нарынская обл Тянь-Шаньский р-н | 93,49                                | 0,75              | -         | -                           | -    | А-571,5 тыс., В-90,9 тыс., С-691-тыс.                   | Гипсовое сырье     | -  |
| 4     | Кара-Кичинское Нарынская обл.                 | 73,5-96,3                            | -                 | 11,70     | 3,91                        | 0,21 | С <sub>2</sub> -300 тыс. открытая разработка-119 тыс.т. | Гипсовое сырье     | Цвет гипсов от белого до темно-серого  |
| 5     | Кургак-Сайское Туюпский р-н                   | 90,4-96,99                           | -                 | -         | -                           | -    | Ориентировочные запасы                                  | Гипсовое сырье     | -  |

|    |                           |                          |                          |       |                             |      |   |                        |  |
|----|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|-----------------------------|------|---|------------------------|--|
|    |                           |                          |                          |       |                             |      | 5100 тыс.т.   |                        |  |
| 6  | Кырк-Кольское             | 91,86                    | 1,37                     | 1,50  | -                           | 0,45 | C <sub>2</sub> -772 тыс.т.  | Гипсовое сырье         | -  |
| 7  | Санташское, Тюпский р-н   | 81,12                    | -                        | -     | 2,11                        | 0,39 | 380 тыс.т.  | Гипсовое сырье         | Гипс загрязнен кирпичной глиной и зеленовато-серой глиной  |
| 8  | Сраджи-Агачское           | 8,98-95,56<br>3,57-46,11 | 4,38-18,82<br>3,02-10,84 | 12,16 | Остальное мергелистые глины | 0,41 | По категории C <sub>2</sub> -4320 тыс.т.                          | Глино-Гипс             | Глиногипсный горизонт состоит из гипсованных желтовато-серых и менее красновато-бурых песоченных глин  |
| 9  | Ташлакское, Сузакский р-н | 98,78                    | 5,78                     | 1,19  | 1,94                        | -    | По категории А-184 тыс.т. В-156 тыс.т. C <sub>2</sub> -238 тыс.т. | Гипсовое сырье         | 2 пласта гипса туранского яруса верхн. мела разделены свитой коричневых глин, переслаиваясь с известняками и извест. песчаников. нижний пласт (основной) состоит из 4 пластов гипса, прослаившихся глинами и извест. |
| 10 | Шамсинское, Чуйская обл.  | 70,93<br>4 сорт          | 15,01                    | 2,42  | Остальное глина             | 0,32 | Уч. 1 по категории А+В 249 тыс.т.                                 | Гипсовое сырье, глино- | 1 уч. гипс залегает в красно-бурых гипсоносных глинах, образуя крупную   |

|    |                             |                |      |  |      |                                 |  |                               |  |
|----|-----------------------------|----------------|------|--|------|---------------------------------|--|-------------------------------|--|
|    |                             |                |      |  |      |                                 | Уч. 2 по категории С <sub>2</sub> -50 тыс.т.<br>Уч. 3 30 тыс.т. 0,93 | гипс                          | линзу, мощн. 273, протяж.200 м.<br>2 уч. пласта мощн. 0,5-2 м., протяж. 150 м.<br>На 3-м уч. имеются 3 тонких пласта мощн.0,8 м. Протяж. 100 м гипс загрязнен глиной |
| 11 | Калача,<br>Баткенский р-н   | 99,69          | -    | -  | -    | -                               | 19,5 млн.т.  | Гипсовое сырье                | -  |
| 12 | Каннское,<br>Каджисай       | 97,8-<br>99,11 | -    | -  | -    | -                               | 900 тыс.м <sup>3</sup>   | Гипсовое сырье                | -  |
| 13 | Боорду,<br>Кадамжайский р-н | 82,98          | 2,94 | CaCO <sub>3</sub><br>5,67<br>MgCO <sub>3</sub><br>4,37 | 1,96 | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |  | Гипсовое сырье, карбонатогипс | 7672 тыс.т.  |
| 14 | Доргун,<br>Ляйлякский р-н   | 92,3           | 1,34 | -  | -    | -                               |  | 23,4 млн.т.                   |  |

## **Выводы по главе 1**

1. При современной экологической ситуации назрела необходимость повышения защитных свойств строительных материалов, их экологической безопасности, комфортности, теплофизических и прочностных характеристик с использованием местного сырья.

2. Установлен глубокий исторический опыт использования в древнем строительстве на территории Кыргызстана гармонизированных материалов из глинистого и гипсового сырья, пластические и прочностные характеристики которых обусловили широкое применение; установлена совместимость и долговечность отделочных материалов, изготовленных на их основе; также использовались смешанные гипсовые вяжущие с модифицирующими добавками органического и минерального происхождения, полученные обжигом сырья с содержанием лессов, песчаных и железистых включений.

3. Показаны достоинства и преимущества гипсовых и композиционных гипсовых вяжущих изделий и широкий спектр современных изделий, которые нашли применение в строительстве.

4. Проведенный анализ гипсового и гипсосодержащего сырья республики, научные разработки по модифицированию свойств гипсовых вяжущих, накопленный опыт производства и применения гипсовых материалов является основанием для организации собственной гипсовой отрасли и выпуску экологически и теплоэффективных изделий из местного сырья.

## ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика сырьевых материалов

Согласно ГОСТ 4013 для производства гипсовых вяжущих веществ гипсовый и гипсоангидритовый камень должны иметь суммарное содержание гипса и ангидрита в пересчёте на гипс, как указано в табл.2.1

Таблица 2.1- Сорта гипсового и гипсоангидритового камня по ГОСТ 4013[99]

| Сорт | Содержание в гипсовом камне,<br>в % не менее       |                            | Содержание в<br>гипсоангидритовом камне,<br>в % не менее                                 |   |
|------|--|----------------------------|--|---|
|      | Гипса<br>$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Кристаллизационной<br>воды | Гипса и<br>гипсоангидрита<br>в пересчете на<br>$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Серного<br>ангидрита<br>( $\text{SO}_3$ ) |
| 1    | 95   | 19,88                      | 95   | 44,18                                     |
| 2    | 90   | 18,83                      | 90   | 41,85                                     |
| 3    | 80   | 16,74                      | 80   | 37,2                                      |
| 4    | 70   | 14,64                      | -  | -   |

В работе для получения гипсовых и смешанных гипсоизвестковых вяжущих был использован гипсовый камень Чангырташского месторождения, химический состав которого приведен в табл.2.2. [54,103]

Использовалась строительная известь 1-го сорта, в которой содержание  $\text{CaO} + \text{MgO}$  составляет 92%, содержание непогасившихся частиц 1%. Скорость гашения 15-20 мин., температура гашения 65-70<sup>0</sup>С.

В качестве наполнителей в смешанные гипсоизвестковые вяжущие использовались песок, известняк, ХОСР (хвосты флотационного обогащения сурьмяных руд), химический состав которых приведен в табл. 2.2

Песок характеризуется низким модулем крупности ( $M_k=1,5$ ) и высоким содержанием глинистых примесей (17%). Физико–механические характеристики и гранулометрический состав песка приведены в табл. 2.3, 2.4.

Таблица 2.2 - Химический состав сырьевых материалов

| №<br>п/п | Наименование<br>материалов                 | Содержание оксидов, % |                                |                                |     |       |      |                 |                  |                                    |                  |       |        |
|----------|--|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-------|------|-----------------|------------------|------------------------------------|------------------|-------|--------|
|          |  | SiO <sub>2</sub>      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | R <sub>2</sub> O | ППП   | Σ      |
| 1        | Гипс<br>Чангырташского<br>месторождения    | 1,75                  | 0,70                           | Следы                          | -   | 31,69 | 1,1  | 44,4            | -                | -                                  | -                | 20,17 | 99,81  |
| 2        | Известняк<br>Озгурушского<br>месторождения | 13,25                 | 2,69                           | 1,81                           | -   | 44,22 | 1,16 | 0,46            | -                | 0,71                               | -                | 35,69 | 99,99  |
| 3        | Зола ТЭЦ                                   | 51,57                 | 21,87                          | 3,70                           | -   | 3,09  | 1,24 | 1,47            | -                | -                                  | 0,52             | 16,54 | 100    |
| 4        | Песок                                      | 59,01                 | 14,44                          | 3,53                           | -   | 3,05  | 2,55 | 2,51            | -                | -                                  | 6,9              | -     | -      |
| 5        | ХОСР                                       | 70,93                 | 6,92                           | 0,73                           | -   | 12,67 | 0,03 | 0,82            | -                | -                                  | 0,67             | 7,23  | 99,97  |
| 6        | Суглинок<br>Толойконского<br>месторождения | 48,1                  | 12,53                          | 4,25                           | -   | 13,35 | 2,18 | 1,78            | -                | 3,79                               | 0,35             | 13,70 | 100,03 |

Таблица 2.3 - Гранулометрический состав песков

| Материалы            | Остаток на ситах, % |     |       |     |       |     |       |     |       |      |       |      |       |      |                 |     |
|----------------------|---------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|------|-------|------|-------|------|-----------------|-----|
|                      | 10                  |     | 5     |     | 2,5   |     | 1,25  |     | 0,63  |      | 0,315 |      | 0,16  |      | Процесс<br>0,16 |     |
|                      | част.               | п/л | част. | п/л | част. | п/л | част. | п/л | част. | п/л  | част. | п/л  | част. | п/л  | част.           | п/л |
| Ивановски<br>й песок | -                   | -   | 2,0   | 2,0 | 3,0   | 5,0 | 2,5   | 7,5 | 11,9  | 19,4 | 29,8  | 49,2 | 34,0  | 83,2 | 16,8            | 100 |

Таблица 2.4 - Основные физико-механические характеристики Ивановского песка

| № п/п | Наименование месторождения | $M_k$ | $\rho_{ист},$<br>г/см <sup>3</sup> | $\rho_{нас},$<br>г/см <sup>3</sup> | Содержание глин. частиц, % | Содержание крупных зерен, % | Содержание орган. частиц, % |
|-------|----------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1     | Песок Ивановский           | 1,5   |                                    | 1,455                              | 17,5                       |                             | -                           |

Используемые в работе известняки Озгурушского месторождения характеризуются средней плотностью 2260 кг/м<sup>3</sup>, истинной плотностью 2,58 г/см<sup>3</sup>; П=0,74-4,21%; В=0,5-2,3%; Rсж =89 МПа.

Главным породообразующим минералом является кальцит, плотностью 2670 кг/м<sup>3</sup>, твердостью 3- 4 по шкале Мооса. Примесями в известняке в незначительных количествах являются доломит CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, кварц, алюмосиликаты, магнезит.

Хвосты флотационного обогащения сурьмяных руд (ХОСР)- образуются после процесса обогащения руд содержащих до 1% сурьмы. Материал (огарок кремнистый) находится в виде дробленного камня размером от 5 до 50 мм.

Химический состав ХОСР приведен в табл. 2.2, минералогический состав: двуокись кремния, карбонат кальция и глиноземистый компонент.

Дифрактограмма исходного образца ХОСР представлена на рис. 2.1. и показывает, что основными компонентами отхода являются кремнезем в виде минерала кварца  $\beta$  – модификации гексагональной системы с параметрами решетки  $a = 4,413 \text{ \AA}$  и  $c = 5,405 \text{ \AA}$  и минерал кальцит  $CaCO_3$  гексагональной системы с параметрами решетки  $a = 4,99 \text{ \AA}$  и  $c = 17,06 \text{ \AA}$ , линии которого на дифрактограмме образца, обработанного концентрированной азотной кислотой, отсутствуют (рис. 2.2.), так как карбонат кальция активно взаимодействует с растворами кислот с образованием растворимых солей кальция, в данном случае нитрата кальция  $Ca(NO_2)_2$ .

Параметры кристаллической решетки кварца ХОСР, рассчитанные из экспериментальных данных, имеют следующие средние значения:  $a = 4,919 \text{ \AA}$  и  $c = 5,401 \text{ \AA}$ . Физико-механические характеристики ХОСР приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 - Физико-механические характеристики ХОСР

| Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Общая пористость, % | Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г | Содержание слюды, % | Содержание пылев, глин, илистых частиц, % | Содержание орг.примесей |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--|---------------------|---|-------------------------|
| 2610                                  | 1100                                  | 57,7                | 2400-2500                                | -                   | -   | -                       |

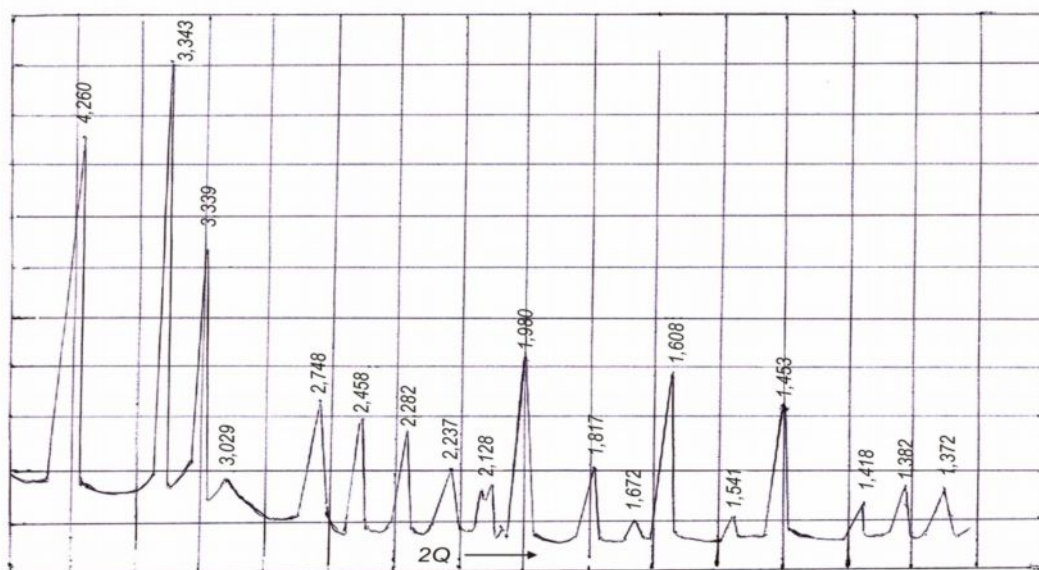


Рис. 2.1. Дифрактограмма исходного образца ХОСР

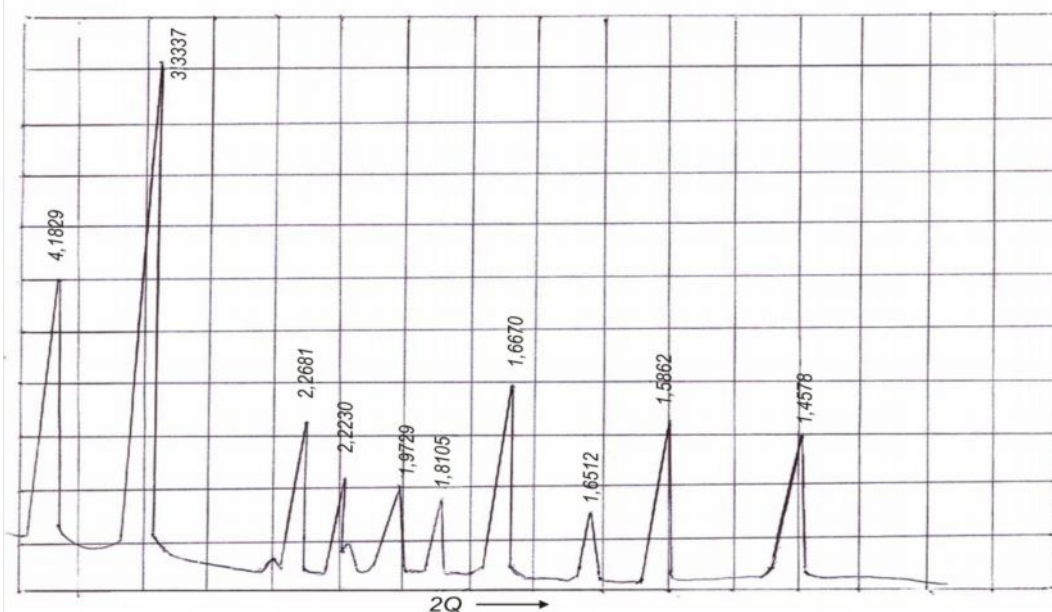


Рис. 2.2. Дифрактограмма образца обработанного концентрированной азотной кислотой



При получении глиногипсов в качестве глинистой составляющей использовались суглинки Толойконского месторождения, химический состав которых приведен в табл.2.3.

Гранулометрический состав суглинков Толойконского месторождения приведен в табл.2.6.

Таблица 2.6-Гранулометрический состав суглинка Толойконского месторождения

| Гранулометрический состав, % |               |              |             |            |            |
|------------------------------|---------------|--------------|-------------|------------|------------|
| Менее 0,01 мм                | 0,005-0,01 мм | 0,01-0,25 мм | 0,25-0,5 мм | 0,5-1,0 мм | 1,0-2,0 мм |
| 9,6                          | 41,5          | 42,7         | 2,05        | 1,2        | 3,0        |

Суглинки имеют желтовато-серый цвет. Пористость 40-46 % с карбонатными включениями. Согласно подсчетам [92] запасы по категориям А+В+С=1832 тыс.м<sup>3</sup>. Плотность  $\rho=2,67-2,77$  г/см<sup>3</sup>.объемная масса скелета грунта  $\rho_d=1,22-1,53$  г/см<sup>3</sup>. Скорость размокания от 40 секунд до часа.

Характер размокания: комоватый, пылевато-комковый, пылевато-агрегатный. Величина сцепления при естественной влажности лессовидных суглинков составляет от 0,15 до 0,79 кгс/см<sup>2</sup>. Максимальная влагоемкость составляет до 10-20 %. Число пластичности колеблется от 4,5 до 7,19; воздушная усадка-5,2 %.

Анализ результатов рентгенографического анализа (рис. 2.3.) показывает, что рентгенограмма суглинка в основном содержит дифракционные отражения (4,96; 4,47; 3,18; 2,57 Å), характерные для минералов гидрослюдистой группы. Отражения с межплоскостными расстояниями 7,13; 2,45; 2,12 Å-монтмориллонита 4,24; 3,34; 2,12; 1,81 Å- кварца.

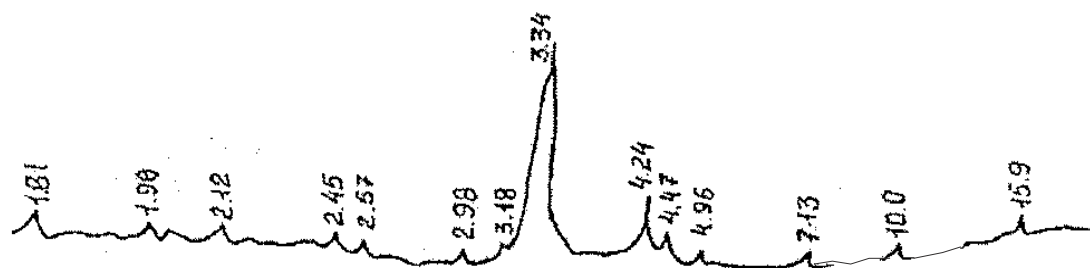


Рис. 2.3. Рентгенограмма суглинка

Термограмма (рис. 2.4.) представлена эндоэффектами при температурах 110- 600<sup>0</sup>С, свидетельствующими о потере адсорбционной воды, находящейся в виде гидроксильных групп (ОН); эндоэффектом при 840<sup>0</sup> разрушения кристаллической решетки минералов и разложения карбонатов кальция, магния. Небольшой эндоэффект при температуре 950 и 1050<sup>0</sup>С вызван появлением точечных расплавов и кристобаллита, силикатов и алюминатов кальция.

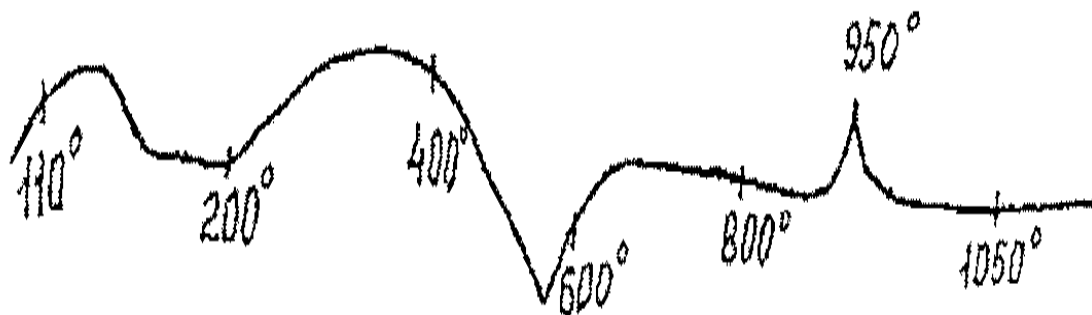


Рис. 2.4. Кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) суглинка.

В качестве органических наполнителей для глино-гипсовых изделий была использована солома, химический состав которых приведен в табл.2.7. [58].

Таблица 2.7 - Химический состав органических наполнителей

| Органические наполнители | Химический состав, %                                       |  |  |     |      |
|--------------------------|--|--|--|-----|------|
|                          | Целлюлоза<br>C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> | Лингин<br>C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>16</sub> | Пентазон<br>C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> | ППП | Зола |
| Солома                   | 50   | 12   | 20   | 18  | -    |

При исследовании физико-химических показателей соломы получены следующие результаты: прочность при растяжении-306,2 Н/мм<sup>2</sup>, средняя плотность 80 кг/м<sup>3</sup> при гигроскопической влажности 30%.

В качестве добавки в сухие смеси на основе гипсовых вяжущих использовалась кислота лимонная моногидрат пищевая. Технические условия. ГОСТ 908-2004. Характеристики приведены в табл.2.8; 2.9;2.10.

Таблица 2.8 - Органолептические показатели

| Наименование показателей | Характеристики                                    |
|--------------------------|---|
| Внешний вид и цвет       | Бесцветные кристаллы или белый порошок без комков |
| Вкус                     | Кислый, без постороннего привкуса                 |
| Запах                    | Отсутствие запаха                                 |
| Структура                | Сыпучая сухая, на ощупь не липкая                 |
| Механические примеси     | Не допускаются                                    |

Таблица 2.9 - Допустимые уровни содержания токсичных элементов

| Наименование токсичного элемента | Содержание токсичного элемента, мг/кг, не более |
|----------------------------------|---|
| Свинец                           | 0,5   |
| Мышьяк                           | 0,7   |

Таблица 2.10 - Физико-химические показатели

| Наименование показателя   | Норма                 |
|---|-----------------------|
| Идентификация лимонной кислоты  | Выдерживает испытание |
| Массовая доля лимонной кислоты моногидрата (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O), %, не менее | 99,5                  |
| не более  | 100,5                 |
| Массовая доля воды, %, не менее   | 7,5                   |
| не более  | 8,8                   |
| Массовая доля сульфатной золы, %, не более  | 0,05                  |
| Массовая доля сульфатов, %, не более  | 0,015                 |
| Массовая доля оксалатов, %, не более  | 0,01                  |
| Испытание на ферроцианиды   | Выдерживает испытание |
| Испытание на легкообугливаемые вещества   | Выдерживает испытание |
| Испытание на железо   | Выдерживает испытание |

При получении композиционных золонаполненных гипсовых вяжущих использовалась зола. Химический состав золы приведен в табл. 2.2, а гранулометрический состав золы в табл. 2.11.

Таблица 2.11- Гранулометрический состав золы-уноса, %

| № прочности | Остаток на ситах, мм |      |      |      |      |      |       |       |            |
|-------------|----------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|------------|
|             | 10                   | 5    | 3    | 2    | 1    | 0,5  | 0,25  | 0,15  | менее 0,15 |
| 1           | 11,04                | 4,26 | 2,90 | 3,64 | 3,21 | 7,02 | 6,02  | 14,55 | 47,93      |
| 2           | 9,78                 | 5,81 | 2,53 | 1,69 | 4,06 | 3,57 | 9,63  | 12,24 | 50,63      |
| 3           | 11,16                | 4,34 | 3,11 | 2,02 | 3,86 | 2,94 | 12,16 | 13,52 | 46,86      |

По минералогическому составу зола состоит из стекловидных и кристаллических фаз. Чем больше в золе содержится стекловидных частиц, тем выше их гидравлическая активность. Кристаллическая фаза золы состоит из аморфизированного обжигом глинистого вещества и зерен обломочного материала кварца, полевой шихты, карбоната кальция и магния, а также выделившихся из расплава двухкальциевого силиката, алюмината кальция, муллита и др.

На рентгенограммах исследуемых зол (рис.2.5.) имеются линии, характерные для кварца–  $d= 4,24; 3,34; 2,77; 1,81 \text{ \AA}$ , муллита–  $d= 3,35; 2,68; 2,52; 2,19 \text{ \AA}$  и карбоната кальция  $d= 3,03 \text{ \AA}$ .

Поверхность частиц шероховатая, по окружности имеются многочисленные выступы и впадины, благодаря которым частицы иногда объединяются в довольно компактные агрегаты. Измельчение золы приводит к увеличению удельной поверхности частиц, что способствует повышению гидравлической активности. Средняя плотность составляет 815- 845 кг/м<sup>3</sup>; удельная поверхность 2780-3050 см<sup>2</sup>/г.

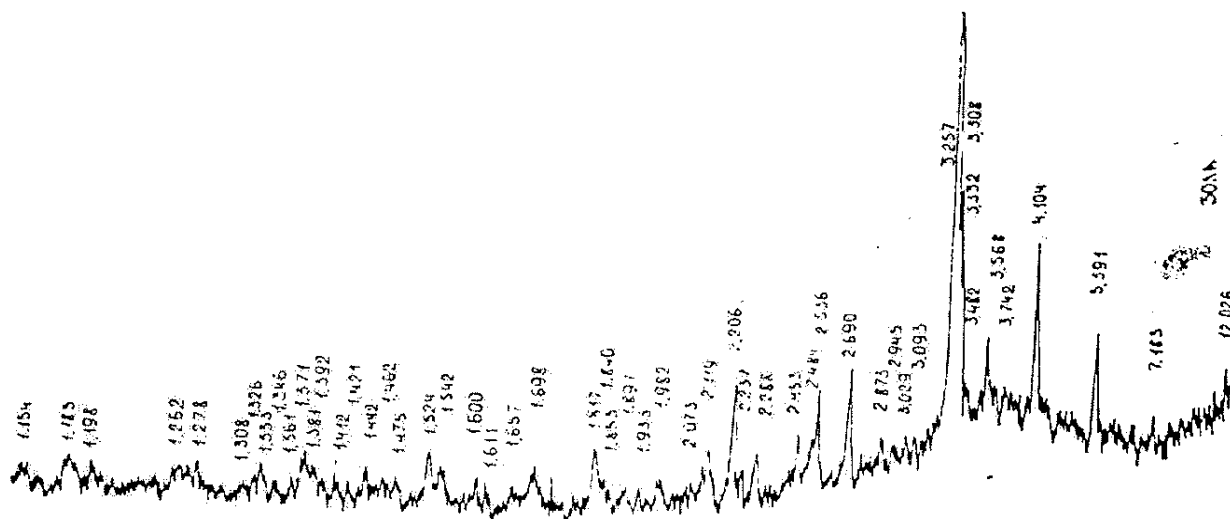


Рис. 2.5. Рентгенограмма золы

На дериватограмме (рис.2.6.) можно проследить изменения в золе, происходящие при ее нагревании. Общий характер кривых относительно спокойный, что свидетельствует о законченности термических процессов, эндотермический эффект на дифференциальных кривых при 100-110°C, сопровождаемый значительной скоростью потери массы, соответствует испарению из зол адсорбционной воды. Пологие эндотермические эффекты при температурах 600-650°C показывают на происходящие реакции окисления железистых окислов. Экзотермический эффект, наблюдаемый на ДТА при 700-800°C и сопровождаемый значительными потерями массы, связан с характеристикой и количеством полукоксовых и коксовых остатков в золе. Характерные эндопики в интервале температур от 800 до 850°C являются неглубокими и связаны с процессом декорбанизации. Других изменений в золе при нагревании до 1000°C дериватографически не наблюдается. Дериватограммы подтверждают данные рентгенографических испытаний и дают основание судить об устойчивом составе неорганической части золы.

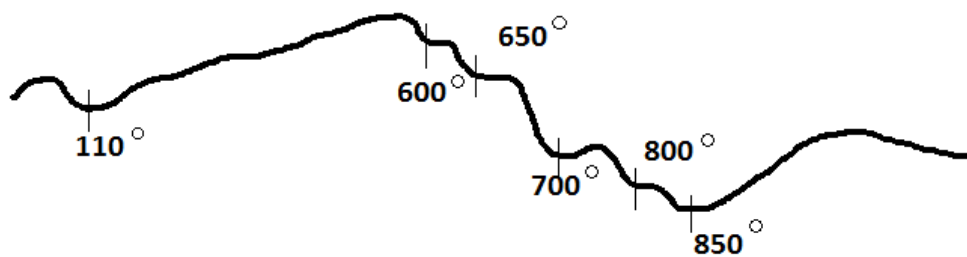


Рис.2.6. Термограмма золы

В качестве замедлителя схватывания строительного гипса при производстве сухих смесей использовался гранулированный костный клей ГОСТ 2067-93, который представляет собой однородные гранулы, проходящие через сито с размером ячеек 10 мм, цветом от темно-желтого до темно-коричневого цвета. По содержанию органолептических и физико-химических показателей относится к марке К 3,5, для выработки которого применяется кость по ГОСТ 16147 и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы по ТУ\*6-55-40.

Массовая доля влаги галерты (клеевой студень)-59 %;

Массовая доля влаги (кроме галерты)-17 %;

Массовая доля жира-3 %;

Массовая доля золы-3,5%.

*Картон облицовочный ГОСТ 8740-85 ТУ* (Российского производства Свердловский бумажно-картонный завод). Масса картона площадью 1 м<sup>2</sup>, в г: для *лицевого* высший сорт 300 г, первый сорт 300 ±; для *тыльной* 370 г. Воздухопроницаемость в см<sup>3</sup>/мин не менее для *лицевой*: высший сорт 80, первый сорт 70; для *тыльной* 150. Белизна лицевой стороны, % не менее: высший сорт, 50,0; первый сорт 50,0. Влажность, % : для *лицевой*: высший сорт 70, первый сорт 70, для *тыльной* 80. Картон не должен иметь волнистости и коробления. Рулоны должны иметь ровную и плотную намотку.

*Крахмал кукурузный ГОСТ 51958-2002 ТУ* (Российского производства Новосибирский химический завод). Цвет- белый, допускается желтоватый

оттенок. Запах- свойственный крахмалу без постороннего запаха. Массовая доля влаги, % не более- 14. Кислотность содержащихся в 100 г сухого вещества, см<sup>3</sup> не более: высший сорт 20; первый сорт 1,0. Наличие осадка- отсутствие. Вязкость кинематическая при 200 С, м<sup>2</sup>/с, не более- 40,0·10<sup>-6</sup>.

*Пенообразователь* О-1 ГОСТ 6948-81 ТУ (Российского производства). Кратность пены водного раствора, не менее- 60.

Состав пенообразователя ПО- 1 в процентах: нейтрализованный натрий едким техническим- 89,5; клей костный- 4,5; спирт этиловый синтетический- 6,0. Устойчивость пены, с не менее- 270. Плотность при 20°С, кг/м<sup>3</sup> не менее- 1,1. Время тушения, с не более- 300. Кратность пены не менее- 60. Вязкость кинематическая при 20°С, м/с- 40,0·10<sup>6</sup>. Показатель смачивающей способности 4 % раствора, не более- 9,0.

*Пластификатор* (Российского производства) МФ- пластификатор представляет собой модифицированную меламинформальдегидную смолу. МФ выпускается марок А и Б.

- реагент на основе меламиновых и нафталиновых смол:

- МФ применяют как суперпластификатор для сухих смесей, представляет собой белый порошок модифицированной меламинформальдегидной смолы с рН 1 %- го водного раствора 8,5- 10,5. ТУ 2223- 011- 40912231-2.

*Макулатура* (Российского производства Свердловский бумажно- картонный завод), МА-1А, ГОСТ 10700-97

Макулатуру следует разделять на три группы:

Группа А- высокого качества;

Группа Б- среднего качества;

Группа В- низкого качества.

МС- 1А, МС- 2А, МС- 4А, МС- 7Б- отходы производства белой бумаги (кроме газетной): бумага для печати, писчая, писчая, чертежная, рисовальная, основа светочувствительной бумаги и другие виды белой бумаги. Отходы производства всех видов белой бумаги в виде обрезком с линовкой и черно-

белой или цветной полосой: бумага для печати, писчая, диаграммная, рисовальная.

Отходы производства бумаги сульфатной небеленой целлюлозы: упаковочной, шпагатной, электроизоляционной, патронной, мешочной, основы абразивной, основы для клеевой ленты, а также перфокарты, бумажный шпагат, отходы производства электроизоляционного картона.

По согласованию с потребителем допускается в составе макулатуры марки МС- 4А наличие бумажных мешков из- под каолина, цемента, мела, соды, асбеста, гипса, минеральных удобрений и других химических нетоксичных продуктов без остатка затариваемых веществ.

Массовая доля примесей макулатуры других марок должна быть не более: для марки МС-2А- % марки МС- 7Б.

МС- 7Б- 5 % марок МС- 8В, МС- 13 В;

МС- 4 А- 10 % марки МС- 5Б.

Допускаются по согласованию с потребителем примеси макулатуры более высоких марок с массовой долей не более 10 %.

Макулатура, кроме марки МС- 11 В, не должна содержать фибру, мешки из под сажи, проклеенные термопластическим клеем корешки книг, влагопрочные отходы бумаги и картона, не пригодные для потребления как волокнистый материал, покрытые полиэтиленом и другими полимерными пленками, лаками, смолами, тканью, фольгой, парафинированные, битумированные, промасленные, гуммированные, металлизированные, пропитанные химическими веществами, с сургучом, наждачные, прелые и горелые.

Массовая доля загрязнений макулатуры не должна быть более:

0,5 %- для макулатуры группы А;

1,0 %- группы Б;

1,5 %- группы В.

Макулатура не должна содержать загрязнений.

Влажность макулатуры всех групп должна быть не более 15,0 %.



Массу партии определяют исходя из влажности макулатуры 12,0 %.

## **2.2. Методы определения физико-механических свойств материалов**

Получение смешанных гипсоизвестковых вяжущих производилось в термоизолированном сосуде.

Сырьевые материалы измельчались в шаровой мельнице.

Для получения чистого гипса варка проводилась при 160-180 °С в лабораторных условиях.

Испытание гипсовых вяжущих проводилось согласно ГОСТ 23789-79 «Методы испытаний гипсовых вяжущих».

Испытание прочностных характеристик гипсовых вяжущих с наполнителями проводилось на малых образцах размером 1,41x1,41x1,41 см и образцах балочках 4x4x16 см при соответствующих водотвердых отношениях и выдерживании в естественных условиях при температуре 16-18 °С. Испытание на прочность производилось через 2 часа; 1 с; 3 с; 28 суток; 3 месяца.

Коэффициент водостойкости определялся по общепринятой методике.

Тонкость помола материалов определялась ситовым анализом.

Удельная поверхность вяжущих определялась на приборе ПСХ-2 (поверхностемер) [26].

Теплопроводность образцов определялась на приборе ИТ-1 [26].

Метод измерения теплопроводности основан на принципе регулярного режима и устанавливает зависимость температуры помещаемого в материал нагревательного зонда от температуры окружающей среды. Измерения производились за определенный интервал времени с помощью теплового цилиндрического зонда постоянной электрической мощности нагрева по изменению его температуры. Для проведения измерений формовались образцы размерами сторон 15x15x15 см. Затем в контролируемом образце высверливалось отверстие, соответствующее длине и диаметру зонда. Нагрев

проводили в течение 6 мин, фиксируя показания температуры ( $R_i$ ) в момент времени ( $\tau_i$ )-2; 2,5; 3; 4; 5 и 6 минут.

Расчетная формула коэффициента теплопроводности имеет следующий вид:

$$\lambda=R_0[K+\alpha_{cp}](\ln(\tau_i/\tau_v)/1/3\sum\Delta R_i10^3) \quad (2.1)$$

где,  $R_0$ -температура среды испытания в начальный момент времени, определяемая по показаниям прибора;  $K$ -удельная мощность нагрева зонда, зависит от начальной температуры, определяется по графику;  $\alpha$ -коэффициент теплообмена в зоне контакта,  $m^2/ч$ ;  $c$ -удельная теплоемкость материала,  $кДж/кг$   $^{\circ}C$ ;  $\rho$ -плотность материала,  $кг/м^3$ .

### 2.3. Методы физико-химических исследований

Химический анализ сырьевых материалов проводился в условиях лаборатории Кантского цементно-шиферного комбината, сущность которого заключается в последовательном определении гигроскопической влаги сырья, потерь при прокаливании, определении нерастворимого остатка и последовательном определении оксидов кремния, алюминия и железа, кальция, магния, щелочей и серного ангидрита.

В гипсовом и глиногипсовом камне определялась гидратная влага и количество двухводного гипса.

В полученной после термообработки смеси определяли содержание полуводного, двухводного гипса, гидратной и гигроскопической влаги [26].

Для определения количества полуводного гипса брали 2 г навески от массы вяжущего, высушивали до постоянной массы при 45- 50  $^{\circ}C$ , затворяли соответствующим количеством воды. Затвердевший продукт высушивали до постоянной массы, взвешивали и определяли  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  (%) по формуле:

$$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O = \frac{5,37G_1 - G_2}{G_1} \cdot 100 \%, \text{ где} \quad (2.2)$$

$G_1$  – масса исходного сухого продукта, г;

$G_2$  – масса высушенного гипса после гидратации, г.

Навески высушенного до постоянной массы сырья в 1-2 г помещались в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель и подвергались нагреванию при температуре 400 °С в течение 2 ч. После этого тигель с навеской охлаждают. Нагревание повторяют до достижения постоянной массы.

Содержание гидратной воды находится по формуле:

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{гилр}} = G_1 100 / G \% ; \quad (2.3)$$

Содержание двухводного гипса вычисляют по формуле:

$$\text{CaSO}_4 2\text{H}_2\text{O} = 4,7785 G_1 100 / G \% ; \quad (2.4)$$

где,  $G_1$  - разность в массе навески до и после нагревания;  $G$  - навеска гипса до нагревания, г; 4,7785 - коэффициент пересчета.

Активность извести определялась согласно ГОСТ 22688-77.

Определение открытого времени (жизнеспособности) растворов заключается в определении промежутка времени, после которого отсутствует адгезия (прилипание) раствора к поверхности бетона. Для определения жизнеспособности раствора изготавливались плитки размером 25x25 мм в количестве 10 шт, которые укладывались на раствор с пригрузом массой 1 кг. Затем с интервалом 20 с в течение 1 мин. плитки отрывались от раствора и визуально определялась степень налипания раствора. Дальнейшее определение производилось через 1, 5, 10, 20, 40, 60 мин. Испытания прекращались в тот момент, когда на плитке при отрыве наблюдается минимум прилипшего раствора.

Для определения фазового состава продуктов гидратации гипсового камня с наполнителями проведены рентгенографические исследования на установке ДРОН-2 при  $S_{\alpha}K_{\alpha}$  - излучения, фильтр Ni [26].

На дериватографе ОД-102 были проведены дериватографические исследования сырьевых материалов и продуктов гидратации.

## **2.4. Метод экспериментально-статистического моделирования**

Из методов оптимизации исследований в последнее время наиболее широкое распространение получили метод планирования эксперимента и метод конечных элементов [1,36]. Первый из них применяют для оптимизации экспериментальных исследований, что позволяет при ограниченном числе опытов получить значительную информацию и математическую модель процесса. Вторым методом используют для аналитических исследований и, в частности, в области строительных материалов для исследования напряженно-деформированного состояния материала, работающего под нагрузкой.

Во многих экспериментальных исследованиях при проведении опытов ставят целью найти закономерности между оптимизируемыми величинами и варьируемыми факторами. Оптимизируемыми величинами для строительных материалов обычно являются их технические свойства, такие, как прочность, водопоглощение, морозостойкость и др. Варьируемыми факторами являются факторы, которые изменяются в процессе проведения опыта. Это могут быть составляющие добавки, температура обжига или параметры технологического процесса изготовления материала.

Условно эксперименты делят на пассивные и активные. Пассивным экспериментом является эксперимент, при котором, как правило, варьируют только одним фактором, сохраняя остальные на определенном постоянном уровне. Варьируемому фактору придают ряд значений с произвольными интервалами в изучаемой области. Результаты такого эксперимента анализируют путем построения графических зависимостей между оптимизируемыми величинами и варьируемым фактором.

Активным экспериментом называют эксперимент, выполняемый по плану, в котором предусмотрены все варианты сочетания нескольких одновременно варьируемых факторов.

Активный эксперимент иначе называют планированным. Планирование позволяет сократить объем экспериментальной работы, получить с заданной

надежностью точную математическую модель процесса в аналитическом или графическом виде.

Решение задач с использованием планирования эксперимента можно условно разделить на четыре основных этапа:

- постановка задач, выбор оптимизированных величин и варьируемых факторов;
- выбор плана эксперимента и назначение границ исследования;
- выполнение экспериментов по плану;
- обработка результатов, статический и технологический анализы модели.

При постановке задачи изучают априорные (опытные) данные, приведенные ранее исследованиями. На основании этих данных, выбирают как оптимизируемые величины, так и варьируемые факторы, которые должны быть независимыми друг от друга.

Успех решения экспериментальной задачи в значительной мере зависит от того, насколько удачно выбран план эксперимента. Применяют ортогональные, рототабельные Д-оптимальные и другие планы.

Наиболее часто используют ортогональные (симметричные) планы, которым присущи минимальное число опытов, простота вычисления коэффициентов уравнения, описывающего изучаемый процесс, независимость коэффициентов математической модели (уравнения).

План обычно представляет матрицу, которая охватывает изучаемую область. Планирование выполняют на двух уровнях - верхнем и нижнем и записывают на двух уровнях как  $2^n$ . Как показатель степени при цифре 2 записывают число факторов, которое одновременно варьируется при проведении эксперимента. Третьим уровнем может быть нулевой, т.е. «центр» эксперимента, от которого отсчитывают верхний и нижний уровни.

Еще два уровня появляются в том случае, когда за пределами исследуемой области для ее расширения выбирают так называемые звездные точки А..

Если примерно известна область, где находятся экспериментальные значения оптимизированных величин, эксперименты проводят в этой почти стационарной области. Она описывается, как правило, квадратичными моделями (полиномами второй степени). В начале выполняют статический анализ, а затем технологический анализ полинома.

Полином иногда на экстремум (тогда и задачу называют экстремальной). Но чаще, особенно при необходимости изучения нескольких оптимизируемых величин, определяют условный оптимум, исходя из компромиссных требований, предъявляемым к оптимизируемым величинам. Такие задачи называют компромиссными.

При решении компромиссных задач наиболее важным является технологический анализ полученной математической модели.

Он позволяет установить влияние на оптимизируемую величину не только изучаемых факторов, но также эффектов их взаимодействия.

Для более глубокого изучения и оценки свойств композиционных гипсовых вяжущих был поставлен трехфакторный эксперимент по плану  $B_3$ , где варьировались три рецептурно-технологических фактора: зола  $X_1$ -  $(25 \pm 25)$  %; известь  $X_2$  -  $(7,5 \pm 2,5)$  %; и содержание  $Na_2SO_4$   $X_3$  -  $(4 \pm 1)$  °С, остальное гипс (табл. 2.12) [10].

Таблица 2.12- Уровни варьирования факторов

| Факторы<br>Уровни | Зола $X_1$ | Известь $X_2$ | $Na_2SO_4$ $X_3$ |
|-------------------|------------|---------------|------------------|
| -1                | 0          | 5             | 3                |
| 0                 | 25         | 7,5           | 4                |
| +1                | 50         | 10            | 5                |

Причем количество золы варьировалось таким образом, что нижний уровень (-1) его содержания соответствовал его нулевой концентрации.

Это позволило по результатам эксперимента оценивать его воздействие на комплекс свойств композиционного вяжущего.

Параметрами оптимизации служили: прочность на сжатие,  $R_{сж} > 1,0$  МПа ( $Y_1$ );  $R_{изг} > 0,7-1,0$  МПа ( $Y_2$ ); плотность  $\rho > 1,9$ .

В табл.2.13 представлен план и выходные значения трех основных свойств: прочности на сжатие и изгиб, плотность.

Таблица 2.13- План эксперимента

| №<br>п/п | План эксперимента               |       |       |          |                                |       |       | $R_{сж},$<br>МПа | $R_{изг},$<br>МПа | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Масса,<br>(г) |
|----------|---------------------------------|-------|-------|----------|--------------------------------|-------|-------|------------------|-------------------|---------------------------------|---------------|
|          | в нормализованных<br>переменных |       |       |          | в<br>натуральных<br>переменных |       |       |                  |                   |                                 |               |
|          | $X_1$                           | $X_2$ | $X_3$ | $X_0=+1$ | $X_1$                          | $X_2$ | $X_3$ |                  |                   |                                 |               |
| 1        | +                               | +     | +     | +        | 50                             | 10    | 6     | 7,438            | 1,72              | 2,31                            | 292,6         |
| 2        | +                               | +     | -     | +        | 50                             | 10    | 3     | 6,376            | 3,206             | 2,09                            | 268           |
| 3        | +                               | -     | +     | +        | 50                             | 5     | 6     | 5,46             | 2,25              | 1,99                            | 254,6         |
| 4        | -                               | +     | +     | +        | 0                              | 10    | 6     | 1,53             | 1,12              | 2,18                            | 279           |
| 5        | -                               | -     | -     | +        | 0                              | 5     | 3     | 3,35             | 1,806             | 2,32                            | 278           |
| 6        | -                               | -     | +     | +        | 0                              | 5     | 6     | 1,59             | 1,02              | 2,23                            | 285           |
| 7        | -                               | +     | -     | +        | 0                              | 10    | 3     | 5,18             | 1,78              | 2,27                            | 291           |
| 8        | +                               | -     | -     | +        | 50                             | 5     | 3     | 6,202            | 2,71              | 2,09                            | 268           |
| 9        | +                               | 0     | 0     | +        | 50                             | 7,5   | 4     | 5,28             | 0,80              | 2,03                            | 260           |
| 10       | -                               | 0     | 0     | +        | 0                              | 7,5   | 4     | 3,12             | 1,33              | 2,19                            | 281           |
| 11       | 0                               | +     | 0     | +        | 25                             | 10    | 3     | 3,14             | 1,86              | 1,80                            | 231           |
| 12       | 0                               | -     | 0     | +        | 25                             | 5     | 4     | 5,506            | 2,23              | 2,03                            | 260           |
| 13       | 0                               | 0     | +     | +        | 25                             | 7,5   | 6     | 3,62             | 1,99              | 2,03                            | 260           |
| 14       | 0                               | 0     | -     | +        | 25                             | 7,5   | 3     | 2,99             | 1,753             | 2,04                            | 260,3         |
| 15       | 0                               | 0     | 0     | +        | 25                             | 7,5   | 4     | 2,85             | 1,563             | 1,96                            | 258,3         |

В таблице 2.14 представлен при 2х- часом и 3х - 28-суточном твердения) план и выходные значения трех основных свойств: прочности на сжатие и изгиб, плотность, коэффициент размягчения.

Таблица 2.14 - Уровни варьирования факторов

| Факторы<br>Уровни | Глина<br>$X_1$ | Солома<br>$X_2$ |
|-------------------|----------------|-----------------|
| -1                | 10             | 1               |
| 0                 | 30             | 3               |
| +1                | 50             | 5               |

Для изучения и оценки свойств смешанных глиногипсовых материалов был поставлен двухфакторный эксперимент по плану  $B_2$ , где варьировались два рецептурно-технологических фактора: глина  $X_1$  -  $(30 \pm 20)$  %; солома  $X_2$  -  $(3 \pm 2)$  %; остальное гипс (табл. 2.15). Параметрами оптимизации служили: прочность на сжатие,  $R_{сж} > 3,0 - 4,0$  МПа ( $Y_1$ );  $R_{изг} > 2,0 - 3,0$  МПа ( $Y_2$ ); плотность  $\rho = 1500 - 1600$  кг/м<sup>3</sup> ( $Y_3$ ); коэффициент размягчения  $K_p \geq 0,6$  ( $Y_4$ ).

Таблица 2.15 - План и выходные значения трех основных свойств: прочности на сжатие и изгиб, плотность, коэффициент размягчения (при 2 – часом, 3 и 28-суточном твердений)

| № | План эксперимента          |       |       |                         |       | Прочность<br>ч/з 2-часа |                  | 3-суточный      |                  |                               |       | 28-суточный     |                  |                               |
|---|----------------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|-------|-----------------|------------------|-------------------------------|
|   | в нормальных<br>переменных |       |       | в натур-х<br>переменных |       | $R_{сж}$<br>МПа         | $R_{изг}$<br>МПа | $R_{сж}$<br>МПа | $R_{изг}$<br>МПа | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $K_p$ | $R_{сж}$<br>МПа | $R_{изг}$<br>МПа | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> |
|   | $x_1$                      | $x_2$ | $X_0$ | $X_1$                   | $X_2$ |                         |                  |                 |                  |                               |       |                 |                  |                               |
| 1 | +                          | +     | +     | 50                      | 5     | 0,64                    | 0,54             | 1,34            | 1,34             | 1,54                          | 0,84  | 1,4             | 1,44             | 1,5                           |
| 2 | +                          | -     | +     | 50                      | 1     | 1,08                    | 1,07             | 2,8             | 1,91             | 1,79                          | 0,79  | 3,0             | 2,07             | 1,7                           |
| 3 | -                          | +     | +     | 10                      | 5     | 1,72                    | 1,77             | 2,3             | 2,16             | 1,56                          | 0,75  | 2,6             | 2,45             | 1,4                           |
| 4 | -                          | -     | +     | 10                      | 1     | 5,5                     | 1,88             | 5,92            | 3,39             | 1,75                          | 0,37  | 4,88            | 3,8              | 1,8                           |
| 5 | 0                          | 0     | +     | 30                      | 3     | 1,6                     | 1,3              | 2,4             | 2,1              | 1,56                          | 0,83  | 2,48            | 2,2              | 1,6                           |

## 2.5 Методы и возможности исследования структуры плит в растровой электронной микроскопии

Для получения ранее недоступной информации о характере разрушения и структуры поверхности излома плит нами использован растровый



электронный микроскоп (РЭМ) марки «JoelJSM 840» с увеличением до 200000, разрешением 15 нм (150 Å).

Просмотр образцов проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ. Величины разрешения, достигаемые с помощью РЭМ при исследовании поверхности разрушения, позволили получить более ясное представление о механике процессов разрушения и структурного характера сложных фаз наполнителя различного характера [15].

Принцип растровой электронной микроскопии основан на сканировании электронного луча в виде темного пучка электронов (зонд) диаметр луча 10 нм по поверхности образца точку за точкой и синхронной передаче сигнала на кинескоп. При попадании электронного луча в какую-либо точку образца происходит выбивание из его материала вторичных и отраженных электронов.

Яркость изображений точки на экране кинескопа зависит от количества выхода электронов. Высокий выход электронов из образца дает светлую точку изображения на экране, малый «выход» соответствует темной точке. В интервале между этими значениями «выходов» электронов наблюдаются серые точки разных оттенков.

Первичный луч (зонд) образуется в вакуумной колонке (электронная пушка) растрового электронного микроскопа. Электроны вылетают из накапливаемого катода, и ускоряются электрическим полем напряжением 1-50 кВ, с учетом ускорения катода луч фокусируется тремя электромагнитными конденсорными линзами и с помощью отклоняющихся катушек сканируется по образцу.

Для получения наиболее объективной информации об исходном, в том числе, структурном состоянии изучаемых объектов, образцы плиток на основе смешанного гипсового вяжущего композита оставляют неочищенными, т.е. в том виде, в каком их поставляют для исследования.

Однако не всякий материал пригоден для непосредственного исследования с помощью РЭМ. Так как исследуемый образец должен быть электропроводным, то на непроводящие перед просмотром наносят на

исследуемую поверхность плотно прилегающий проводящий слой серебра или другого металла (металлизация распылением). Для просмотра в сканирующем электронном микроскопе на изломы исследуемых образцов размером 10x20мм. Напыляли слой серебра 150 Å, т.е. слой, который абсолютно не виден в этом микроскопе и не влияет на общее представление об исследуемой структуре.

При исследовании структуры в производстве подобных материалов весьма важно получить равномерность распределения частиц наполнителя по всей толщине образца – плитки, изготовленного на основе смешанного гипсового вяжущего. Фактографический анализ по методу РЭМ позволяет дать основные положения особенностей микроструктуры декоративных отделочных плиток на основе смешанного гипсового вяжущего с различными видами наполнителя, не исследуемые ранее.

## 2.6 Определение статистической достоверности полученных результатов

Методами математической статистики, разработанной для числа определений ( $n > 5$ ) рассчитана точность проведенных нами опытов.

Поэтому необходимо убедиться в статистической достоверности результатов. С этой целью вычисляем совокупный коэффициент корреляции  $R$  при нескольких факториальных признаках.

Для нашего случая  $R$  определяется как

$$R_{x,y} = \sqrt{\frac{\Delta^*}{\Delta}}, \quad (2.5)$$

где

$$\Delta^* = \begin{vmatrix} r_{x_1x_2} & \rightarrow & r_{x_1y_1} & \rightarrow & 0 \\ 1 & \rightarrow & \rightarrow & r_{x_2y_1} & \rightarrow & r_{x_2x_1} \end{vmatrix}, \quad (2.6)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & \rightarrow & r_{x_1x_2} & \rightarrow & r_{x_2y_1} \\ r_{y_1y_2} & \rightarrow & r_{y_1x_1} & \rightarrow & 1 \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

Коэффициенты корреляции  $r_{xy}$  определяются выражениями

$$r_{xy} = \frac{\sum(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}}. \quad (2.8)$$

Совокупный коэффициент корреляции показывает степень тесноты связи между результативным признаком и совокупный влиянием факториальных признаков. Используя правило  $3\sigma$  определим интервал, в котором могут колебаться значения  $y$ , по формуле:

$$14,0 - 3\sigma_{y1} \leq y_1 \leq 14,0 + 3\sigma_{y1} \quad (2.9)$$

Для определения статистической зависимости целевых функций от своих аргументов в соответствии с сеткой экспериментов вычислим частные коэффициенты корреляции  $r_{xe}$ .

Определение частного коэффициента корреляции производим по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{n \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y}, \quad (2.10)$$

где  $n$  – число наблюдений.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (2.11)$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum(y - \bar{y})^2}{n - 1}}. \quad (2.12)$$

Совокупный коэффициент корреляции определялся

$$R = \sqrt{\frac{r_{x1y1}^2 + r_{x2y1}^2 - 2r_{x1x2} \cdot r_{x1y1} \cdot r_{x2y1}}{1 - r_{x1x2}^2}} \quad (2.13)$$

Достоверность результатов и значимость различий сопоставимых результатов проведена с помощью критерия  $\sum$  по функции Лапласа. Проведение расчетов по оценке математического ожидания случайной величины с помощью доверительного интервала выполнялось в следующей последовательности:

1. Определялась дисперсия случайной величины

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (2.14)$$

где,  $x_1$  – наблюдаемое значение случайной величины;  $\bar{x}$  – математическое ожидание случайной величины;  $n$  – количество проведенных экспериментов.

2. По таблицам распределения Стьюдента по доверительной вероятности  $1 - \alpha = 0,95$  и числу степеней свободы  $j = n-1$  находился квантиль распределения  $t_{0,025, j}$ .

3. Определялась предельная погрешность математического ожидания

$$\varepsilon = t_{0,025, j} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (2.15)$$

4. Определялся доверительный интервал

$$[\bar{x} - \varepsilon, \rightarrow \bar{x} + \varepsilon]. \quad (2.16)$$

Проверка нулевой гипотезы  $H_0, \mu(x) = \mu(y)$  о равенстве математических ожиданий двух нормальных генеральных совокупностей с неизвестными дисперсиями при конкурирующей гипотезе  $H_0, \mu(x) \neq \mu(y)$  проводилась при заданном уровне значимости  $\alpha = 0,05$  и затем вычислялось наблюдаемое значение критерия

$$z_{\text{набл}} = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n} + \frac{\sigma_2^2}{n}}}. \quad (2.17)$$

По таблице функции Лапласа находится критическая точка по равенству

$$\varphi \left[ z_{\text{кр}} - \frac{\alpha}{2} \right] = (1 - \alpha) \quad (2.18)$$

Если  $z_{\text{набл}} < z_{\text{кр}}$ , то  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  отличаются незначимо, если  $z_{\text{набл}} > z_{\text{кр}}$ , то  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  отличаются значимо. Для оценки достоверности коэффициента корреляции вычислялось отношение этого коэффициента к его средней ошибке:

$$\frac{r}{m_r} \geq 4. \quad (2.19)$$

Ошибка коэффициента корреляции вычислялось по формуле

$$m_r = \pm \frac{1 - r^2}{\sqrt{n}}, \quad (2.20)$$

где,  $m_r$  – средняя ошибка коэффициента корреляции;  $n$  – число наблюдений.

Если отношение  $r/m_f$  меньше четырех, то нельзя сделать заключение о достоверности связи между изучаемыми свойствами.

## **2.7. Оборудование и приборы, используемые при исследовании**

1. Дробилка (лабораторная);
2. Мельница (лабораторная);
3. Лабораторная шахтная электропечь ШП-1;
4. Сушильный шкаф;
5. Дериватограф ОД-102.
6. ДРОН-2;
7. Поверхностемер ПСХ-2;
8. Пресс МИИ-100;
9. Весы технические 1-го класса, модели ВЛТ-1 по ГОСТ 19491-74 с погрешностью взвешивания не более 0,05 г;
10. Сито с ячейкой размером в свету 0,2 мм по ГОСТ 3584-73;
11. Термометр со шкалой до 100 °С;
12. Линейка длиной 250 мм с ценой деления 1 мм;
13. Чашка из коррозионностойкого материала вместимостью более 500 см<sup>3</sup>;
14. Цилиндр с полированной внутренней поверхностью диаметром 50 мм, высотой 100±0,1 мм;
15. Прибор Вика ОГЦ-1;
16. Формы для образцов-балочек по ГОСТ 310.4-76 стандартная ФБС-1 и насадка к формам НБС-1;
17. Встряхивающий столик ЛВС;
18. Штангенциркуль хромированный типа ШЦ-125;
19. Мерные цилиндрические сосуды на 1, 2, 5 и 10 л типа «МП»-00-00 ПС;
20. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) марки (Joel JSM 840);
21. Теплоизолированный сосуд;
22. Образцы-восьмерки для определения сцепления сухих смесей с поверхностью бетона, кирпича;

23. Формы размером 1,41x1,41x1,41 см;
24. Вискозиметр Сутгарда для определения нормальной густоты гипсового теста;
25. Фарфоровые тигли для определения количества гидратной влаги;
26. Пресс гидравлический ПУ-10, ПСУ-25

### **Выводы по 2 главе**

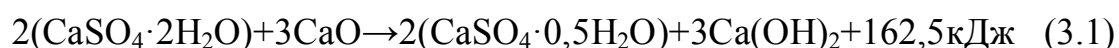
1. На основании результатов анализа химико-минералогического состава и основных физико-механических характеристик исходных сырьевых материалов (гипсового вяжущего, гипса, известняка, глиногипса, извести, добавок) установлена возможность модифицирования свойств смешанных гипсовых вяжущих с получением гипсовых изделий на их основе.

2. Методики, принятые в исследованиях, обеспечивают достоверность полученных результатов. Использование метода экспериментально-статистического моделирования дает возможность обобщения и анализа получаемой информации.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Смешанные гипсовые вяжущие вещества по энергосберегающей технологии

А.В. Волженским был предложен способ получения гипсоизвестковых смесей, полученных гашением извести за счет дегидратации двуводного гипса [30]. При этом окись кальция, поглощая влагу, выделяющуюся из двуводного гипса, переходит в гидрат окиси кальция. Одновременно образуется полуводный гипс по реакции:



При получении модификаций сульфата кальция в качестве основного критерия используется температура термообработки. В то же время на температуру дегидратации гипса влияет наличие примесей, структура и текстура исходного сырья. Не случайно в литературе приводятся различные температуры дегидратации гипса.

Одни предлагали температуру 107°C, другие 125-180°C, третьи-150-160°C. Поэтому при получении модификаций сульфата кальция необходимо учитывать кроме температуры обработки, количество остаточной гидратной воды, скорость нагрева, фазовый состав.

В данной работе предлагается использовать тепло, выделяемое при гашении извести для дегидратации двуводного гипса.

В предложенном способе температура среды обуславливается видом извести и количественным соотношением гипсового сырья к извести.

Для получения смешанных гипсовых вяжущих по вышеописанной технологии нами были проведены исследования по дегидратации гипсового камня Чангырташского месторождения. При этом производился подбор рационального соотношения гипсового камня и извести, технологический режим их термообработки, исследовалось влияние вида извести на протекание процесса дегидратации гипса.

В работе был использован тонкоизмельченный гипсовый камень, характеризующийся тонкостью помола 7 % остатка на сите 02, среднее содержание двуводного гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в котором составляет 98,58 %.

Использовалась негашеная известь I сорта: содержание  $\text{CaO} + \text{MgO}$  – 92 %; количество непогасившихся частиц – 0 %.

Для сравнения влияния скорости гашения на процесс дегидратации гипса использовались быстрогасящаяся и среднегасящаяся известь.

Она измельчалась до тонкости помола, соответствующей полному прохождению через сито 063.

Гипсовый камень и известь в различных количественных соотношениях тщательно перемешивались с добавлением 8–10 % воды от общей массы и помещались в теплоизолированный сосуд, снабженный патрубком для отвода водяных паров. Процесс гашения извести длится от 8 до 18 мин в зависимости от её вида (быстрогасящаяся или среднегасящаяся).

На рис.3.1. приведены кривые изменения температуры среды в зависимости от времени гашения и вида используемой извести.

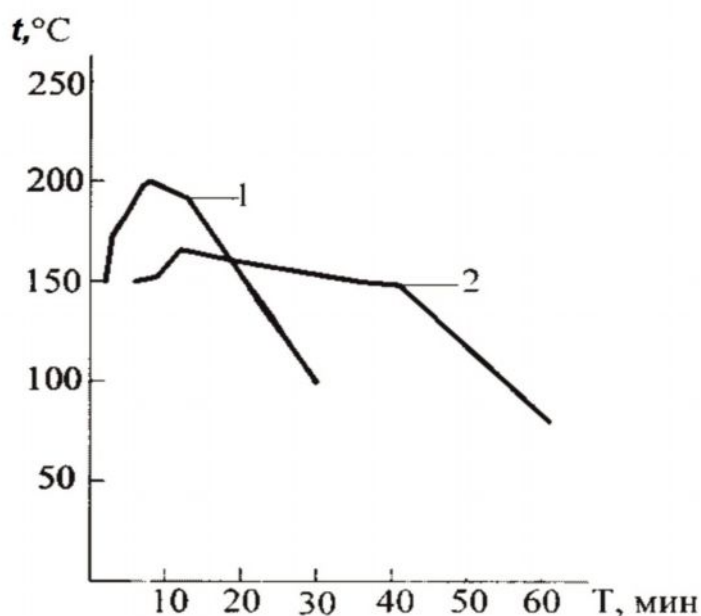


Рис.3.1. Кривые изменения температуры гашения извести от времени: 1– кривая с быстрогасящейся известью в смеси; 2–кривая со среднегасящейся известью в смеси.



Кривая 1 характеризует изменение температуры во времени при использовании быстрогающейся извести.

Из приведенных данных видно, что уже по истечении 2 мин после затворения смеси водой, температура составляет 150 °С. Через 8 мин достигает 200 °С, через 30 мин снижается до 100 °С. Вследствие ускоренного подъема и снижения температуры двухводный гипс смеси не успевает нагреться и дегидратироваться.

Кривая 2, характеризует кривую изменения температуры при использовании среднегающейся извести. Подъем температуры в сосуде начинается по истечении 8 мин и достигает максимальной (165 °С) через 12 мин после затворения водой. В дальнейшем идет очень медленное снижение температуры в течении 30– 35 мин, оставаясь в пределах 145 °С. То есть создаются условия (температура 145– 150 °С и время 30– 35 мин), при которых происходит дегидратация двухводного гипса, содержащегося в смеси.

Обычно кривая обезвоживания двухводного гипса представлена участком, где идет нагрев материала до начала дегидратации (107– 115 °С), участком (35– 40 мин) при температуре 150– 160 °С, где происходит процесс обезвоживания и испарение кристаллизационной (гидратной) воды. Этот период характеризуется «кипением» массы [30].

Таким образом, для дегидратации двухводного гипса в смеси необходимым является использование среднегающейся извести I сорта.

Смесь далее подвергается «томлению», выдерживанию в течение 14– 15 часов.

В период томления процесс дегидратации двухводного гипса продолжается. Остывание и томление полученного продукта происходит в герметически закрытом сосуде. При этом частички неразложившегося двухводного гипса под действием тепла массы дегидратируются, однако полной дегидратации двухводного гипса не достигается [70].

Полученная после термообработки смесь представлена полуводным, двуводным гипсом и гидроксидом кальция, т.е. смесь представляет смешанное вяжущее [71].

В полученной после термообработки смеси определяли содержание полуводного, двуводного гипса, гидратной и гигроскопической влаги. Результаты определения фазового состава вяжущих приведены в табл.3.1.

Таблица 3.1- Фазовый состав смешанных гипсоизвестковых вяжущих

| № п/п | Составы смесей гипс:известь, в % | Содержание гигроскопической влаги, % (содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) | Содержание гидратной влаги, % | Содержание двуводного сернокислого кальция, % | Содержание полуводного сернокислого кальция в СГВ, % |
|-------|----------------------------------|---|-------------------------------|---|--|
| 1     | 70:30                            | 0,5 (2,18)  | 6                             | 28,67   | 39,70  |
| 2     | 60:40                            | 1,01 (5,5)  | 3,6                           | 17,2  | 41,74  |
| 3     | 50:50                            | 1,5 (10,9)  | 2,7                           | 12,9  | 33,61  |
| 4     | 40:60                            | 0,5 (2,18)  | 1,8                           | 5,63  | 32,31  |

В представленных составах изменяли соотношение гипсового камня и извести, чтобы установить их наиболее оптимальное соотношение.

Из приведенных данных видно, что при большем содержании в составе смеси двуводного гипса, в составе вяжущего увеличивается содержание полуводного гипса: в составе 1 полуводного гипса содержится 39,70 %; в 3- 33,61 %; в 4- 32,21 %. Соответственно, в смеси, где меньше извести, остается большее количество двуводного гипса (28,67 %); в составе 3 содержится 12,9 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в составе 4-5,63 %. Суммарное количество полуводного гипса и двуводного гипса примерно соответствует изначально взятому количеству гипсового камня.

Оставшаяся часть в фазовом составе представлена частично гидроксидом кальция, частично известью- пушонкой. Содержание гидратной влаги в табл.3.1, определяемое методом прокаливания при 400 °С в течении 1- 2 ч, соответствует ее содержанию в двуводном гипсе вяжущего.

Содержание гигроскопической влаги определялось после высушивания навески. Эта влага показывает содержание гидроксида кальция в смеси.

По стехиометрическим характеристикам подсчитано, что при содержании гигроскопической влаги 0,5 %, количество гидроксида составляет 2,18; при 1,01- 5,5 %; 1,5- 10,9 %.

Испытание гипсоизвесткового вяжущего, полученного по вышеописанному способу, производилось по ГОСТ 125-79 на строительный гипс. Результаты приведены в табл.3.2.

Смешанные гипсоизвестковые вяжущие характеризуются высокой дисперсностью. Тонкость помола составляет 4- 5,5 % (остаток на сите 008).

Высокая дисперсность материала обуславливает и высокую водопотребность (85- 96,8 %).

Таблица 3.2- Физико- механические характеристики гипсоизвестковых вяжущих

| №<br>I/II | Составы<br>гипс/извес<br>ть | t, °C | НГ,<br>% | ρ,<br>г/см <sup>3</sup> | Сроки<br>схватывания<br>мин. |      | Предел прочности, МПа                |                                    |
|-----------|-----------------------------|-------|----------|-------------------------|------------------------------|------|--------------------------------------|------------------------------------|
|           |                             |       |          |                         | нач.                         | кон. | $\frac{R_{изг}(2ч)}{R_{изг}(28сут)}$ | $\frac{R_{сж}(2ч)}{R_{сж}(28сут)}$ |
| 1         | 70/30                       | 94,5  | 85       | 1,1                     | 22                           | 103  | $\frac{0,97}{1,3}$                   | $\frac{0,88}{1,2}$                 |
| 2         | 60/40                       | 97    | 93       | 1,05                    | 17                           | 22   | $\frac{0,48}{1,37}$                  | $\frac{0,44}{1,92}$                |
| 3         | 50/50                       | 97    | 85       | 1,1                     | 19                           | 32   | $\frac{0,63}{1,35}$                  | $\frac{0,16}{1,72}$                |
| 4         | 40/60                       | 96    | 96,8     | 1,1                     | 15                           | 19   | $\frac{0,65}{1,35}$                  | $\frac{0,5}{1,74}$                 |

\*в числителе приведены значения прочности через 2 часа твердения, в знаменателе- через 28 суток.

\*\*прочностные характеристики определялись на образцах, изготовленных по литьевой технологии.

По срокам твердения вяжущие относятся к нормальноотвердеющим, за исключением состава 1, конец схватывания которого наступает через 1ч 43 мин (103 мин).

Прочность смешанных вяжущих невысокая и соответствует прочности гипса марки Г2. Это можно объяснить повышенной водопотребностью продукта термообработки, а также минеральным составом вяжущего (табл.3.1).

Из приведенных данных видно, что содержание полуводного гипса в вяжущем составляет всего 30- 40 %, содержание гидроксида кальция составляет 2,18- 10,9 %. Отмечается высокое содержание двуводного гипса в составе 1, где содержание гипса 70 %, извести- 30 %.

Видимо такого количества извести в смеси с гипсовым камнем недостаточно для образования большего количества полуводного гипса в смешанном гипсоизвестковом вяжущем.

Прочностные характеристики смешанного гипсоизвесткового вяжущего, полученного по вышеизложенной технологии зависят от минерального состава вяжущего и взаимодействия компонентов, содержащихся в вяжущем. Из минерального состава вяжущего видно, что в нем содержится 2- 10 % гидроксида кальция.

Об упрочняющем воздействии извести на гидратацию полуводного гипса высказывал еще П.И. Боженов [23]. Добавка извести в количестве 5-10 % от массы гипса приводит к некоторому повышению прочности гипсовой отливки и водостойкости.

В работе [8] установлено, что добавка извести в количестве 3-6 % способствует повышению прочности гипсового камня на 6-7 % и коэффициента водостойкости от 0,46 до 0,50, а при совместном использовании извести с комплексной химической добавкой, состоящей из алюмокалиевых квасцов и костного клея (0,50 %) до 0,54-0,55.

Однако, по нашему мнению, недостаточное количество воды, вводимое для гашения извести в смеси с гипсом, способствует частичному образованию извести- пушонки, которая в процессе гидратации смешанного вяжущего играет роль наполнителя, не связываясь в новообразования.

### **3.2. Исследование влияния метода прессования на физико-механические свойства смешанных гипсоизвестковых вяжущих**

Гипсоизвестковые вяжущие, полученные по вышеуказанной технологии, характеризуются невысокой прочностью, которая набирается достаточно медленно. Максимальной прочностью характеризуются составы, где соотношение гипса к извести 50:50 и 60:40; водопотребность вяжущих характеризуется высокими значениями (85-93 %).

Из литературных источников известно, что схемы твердения прессованных систем на основе воздушных мономинеральных вяжущих веществ и систем стандартного твердения различны [75].

У прессованных гипсовых вяжущих  $\beta$ - модификации прочность на сжатие ( $R_{сж}$ ) 2 часового твердения составляет 29,6 МПа, тогда как по литьевой технологии-4,5 МПа; 1 суточного возраста 50,0 МПа, по литьевой 7,5 МПа.

Известковые вяжущие  $Ca(OH)_2$  стандартного твердения в 28 суточном возрасте приобретают прочность 0,4 МПа, тогда как прессованные уже через 2 ч имеют прочность 2,3 МПа, а в 28 суточном возрасте- 9,0 МПа.  $CaO$  через сутки стандартного твердения имеет прочность 1,1 МПа, в 28 с- 2 МПа. А прессованные вяжущие через 2 ч твердения- 2,4 МПа; в суточном- 2,8 МПа; в 28 суточном- 15 МПа.

Приведенные данные показывают, что прессованные мономинеральные вяжущие воздушного твердения при прессовании имеют повышенные прочности.

В связи с вышеизложенным можно предположить, что и смешанные гипсоизвестковые вяжущие при прессовании будут иметь высокие прочности.

Авторами [57] установлено, что формование гипсового вяжущего пластичной консистенции осуществляется при давлении 10 МПа.

На стадии коагуляционной структуры, когда система обладает минимальной термодинамической устойчивостью, значение прессующего давления можно принимать минимальным до 10 МПа, т.к. прессование пластичной гипсовой смеси на стадии образования коагуляционной структуры

(в момент времени, близкой к началу схватывания) приводит к максимальному эффекту ее уплотнения при минимальных энергетических затратах.

При прессовании пластичных смесей существенную роль играет свободная вода, которая смачивая поверхность кристаллов, способствует скольжению их относительно друг друга и уменьшает внутреннее трение, создавая условия для наилучшей упаковки.

Поэтому нами исследовано влияние метода прессования на физико-механические свойства гипсоизвестковых вяжущих из указанных составов.

Из гипсоизвестковых вяжущих готовились образцы размером 5x5x5 см при давлении прессования 10 МПа, которые хранились в воздушных условиях. Результаты испытания приведены в табл. 3.3.

Значения прочности на сжатие двухчасового твердения, изготовленные по литьевому способу приведены для сравнения со значениями прочности образцов, полученных методом прессования.

При приготовлении образцов методом прессования прочность на сжатие гипсоизвестковых смешанных вяжущих в 2х часовом возрасте повышается в 20 с лишним раз, достигая 4,12- 4,52 МПа. В суточном возрасте образцы характеризуются прочностью 5,12- 5,28 МПа.

Таблица 3.3- Влияние прессования на прочностные характеристики гипсоизвестковых смешанных вяжущих веществ

| №<br>п/п | Соотношение<br>Г:И | НГ,<br>% | Способ изготовления       |                   |                         | $\rho_{ср, 3}$<br>г/см <sup>3</sup> |
|----------|--------------------|----------|---------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|
|          |                    |          | Литьевой                  | Прессование       |                         |                                     |
|          |                    |          | Прочность в возрасте, МПа |                   |                         |                                     |
|          |                    |          | 2- ч<br>твердения         | 2- ч<br>твердения | 1- суточн.<br>твердения |                                     |
| 1        | 50:50              | 85       | 0,24                      | 4,52              | 5,12                    | 1,42                                |
| 2        | 60:40              | 93       | 0,2                       | 4,12              | 5,28                    | 1,55                                |

Повышение прочности прессованных образцов можно объяснить благоприятными для кристаллизации двухводного гипса условиями.

Табл.3.4- Расчет достоверности полученных прочностных характеристик гипсоизвестковых смешанных вяжущих веществ

| №<br>п/п  | Независимые переменные величины, % содержания гипса в гипсоизвестковом вяжущем веществе | Среднеарифметическая величина предела прочности, МПа |                | $Z_{набл} = \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n} + \frac{\sigma_2^2}{n}}}$ | $Z_{крит}$<br>(по табл3 .3) | Результат проверки<br>$Z_{набл} > Z_{кр}$ |
|---|---|--|----------------|---|-----------------------------|---|
|   |   | X <sub>1</sub>                                       | X <sub>2</sub> |   |                             |   |
| 1   | 2   | 3  | 4              | 5   | 6                           | 7   |
| Предел прочности при сжатии в 2 часовом твердении           |   |  |                |   |                             |   |
| 1   | 50  | 4,52   | 5,9            | $Z = \frac{1,4}{\sqrt{\frac{0,39^2}{6} + \frac{0,35^2}{6}}} = 7,51$               | 1,96                        | отличие значимо                           |
| 2   | 60  | 4,12   | 5,62           | $Z = \frac{1,5}{\sqrt{\frac{0,39^2}{6} + \frac{0,38^2}{6}}} = 7,09$               | 1,96                        | отличие значимо                           |
| Предел прочности при сжатии в 1 суточном возрасте твердении |   |  |                |   |                             |   |
| 3   | 50  | 5,12   | 6,62           | $Z = \frac{1,5}{\sqrt{\frac{0,33^2}{6} + \frac{0,32^2}{6}}} = 8,02$               | 1,96                        | отличие значимо                           |
| 4   | 60  | 5,28   | 7,08           | $Z = \frac{1,8}{\sqrt{\frac{0,69^2}{6} + \frac{0,68^2}{6}}} = 4,6$                | 1,96                        | отличие значимо                           |

Прессование образцов из смешанных гипсоизвестковых вяжущих происходит в индукционный период твердения, а также в условиях повышенного обводнения частиц, т.к. водопотребность их высокая (85-93 %).

Присутствие извести в системе несколько снижает растворимость полуводного гипса, однако метод прессования обуславливает сближение частиц и контактообразование кристаллов.

Кроме того, наличие в вяжущем остатков двуводного гипса способствует интенсификации кристаллизации, т.к. они являются зародышами кристаллообразования

Были определены физические свойства прессованных образцов из гипсоизвестковых смешанных вяжущих веществ.

Для сравнения приведены показатели физических характеристик образцов из полуводного гипса  $\beta$ -модификации марки Г-4.

Результаты исследований приведены в табл.3.5.

Таблица 3.5- Физические свойства прессованных гипсоизвестковых смешанных вяжущих

| № п/п | Соотношение Г:И                    | НГ, % | В, % | $\rho_{ист},$<br>г/см <sup>3</sup> | $\rho_{ср},$<br>г/см <sup>3</sup> | Суммарная пористость П, % | Закрытая пористость П <sub>з</sub> , % |
|-------|------------------------------------|-------|------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--|
| 1     | 50:50                              | 85    | 19,5 | 1,94                               | 1,42                              | 22,68                     | 12,4                                   |
| 2     | 60:40                              | 93    | 21,1 | 2,18                               | 1,55                              | 26,60                     | 14,2                                   |
| 3     | Чистого гипса $\beta$ -модификации | 58    | 25   | 1,8                                | 1,33                              | 42,20                     | 9,8                                    |

Составы 1 и 2 отличаются по содержанию гипса к извести, что и определяет водопотребность материалов. В составе с содержанием 50 % извести водопотребность составляет 85%, что, как было указано выше, объясняется повышенным содержанием прогидратированной извести пушонки.

Плотность образцов с большим содержанием гипса несколько выше (2,18 и 1,55, соответственно истинная и средняя плотность).

Водопоглощение образцов из  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O выше (25 %), чем водопоглощение образцов из смешанных гипсоизвестковых вяжущих (19,5 и 21,1 %). Суммарная пористость образцов из гипсоизвестковых вяжущих почти в 1,5-2 раза ниже суммарной пористости образцов из чистого гипса (42,20 %),



что и определяет повышенную прочность образцов из смешанных гипсоизвестковых вяжущих, несмотря на несколько повышенную их замкнутую пористость.

Табл.3.6 –Расчет достоверности полученных физических свойств прессованных гипсоизвестковых смешанных вяжущих веществ

| №<br>п/<br>п  | Независимые переменные величины, % содержания гипса в гипсоизвестковом вяжущем веществе | Среднеарифметическая величина предела прочности, МПа |       | $Z_{набл} = \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n} + \frac{\sigma_2^2}{n}}}$ | $Z_{крит}$<br>(по табл3.4) | Результат проверки $Z_{набл} > Z_{кр}$ |
|---|---|--|-------|---|----------------------------|--|
|   |   | $X_1$  | $X_2$ |   |                            |  |
| 1   | 2   | 3  | 4     | 5   | 6                          | 7                                      |
| <b>Нормальная густота гипсоизвестковых смешанных вяжущих веществ</b>                      |   |  |       |   |                            |  |
| 1   | 50  | 85   | 87,9  | $Z = \frac{2,9}{\sqrt{\frac{0,71^2}{6} + \frac{0,72^2}{6}}} = 7,25$               | 1,96                       | отличие значимо                        |
| 2   | 60  | 93   | 95,7  | $Z = \frac{2,7}{\sqrt{\frac{0,72^2}{6} + \frac{0,71^2}{6}}} = 5,42$               | 1,96                       | отличие значимо                        |
| <b>Водопоглощение образцов из прессованных гипсоизвестковых смешанных вяжущих веществ</b> |   |  |       |   |                            |  |
| 3   | 50  | 19,5   | 21,3  | $Z = \frac{2,8}{\sqrt{\frac{0,69^2}{6} + \frac{0,68^2}{6}}} = 7,09$               | 1,96                       | отличие значимо                        |
| 4   | 60  | 21,1   | 23,5  | $Z = \frac{2,40}{\sqrt{\frac{0,55^2}{6} + \frac{0,55^2}{6}}} = 4,08$              | 1,96                       | отличие значимо                        |
|   |   |  |       |   |                            |  |

| Суммарная пористость гипсоизвестковых смешанных вяжущих веществ |    |       |      |   |      |                    |
|---|----|-------|------|---|------|--------------------|
| 5   | 50 | 22,68 | 25,1 | $Z = \frac{2,3}{\sqrt{\frac{0,55^2}{6} + \frac{0,55^2}{6}}} = 4,08$ | 1,96 | отличие<br>значимо |
| 6   | 60 | 26,6  | 28,1 | $Z = \frac{1,4}{\sqrt{\frac{0,33^2}{6} + \frac{0,32^2}{6}}} = 8,02$ | 1,96 | отличие<br>значимо |

### 3.3. Гипсоизвестковые вяжущие вещества с наполнителями различного генезиса

В природных гипсосодержащих материалах обязательно содержится кварц, глинистые компоненты, карбонаты, соли. Поэтому представляет интерес исследование совместного влияния кварцсодержащих добавок с глиной на твердение гипсоизвестковых вяжущих.

В гипсоизвестковые смеси в качестве наполнителя вводили мелкий песок с модулем крупности ( $M_k = 1,5$ ) и с повышенным содержанием глинистых примесей (17 %) [12].

Составы смесей подобрали в соотношении 1:1 и 1:2 смешанного гипсоизвесткового вяжущего к наполнителю.

Все компоненты тонко измельчались отдельно и в указанных соотношениях перемешивались и переносились в термоизолированный сосуд, где обезвоживались. Количество воды затворения составляло 8 % от массы вяжущего. Тепло гашения извести передавалось измельченным материалам.

Под воздействием тепла экзотермии извести происходила дегидратация двухводного гипса с образованием полуводного. Отщепленные из гипса водяные пары расходовались для дальнейшего протекания гашения недогашенной извести. Кроме того, содержащийся в составе раствора тонкоизмельченный песок также нагревался и активизировался. Избыток водяных паров поглощался поверхностью тонкоизмельченных глинистых частиц.

Термообработанная смесь выдерживалась в течении 10-12 часов в бункере томления. В результате длительного выдерживания происходило полное гашение извести с образованием гидроксида кальция, полуводного гипса и остаточного двуводного. Благодаря высокой адсорбционной способности, мельчайшие частицы глинистых минералов (их содержание в песке составляет 17 %) и песка активизировались.

Смешанные гипсоизвестковые вяжущие с наполнителями характеризовались свойствами, присущими вяжущим материалам.

Их физико-механические характеристики определялись на образцах 4x4x16 см, которые твердели в воздушных условиях.

Результаты испытания приведены в табл.3.5.

В составе 1 соотношение гипса к извести составляет 50:50 (как состав 3, табл. 3.2). В этот состав введен наполнитель в соотношении 1:1 по отношению к гипсоизвестковому вяжущему. Количество воды затворения составляет 8 % от массы вяжущего.

Нормальная густота (НГ) смеси гораздо ниже, чем у гипсоизвесткового без наполнителя и составляет 62 %; тонкость помола 98,4 %.

Более низкую водопотребность гипсоизвестковой смеси с песком можно объяснить высоким содержанием глинистых частиц в песке (17 %), которые оказывают пластифицирующее воздействие на раствор. Кроме того, именно благодаря ее высокой адсорбционной способности присутствие глины обеспечивает сохранение влаги в смеси, которая идет на образование гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Состав 2 представляет смесь гипсоизвесткового вяжущего с песком в соотношении 1:2. В этом составе почти при той же тонкости помола (98,1 %) и водопотребности (64 %) значительно удлиняются сроки схватывания: начало схватывания (1 ч 55 мин), а конец схватывания составляет трое суток.

Прочностные характеристики в 28-ми суточном возрасте составляют 0,38 ( $R_{\text{изг}}$ ) и 0,48 ( $R_{\text{сж}}$ ). К трехмесячному возрасту они повышаются до 1,2 ( $R_{\text{изг}}$ ) и 1,44 МПа ( $R_{\text{сж}}$ ).

Для того чтобы сравнить протекание вышеописанных процессов с кремнеземистым материалом в качестве наполнителя мы использовали ХОСР (хвосты обогащения сурьмяной руды). Это активный кремнеземистый материал, частично аморфизированный.

Гипсоизвестковые растворы с ХОСР (составы 3, 4 табл. 3.7) получали таким же образом, как с песком.

ХОСР подвергался также тонкому измельчению совместно с гипсовым камнем и негашеной известью подавался в термоизолированный сосуд. Режим термообработки и последующее выдерживание принимали такой же, как с песком.

Благодаря высокой дисперсности ХОСР, который также оказывает пластифицирующее воздействие, водопотребность растворов почти такая же, как растворов с песком.

Сроки схватывания раствора состава 1:1 (3): начало- 33 мин, а конец трое суток.

Прочность 28 суточного возраста  $R_{изг}$ - 0,77 и  $R_{сж}$ -0,8 МПа. Образцы 3х месячного возраста имеют прочность 0,85 МПа ( $R_{изг}$ ) и 1,9 МПа ( $R_{сж}$ ). Прочностные характеристики раствора с ХОСР состава 1:2 несколько выше: 28 суточного возраста 0,79 МПа( $R_{изг}$ ) и 1,36 МПа ( $R_{сж}$ ) и 3х месячного возраста 0,87 МПа ( $R_{изг}$ ), 2,6 МПа ( $R_{сж}$ ).

Более высокие прочности растворов состава 1:2, чем 1:1, подтверждают более высокую гидравлическую активность этой добавки (активный кремнезем), который взаимодействует с известью и гипсом, что и обуславливает прочность указанных материалов.

Начало схватывания смеси (3) составляет 35 мин. Однако конец схватывания 3,0 суток. Предложенная методика и составы растворов имеют практическое значение.

По указанной методике можно получить глиногипсоизвестковые растворы из природных гипсосодержащих пород.

Образующийся гидроксид кальция вступает во взаимодействие с кремнеземом и составляющими песка, которые активизированы в процессе измельчения и дальнейшей тепловой обработке. Образуются гидросиликаты кальция, синтез которых возможен и в процессе воздействия извести на глинистую составляющую песка.

Однако эти процессы протекают очень медленно.

В 28 суточном возрасте раствор характеризуется невысокой прочностью 0,71 МПа и 0,8 МПа, на изгиб и сжатие, соответственно.

В 3х месячном возрасте прочность на изгиб увеличивается в два с лишним раза (1,82 МПа), прочность на сжатие (3,88 МПа) почти в 5 раз.

Длительное твердение и повышение прочности в 3х месячном возрасте обусловлены образованием гидросиликатов и сульфосиликатов кальция, т.е. продуктов гидравлического твердения.

Твердение чистого полуводного гипса сопровождается следующими процессами.

При твердении полуводного гипса в течение индукционного периода, который продолжается до начала твердения, образуются не связанные друг с другом зародыши дигидрата сульфата кальция. Консистенция гипсовой смеси остается еще жидкой. После того, как появится большое количество зародышей дигидрата, начинается рост кристаллов. Между продуктами гидратации образуются межкристаллические контакты, что приводит к формированию трехмерной решетки из кристаллов дигидрата и сопровождается твердением и повышением прочности гипсового камня.

По данным В.А. Лотова [57] к концу схватывания (15- 20 мин), коагуляционная структура гипсового теста превращается в конденсационную, благодаря достаточно быстрому протеканию процесса коллоидации полуводного гипса и началу перехода его в двуводный гипс.

Таблица 3.7- Влияние наполнителей на свойства смешанных гипсоизвестковых вяжущих веществ

| № п/п | Составы                   | Соотн. В:Н | $\rho_{нв}$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_{ив}$ , г/см <sup>3</sup> | ТП, проходит через сито 02, в % | НГ, % | Сроки схватывания |         | 28-суточная прочность |                 | 3 мес. прочность, МПа |                 | Плотность камня, г/см <sup>3</sup> |
|-------|---------------------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------|-------------------|---------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|------------------------------------|
|       |                           |            |                                 |                                 |                                 |       | Нач.              | Кон.    | R <sub>изг</sub>      | R <sub>сж</sub> | R <sub>изг</sub>      | R <sub>сж</sub> |                                    |
| 1     | 2                         | 3          | 4                               | 5                               | 6                               | 7     | 8                 | 9       | 10                    | 11              | 12                    | 13              | 14                                 |
| 1     | ГИ <sub>I</sub> :П        | 1:1        | 0,71                            | 2,2                             | 98,4                            | 62    | 20 мин            | 3,0 сут | 0,71                  | 0,8             | 1,82                  | 3,88            | 1,02                               |
| 2     | ГИ <sub>I</sub> :П        | 1:2        | 0,81                            | 2,57                            | 98,1                            | 64    | 1ч<br>55 мин      | 3,0 сут | 0,38                  | 0,48            | 1,2                   | 1,44            | 1,22                               |
| 3     | ГИ <sub>I</sub> :ХО<br>СР | 1:1        | 0,6                             | 2,8                             | 98                              | 62    | 35 мин            | 3,0 сут | 0,77                  | 0,8             | 0,85                  | 1,9             | 1,02                               |
| 4     | ГИ <sub>I</sub> :ХО<br>СР | 1:2        | 0,76                            | 2,78                            | 98,5                            | 60    | 2 ч 50<br>мин     | 3,5 сут | 0,79                  | 1,36            | 0,87                  | 2,6             | 1,59                               |
| 5     | ГИ <sub>I</sub>           | -          | -                               | -                               | 97                              | 85    | 19мин             | 32мин   | 1,35                  | 1,72            | -                     | -               | 1,1                                |

\*ГИ<sub>I</sub>- гипсоизвестковое вяжущее состава Г:И (50:50)

Образование первичных кристаллов двуводного гипса коллоидных размеров сопровождается увеличением объемной концентрации твердой фазы вследствие меньшей плотности двуводного гипса с полуводным. Увеличение объема твердой фазы приводит к возникновению в твердеющей системе гипс-вода стесненного состояния, в результате чего становится возможным контактирование первичных кристаллов двуводного гипса, их объединение и укрупнение в связи с развитием процесса перекристаллизации.

К 2 ч твердения гипс обладает хорошо развитой кристаллизационной структурой, о чем можно судить по прочности, однако процессы гидратации к этому сроку не завершаются. В период до 7 суток твердение происходит благодаря превращению конденсационной структуры в кристаллизационную, которой свойственна высокая прочность.

Отличительной особенностью гипсоизвестковых вяжущих является их минеральный состав, который представлен полуводным, двуводным гипсом и известковым составляющим.

Как показали исследования, растворы на гипсоизвестковых вяжущих характеризуются медленным твердением и невысокой прочностью.

Поэтому целесообразно использование электролитов, введение которых в гипсовые вяжущие влияет как на нормальную густоту и сроки схватывания, так и на прочность вяжущего.

В зависимости от механизма действия на гипсовые материалы, ускорителями твердения могут быть соединения, которые имеют в своем составе  $(\text{SO}_4)^{-2}$ .

Известно, что сильными ускорителями схватывания гипсовых вяжущих являются растворы сернокислых солей двух и трехвалентных металлов [29]. Эти данные касаются воздействия добавок на чистые гипсовые вяжущие вещества.

Исследование воздействия добавок на гипсоизвестковые вяжущие с песчаным наполнителем представляет интерес.

В рассматриваемой системе имеются предпосылки для интенсивного кристаллообразования. Это присутствие остатков негидратированного двухводного гипса, обводненные кристаллы кварца и полевых шпатов песка, которые могут служить зародышами вновь образующихся кристаллов двухводного гипса.

Кроме того, присутствие извести несколько снижает растворимость полуводного гипса, предопределяет условия образования межфазных контактов при кристаллизации дигидрата кальция.

Происходит образование основных солей сульфатов гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые способны при контакте с частичками гипса обеспечить повышение прочности гипсового камня за счет протекания поликонденсационных процессов с частичками гипса.

Однако протекание этих процессов возможно при содержании в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Наличие в системе извести пушонки замедляет протекание этих процессов.

Модифицирование свойств растворов на основе гипсоизвестковых вяжущих состава 1:1 (В:Н) производили добавлением химических добавок совместно с микрокремнеземом.

В качестве ускоряющей добавки использовали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , т.к. известно упрочняющее действие его на гипсовый камень. Кроме того, учитывали наличие в системе глины, вводимой песком.

Наличие в жидкой фазе ионов  $\text{Na}^+$  совместно с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  будет способствовать интенсификации ионообменных процессов и активации поверхности глины с образованием на ее активных центрах гидросиликатов кальция. Это также способствует образованию межфазных контактов.

Добавка небольших количеств микрокремнезема (5%) совместно с тонкоизмельченным песком способствует интенсивному связыванию гидроксида кальция, обеспечивая образование гидросиликатов кальция, повышая прочность и водостойкость смешанных гипсоизвестковых вяжущих. Результаты исследований приведены в табл. 3.7.



Из приведенных данных виден эффект воздействия комплексной добавки на свойства сложного раствора. Уже при добавке 0,5 % комбинированной добавки происходит снижение нормальной густоты.

Ускорение сроков схватывания, особенно конца схватывания с 3х суток до 5 часов показывает эффект воздействия добавки. Наличие в добавке до 5 % микрокремнезема оказывает содействие приобретению способности продукта к гидравлическому твердению и образованию гидросиликатов кальция в гелеобразном состоянии, что способствует повышению межкристаллических контактов.

Таблица 3.8- Влияние комплексной добавки на свойства гипсоизвестковопесчаного раствора

| № п/п | Состав смеси ГИ <sub>1</sub> :Н | Кол-во компл. добавки от массы, в % | НГ, % | Сроки схватывания |             | Прочность, МПа в возрасте |                 |                  |                 |                  |                 |
|-------|---------------------------------|-------------------------------------|-------|-------------------|-------------|---------------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|       |                                 |                                     |       | Нач. ч, мин       | Кон. ч, сут | 1 с                       |                 | 28 с             |                 | 3х мес           |                 |
|       |                                 |                                     |       |                   |             | R <sub>изг</sub>          | R <sub>сж</sub> | R <sub>изг</sub> | R <sub>сж</sub> | R <sub>изг</sub> | R <sub>сж</sub> |
| 1     | 1:1                             | б/д                                 | 62    | 20                | 3 сут       | -                         | -               | 0,71             | 0,8             | 1,82             | 3,88            |
| 2     | 1:1                             | 0,5                                 | 58    | 18                | 5 час       | 1,02                      | 1,36            | 1,4              | 3,1             | 2,1              | 4,23            |
| 3     | 1:1                             | 1,0                                 | 56    | 14                | 4 час       | 1,13                      | 1,45            | 1,63             | 4,01            | 2,11             | 4,39            |
| 4     | 1:1                             | 1,5                                 | 54    | 12                | 3,40        | 1,21                      | 1,53            | 1,92             | 4,2             | 2,19             | 4,45            |
| 5     | 1:1                             | 2,0                                 | 57    | 12                | 3,30        | 1,12                      | 1,39            | 1,78             | 3,94            | 1,84             | 4,06            |

\* комплексная добавка состоит из 5 % микрокремнезема + 1 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ионы Na<sup>+</sup>, вводимые Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, способствуют интенсификации ионообменных процессов между глинистой составляющей и известью и образованию гидросиликатов на активных центрах глинистых минералов.

А ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> интенсифицируют кристаллизацию гипсовой составляющей.

Вышеописанные процессы способствуют ускорению твердения и повышению прочности системы.

Оптимальное количество добавки до 1,5 %, т.к. с дальнейшим ее повышением происходит снижение значений показателей прочности.

### **3.4. Исследование влияния карбонатов кальция и магния на свойства гипсового камня**

Поскольку в составах природных гипсосодержащих материалов содержится определенное количество карбонатов, то значительный интерес представляет исследование влияния карбонатов на свойства гипсового камня.

Исследованиями А.Т. Логвиненко, М.А. Савинковой [63] установлено, что примесь магнезита на 50- 100° снижает температурные границы образования и существования обезвоженного полугидрата, растворимого и нерастворимого ангидритов; примеси кальцита и доломита сдвигают температурные границы в область повышенных температур на 50- 200°.

Тонкозернистый магнезит, доломит, кальцит и кварц в продуктах низкотемпературного обжига (150-300°C) способствует созданию мелкокристаллической структуры, повышению плотности и прочности гидратированного продукта [7].

Исследование влияния известняка на свойства гипсового камня показало, что при добавке известковой муки в количестве 10-40 % в состав гипса водостойкость гипсового камня изменяется незначительно, оставаясь в пределах ( $K_v=0,46-0,49$ ). При этом, при повышении количества известковой муки  $K_v$  изменяется зигзагообразно.

При изменении количества известковой муки в составе гипса определенной зависимости не установлено.

А при совместном использовании известковой муки и извести повышается водостойкость гипсового камня и прочностные характеристики. Физико-механические характеристики смешанных гипсовых вяжущих, полученных путем совместного тонкого измельчения гипса с известью и известковой мукой приведены в табл.3.9.

Образцы, изготовленные из приведенных составов характеризуются повышенной прочностью как в 2х часовом, так и в 3х суточном возрасте.

Таблица 3.9- Физико-механические свойства гипсовых вяжущих веществ с наполнителем

| № п/п | Состав вяжущих |         |                  | Прочность при сжатии в МПа, через |       | K <sub>в</sub> |
|-------|----------------|---------|------------------|-----------------------------------|-------|----------------|
|       | Гипс           | Известь | Известковая мука | 2 ч                               | 3 сут |                |
| 1     | 50             | 10      | 40               | 10,06                             | 25,0  | 0,62           |
| 2     | 60             | 10      | 30               | 8,7                               | 21,9  | 0,60           |
| 3     | 50             | 5       | 45               | 8,5                               | 17,0  | 0,64           |
| 4     | 60             | 5       | 35               | 9,8                               | 21,3  | 0,63           |

Присутствие извести (CaO) в составе смеси способствует снижению растворимости полуводного гипса, более длительному насыщению раствора и образованию дигидрата кальция [8]. CaO также способствует образованию основных солей сульфатов гидроксокальция, типа  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые способны при контакте с частицами гипса обеспечить повышение прочности гипсового камня за счет протекания поликонденсационных процессов.

Повышение прочности объясняется и воздействием карбонатов, которые как бы служат подложкой (зачаточными кристаллами) в процессе твердения гипсовых композиций указанных составов. Этими процессами объясняется и повышение водостойкости гипсового камня. Несколько по-другому протекает гидратация продуктов гипсоизвестковых смешанных вяжущих, веществ с карбонатным наполнителем, полученных по вышеописанной методике. Результаты исследования приведены в табл.3.10 и 3.11

Таблица 3.10 - Влияние карбонатов на физико-химические свойства смешанных гипсоизвесткововяжущих веществ

| № п/п | Составы            | Соотношение В:Н | $\rho_{\text{нас},3}$<br>г/см <sup>3</sup> | $\rho_{\text{ист},3}$<br>г/см <sup>3</sup> | Т, %<br>ч-з сито<br>02 | НГ,<br>% | Сроки схват. |            |
|-------|--------------------|-----------------|--|--|------------------------|----------|--------------|------------|
|       |                    |                 |  |  |                        |          | Нач.         | Кон.       |
| 1     | ГИ <sub>1</sub> :Н | 1:1             | 0,8  | 2,5  | 96                     | 68       | 25<br>мин    | 2,5<br>сут |
| 2     | ГИ <sub>1</sub> :Н | 1:2             | 0,88                                       | 2,81                                       | 96,2                   | 68       | 30<br>мин    | 2,5<br>сут |

Приведенные данные показывают, что образцы характеризуются невысокими прочностными характеристиками: в 28 суточном возрасте:  $R_{изг}$  0,85- 0,63 МПа,  $R_{сж}$  1,31- 0,65 МПа, 3х месяцев: 0,63- 0,67, 0,66- 1,32, что объясняется повышенной водопотребностью смесей и минеральным составом полученных вяжущих.

Таблица 3.11 - Влияние карбонатов на физико-механические свойства смешанных гипсоизвесткововяжущих веществ

| № п/п | Составы            | Соотношение В:Н | Сроки схват. |         | Прочность в возрасте, МПа |          |            |          | $\rho_{ср}, \text{г/см}^3$ |
|-------|--------------------|-----------------|--------------|---------|---------------------------|----------|------------|----------|----------------------------|
|       |                    |                 | Нач.         | Кон.    | 28 сут.                   |          | 3х месяцев |          |                            |
|       |                    |                 |              |         | $R_{изг}$                 | $R_{сж}$ | $R_{изг}$  | $R_{сж}$ |                            |
| 1     | ГИ <sub>I</sub> :Н | 1:1             | 25 мин       | 2,5 сут | 0,85                      | 1,31     | 0,92       | 1,32     | 1,44                       |
| 2     | ГИ <sub>I</sub> :Н | 1:2             | 30 мин       | 2,5 сут | 0,63                      | 0,65     | 0,67       | 0,66     | 1,45                       |

В процессе гашения извести в этих составах недостаточно полуводного гипса и гидроксида кальция, т.к. образуется значительное количество извести-пушонки. Она не оказывает упрочняющего эффекта при гидратации гипсовой составляющей. Тонкоизмельченные карбонаты также не участвуют в полной мере при твердении системы. Это подтверждается также при длительном твердении. Образцы 3х месячного твердения имеют невысокую прочность 0,66- 1,32 МПа.

### **3.5 Исследование влияния метода прессования на физико-механические характеристики смешанных гипсоизвестковых вяжущих с глинистым и карбонатным наполнителем**

Как было установлено выше, образцы из гипсоизвестковых вяжущих при условии прессования под давлением 10 МПа, имеют достаточно высокие физико-механические характеристики.

В связи с вышеизложенным нами проведены исследования влияния метода прессования на свойства гипсоизвестковых вяжущих с глинистым

наполнителем в количестве 20- 50 %. Для исследований были использованы составы с соотношением извести к гипсу 60:40; 50:50 и 40:60.

Из указанных составов под давлением 10 МПа готовились образцы размером 5x5x5 см, которые твердели в воздушно- сухих условиях.

Результаты исследования приведены в табл. 3.12.

Результаты исследования показывают, что прессованные образцы из свежеприготовленного смешанного вяжущего с добавкой глины (20- 50 %) характеризуются достаточно заметной сырцовой прочностью, достигающей 1,3-1,66 МПа. Сырцовая прочность образцов с известковой мукой 1,53 МПа (6 сост.).

Более высокая прочность присуща образцам, содержащим большее количество глинистых составляющих (1, 3, 5 составы). Это можно объяснить более тонкой дисперсностью глинистого вещества, что способствует более плотной упаковке частиц при прессовании.

Таблица 3.12- Влияние глины на свойства прессованных известковогипсовых вяжущих

| № п/п | Состав В:Гл | R <sub>сж</sub> сырц. прочн., МПа | Прочность при сжатии R <sub>сж</sub> в возрасте, МПа |        |        | Плотность образцов ρ, г/см <sup>3</sup> | В, %   |
|-------|-------------|-----------------------------------|--|--------|--------|---|--------|
|       |             |                                   | 2-ч  | 1-сут. | 3-сут. |   |        |
| 1     | 50:50       | 1,5                               | 1,72   | 1,83   | 2,65   | 1,45                                    | Раств. |
| 2     | 80:20       | 1,3                               | 1,5  | 2,34   | 3,47   | 1,32                                    | 24,7   |
| 3     | 50:50       | 1,26                              | 1,66   | 2,1    | 3,02   | 1,57                                    | Раств. |
| 4     | 80:20       | 1,36                              | 1,57   | 2,33   | 3,3    | 1,3                                     | 24,1   |
| 5     | 65:35       | 1,43                              | 2,36   | 3,36   | 3,9    | 1,35                                    | 25,2   |
| 6     | 80:20       | 1,63                              | 1,64   | 1,78   | 2,9    | 1,37                                    | 24,3   |

\*в 1, 2 составах используется вяжущее 60:40; в 3, 4- 40:60 и в 5- 50:50

\*\*в составе 6 используется вяжущее 50:50 и наполнитель- известковая мука

Испытание образцов через 2 ч после изготовления показало, что прочность их возрастает в сравнении с сырцовой прочностью, что свидетельствует о протекании процесса гидратации вяжущих с наполнителем.

У всех составов выявлен закономерный рост прочности по истечении 1 сут. и 3х сут. твердения. В 3х суточном возрасте получены образцы прочностью 3,02-3,9 МПа. С известковым наполнителем составляет 2,9 МПа.

Плотность образцов зависит от содержания глины: образцы с высоким содержанием глины (35- 50 %) характеризуются более высокой плотностью (1,45, 1,57 г/см<sup>3</sup>). Плотность с известковой мукой составляет 1,37 г/см<sup>3</sup>.

Водопоглощение образцов определяли в суточном возрасте. Образцы с содержанием 50 % глины показали неводостойкость (растворились в воде).

Образцы с содержанием глины до 25 % выдержали испытание и характеризовались водопоглощением 24,1-24,7 %, а с известковой мукой 24,3 %.

Из смешанных гипсоизвестковых вяжущих состава 50:50 с глинистым наполнителем (до 35%) можно получить изделия методом прессования прочностью до 3,9 МПа, плотностью 1350 кг/м<sup>3</sup>, а с карбонатным наполнителем (до 20%) изделия прочностью 2,9 МПа, плотностью 1375 кг/м<sup>3</sup>.

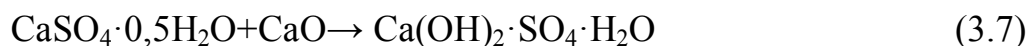
### **3.6 Физико-химические исследования гипсоизвестковых вяжущих с наполнителем**

Структурообразование смеси гипсоизвесткового вяжущего с наполнителем из песка с высоким содержанием глины определяется процессами гидратации гипсоизвесткового вяжущего, кремнеземистого компонента и глинистой составляющей.

Наличие в составе смеси значительного количества извести предопределяет условия образования межфазных контактов при кристаллизации дигидрата кальция.

Известно, что гидратация гипса в присутствии извести способствует образованию продуктов присоединения извести к гипсу с образованием основных солей сульфатов гидроксокальция типа  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые способны при контакте с частицами гипса обеспечить повышение прочности гипсового камня за счет протекания поликонденсационных процессов с частицами гипса.

Реакция протекает в водном растворе по схеме:



Дифрактограмма образцов, гипсоизвестковых вяжущих (рис.3.9) подтверждает минералогический состав: зафиксированы с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $d = 2,70$ ;  $3,02$ ;  $\text{CaSO}_4 - 0,5\text{H}_2\text{O}$  с  $d = 2,82$ ;  $3,5$ ;  $6,07$ ;  $\text{CaSO}_4 - 2 \text{H}_2\text{O}$  с  $d = 2,87$ ;  $3,06$ ;  $3,79$ ;  $4,27$ ;  $7,56$ ; а также появляются линии  $3,50$ ;  $2,88$ ;  $2,637$ , характерные для фазы  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

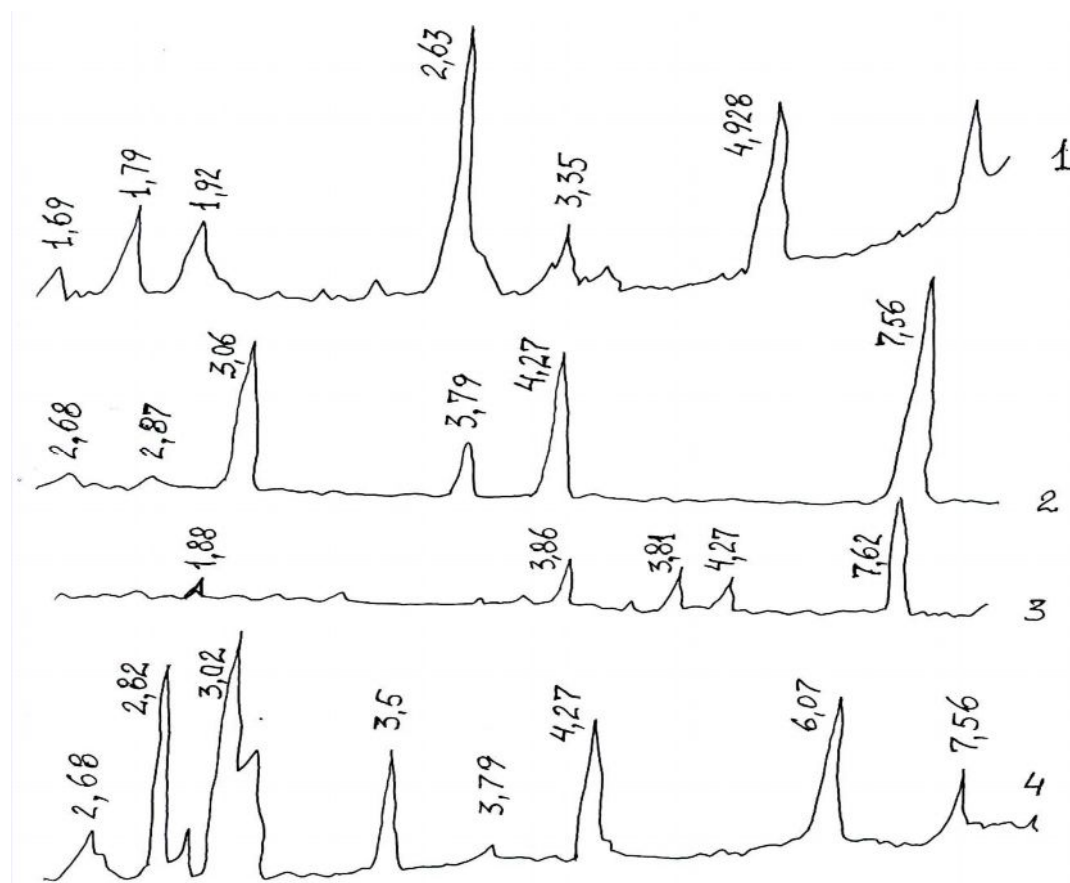


Рис.3.9. Рентгенографический анализ продуктов гидратации гипсоизвестковых вяжущих: 1- дифрактограмма извести; 2- гипса (дигидрата кальция); 3 и 4 - дифрактограмма образцов гипсоизвестковых вяжущих

Глинисто-песчаная составляющая раствора играет роль заполнителя и при твердении в нормальных условиях также участвует в реакции гидратации гипсоизвестковых вяжущих.

Известь оказывает определенную роль и на глинистую составляющую, образуя на ее активных центрах гидросиликаты кальция. При дальнейшем твердении раствора происходит карбонизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием  $\text{CaCO}_3$ , что способствует упрочнению системы.

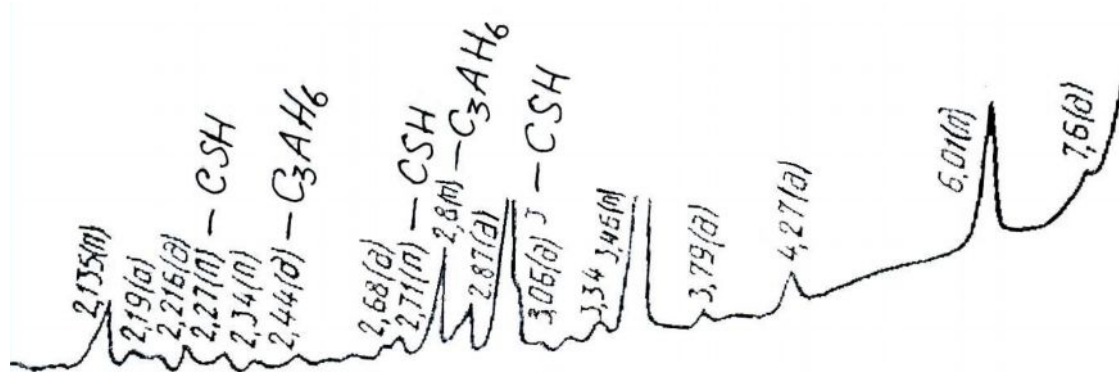


Рис. 3.10. Дифрактограмма продуктов гидратации гипсоизвестковых вяжущих с глинисто-песчаным наполнителем

Из рис.3.10 видно, что на дифрактограмме продуктов гидратации гипсоизвесткового вяжущего с глинистопесчаным наполнителем идентифицировано образование гидросиликатов кальция (CSH)  $d=2,27; 2,34; 2,71; 3,06$ ; гидроалюминатов типа  $\text{C}_3\text{AH}_6$   $d=2,44; 2,84$ ; дигидрата сульфата кальция  $d=2,87; 3,79; 4,27; 7,61 \text{ \AA}$ .

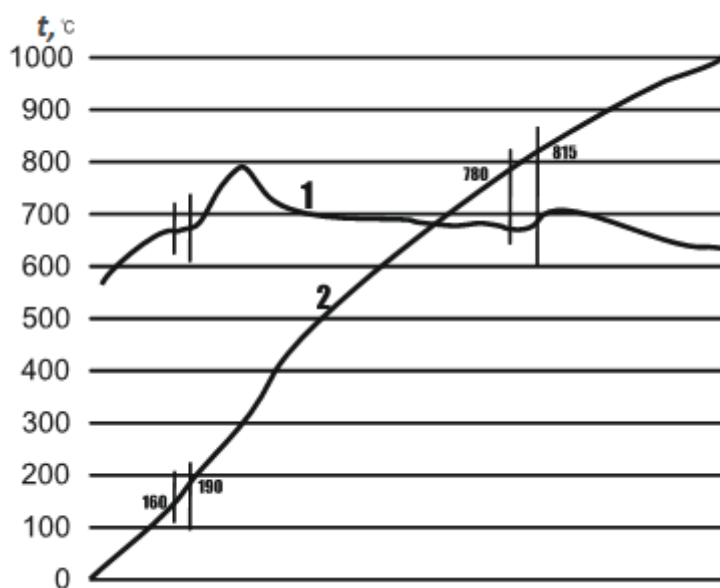


Рис.3.11. Дериватограмма продукта взаимодействия кремния с сульфатом кальция



На рис.3.11 представлена дериватограмма продукта взаимодействия кремния с сульфатом кальция, где проявляются два эндотермических эффекта: для гипса при 160 и 190 °С, для гидросиликатов при 780 и 815 °С, что подтверждает их образование.

Были проведены электронно-микроскопические исследования структуры образцов на основе гипсоизвестковых вяжущих, полученных прессованием и литьем. На рис.3.12. приведены результаты исследования.

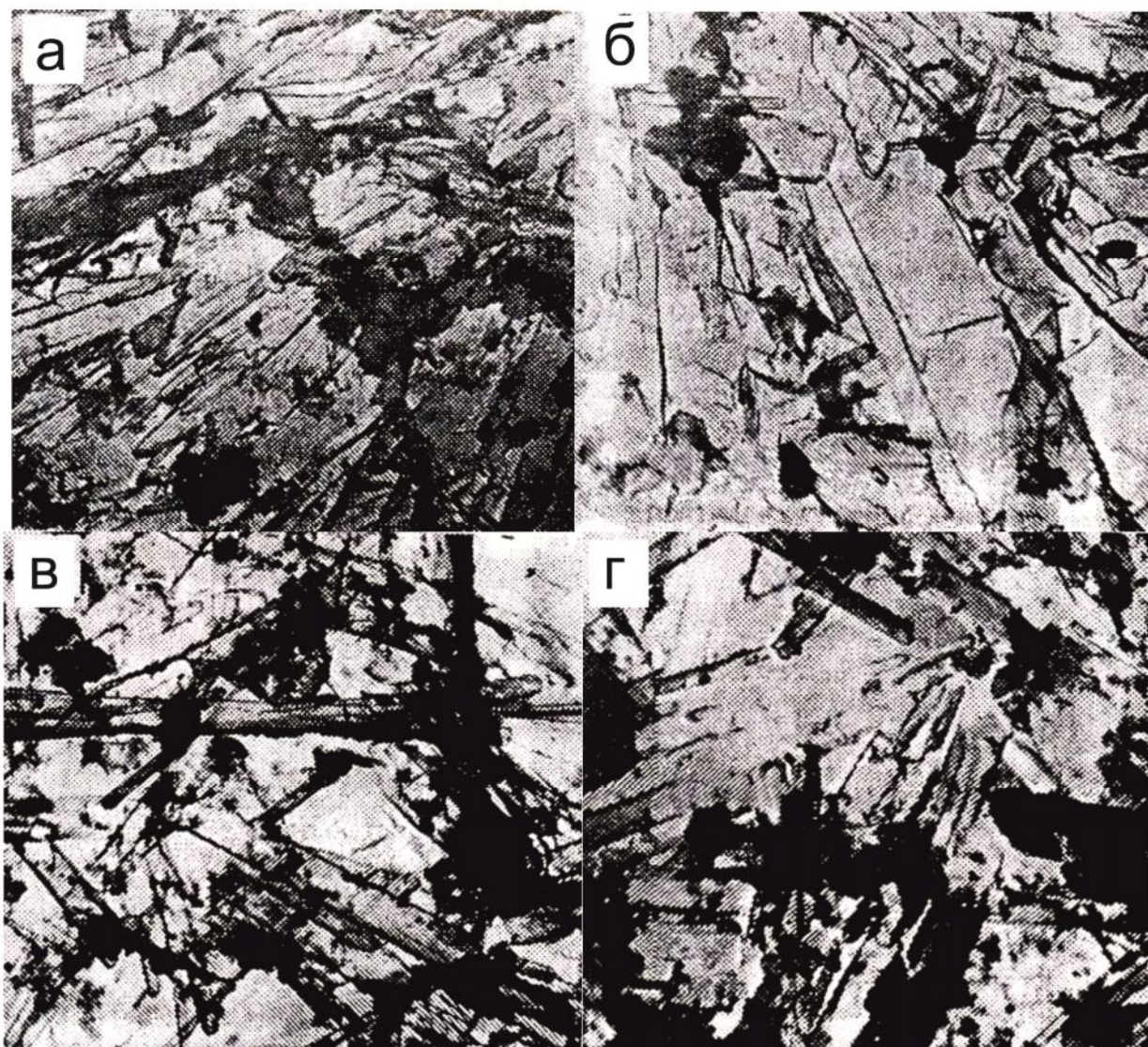


Рис.3.12. Микроструктура прессованных гипсосодержащих материалов в возрасте 1 сут (а); 28 сут (б); и стандартного изготовления (литье) в возрасте 1 сут (в) и 28 сут (г) (x6200)

Для гипсового камня стандартного изготовления (Рис.3.12. в, г) характерно беспорядочное расположение иглоподобных кристаллов двуводного гипса. Хаотическое расположение длинных призматических кристаллов двуводного гипса создает войлокообразную структуру материала с точечными контактами на небольшой площади. Отдельные кристаллы двуводного гипса, расположенные параллельно друг другу срастаются по плоскости, что не оказывает существенного влияния на характер структуры материала. Длина кристаллов при этом не изменяется, а поперечные размеры изменяются только у срастающихся кристаллов.

В течение всего периода (28 сут) в гипсовом материале стандартного изготовления кристаллы в большинстве случаев не имели четкой кристаллографической огранки, т.к. они находились в стадии перекристаллизации.

Прессованные гипсовые материалы (рис.3.12. а,б) имеют плотную высокоорганизованную структуру из призматических или пластинчатых кристаллов, для которых характерно упорядоченное расположение в пределах небольших участков (блоков). Отмечается специфическое параллельное расположение кристаллов в «диагональ» и «елочку». Отношение длины и поперечных размеров кристаллов существенно меньше, чем в образцах стандартного изготовления.

Таким образом, на основе проведенных физико-химических исследований установлено, что при твердении гипсоизвестковых вяжущих образуются основные соли  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , дигидрат сульфата кальция и незначительное количество полугидрата

А при твердении гипсоизвестковых вяжущих с глинистопесчаным наполнителем образуется дополнительно гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, что подтверждается рентгенографическими и дериватографическими исследованиями.

Электронно-микроскопические исследования позволили установить отличительные особенности структуры изделий из гипсоизвестковых вяжущих

с наполнителями при изготовлении их стандартным методом (литьем) и методом прессования. Использование метода прессования при незначительном давлении прессования пластичных смесей (до 10 МПа) позволило получить плотную, блочную и прочную структуру гипсосодержащего камня.

### **Выводы по главе 3**

1. Разработана энергосберегающая технология производства смешанных гипсоизвестковых вяжущих с использованием тепла экзотермии среднегасящейся извести для дегидратации двухводного гипса при совместном их содержании в тонкоизмельченном состоянии в термоизолированном сосуде.

2. Оптимальное соотношение гипса и извести в смеси составляет 50:50; 60:40; так как в этих составах образуется максимальное количество полуводного гипса 33,61% и 41,74% соответственно, а содержание двухводного гипса 17,2% и 12,9%, остальное представлено гидроксидом кальция.

3. Использование метода прессования обуславливает ускорение твердения и повышение прочности образцов из смешанных гипсоизвестковых вяжущих 2-х часового твердения более чем в 20 раз (4,12- 4,52 МПа) в сравнении с методом литья (0,44 и 0,16 МПа), а в суточном в 2-2,5 раза (5,12-5,28 МПа).

4. Прессование образцов из смешанных гипсоизвестковых вяжущих в индукционный период твердения при повышенном обводнении частиц (НГ=93-85%) обусловлено благоприятными условиями кристаллизации, что способствует повышению прочности, снижению общей пористости (22,68-26,60) в 1,5-2 раза меньшей пористости полуводного гипса (42,2%) и снижению водопоглощения (19,5-21,1%) в сравнении с водопоглащением образцов из чистого гипса (25%).

5. Из смешанных гипсоизвестковых вяжущих состава 50:50 с глинистым наполнителем (до 35%) методом прессования можно получить изделия прочностью до 3,9 МПа, плотностью 1350 кг/м<sup>3</sup>, а с карбонатным наполнителем (до 20%) изделия прочностью 2,9 МПа, плотностью 1375 кг/м<sup>3</sup>.

6. Воздействие комбинированной добавки микрокремнезема с сульфатом натрия на ускорение твердения и упрочнение смеси гипсоизвесткового вяжущего с глинистопесчаным и карбонатным наполнителем связано с тем, что введение микрокремнезема способствует приобретению продуктом способности к гидравлическому твердению с образованием гидросиликатов кальция в гелеобразном состоянии, интенсификации поверхностных ионообменных процессов глинистой составляющей с образованием дополнительного количества гидросиликатов, а ионы  $SO_4$  способствуют интенсификации кристаллизации дигидрата кальция.

Вышеизложенное способствует ускорению схватывания смеси от 3-х суток до 5 часов; набору прочности смесью в суточном возрасте до 1,4 МПа; в 28 сут- 3,1 МПа, ; 3-х месячном-4,23 МПа.

7. Рентгенографическими исследованиями установлено, что продуктами гидратации гипсоизвесткового вяжущего с глинистопесчаным наполнителем являются гидросиликаты кальция, гидроалюминат и дигидрат сульфата кальция. На дифрактограмме идентифицировано образование гидросиликатов кальция (CSH)  $cd=2,27; 2,34; 2,71; 3,06$ ; гидроалюминатов типа  $C_3AH_6$   $cd=2,44; 2,84$ ; дигидрата сульфата кальция  $cd=2,87; 3,79; 4,27; 7,61 \text{ \AA}$ .

Дериватографические исследования подтверждают образование гидросиликата кальция: на дериватограмме продукта взаимодействия кремния с сульфатом кальция проявляются два эндотермических эффекта: для гипса при 160 и 190 °С, для гидросиликатов при 780 и 815 °С.

8. Электронно-микроскопические исследования позволили установить отличительные особенности структуры изделий из гипсоизвестковых вяжущих с наполнителями при изготовлении их стандартным методом (литьем) и методом прессования. Использование метода прессования при незначительном давлении прессования пластичных смесей (до 10 МПа) позволило получить плотную, блочную и прочную структуру гипсосодержащего камня.

## **ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАПОЛНИТЕЛЕЙ МИНЕРАЛЬНОГО И ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

### **4.1. Оптимизация составов композиционных гипсовых вяжущих веществ с использованием тонкоизмельченных зол гидроудаления**

Материалы на основе гипса обладают низкой стойкостью к воздействиям окружающей среды и резким снижением прочности при увлажнении.

Поэтому для модифицирования свойств гипсовых вяжущих используются добавки различного происхождения. Нами в работе были использованы тонкодисперсные золы гидроудаления совместно с химической добавкой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и известью [10].

По химическому составу зола БТЭЦ не содержит в свободном виде оксид кальция, поэтому эти золы не обладают способностью к непосредственному взаимодействию с водой.

Однако золы в составе смешанных вяжущих (золоизвестковых или золоцементных) участвуют в твердении, проявляют пуццолановую активность, т.е. способность при обычных температурах связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений.

Пуццолановой активностью в составе зол обладают продукты обжига глин: аморфизированное глинистое вещество типа метакаолинита, аморфные  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и алюмосиликатное стекло.

Высокая гидравлическая активность аморфизированного глинистого вещества связана с его высокой удельной поверхностью, которая создается в результате распада ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) на аморфные глинозем и кремнезем. Исходный кварц, не подвергшийся обжигу, практически инертен. Термически обработанный кварц, благодаря повышенной растворимости, взаимодействует с гидроксидом кальция. Чем выше концентрация гидроксида в жидкой фазе, тем активнее зола.

Известно, что с увеличением тонкости помола возрастает однородность материала по гранулометрическому составу и насыпной плотности, снижается

водопотребность золы и, как следствие, будет повышаться прочность вяжущих, приготовленных с использованием золы.

Кроме того, следует отметить, что важной положительной особенностью золы является ее высокая интенсивная способность размалывания.

В работе использовалась известь I сорта с содержанием  $\text{CaO} + \text{MgO}$  92 % и 0,5 % не погасившихся частиц. Известь в составе смеси введена для активации низкокальциевой кислой золы и воздействия на гидратацию гипса, так как она понижает растворимость полуводного гипса и способствует образованию кристаллизационных контактов в продуктах гидратации.

В качестве базового компонента вяжущего использовался гипс Г-4, полученный из гипсового камня Чангырташского месторождения. Для регулирования гидратации полугидрата и повышения прочности гипсового камня в состав вяжущего добавляли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . На поисковом этапе исследования изучались качественные характеристики сырьевых материалов и возможный диапазон их изменения в массе. Для более глубокого изучения и оценки свойств композиционных гипсовых вяжущих был поставлен трехфакторный эксперимент по плану  $\text{B}_3$ , где варьировались три рецептурно-технологических фактора: зола  $X_1$  -  $(25 \pm 25)$  %; известь  $X_2$  -  $(7,5 \pm 2,5)$  %; и содержание  $X_3$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $(4 \pm 1)$  °С, остальное гипс

Таблица 4.1- Уровни варьирования факторов

| Факторы<br>Уровни | Зола $X_1$ | Известь $X_2$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4 X_3$ |
|-------------------|------------|---------------|------------------------------|
| -1                | 0          | 5             | 3                            |
| 0                 | 25         | 7,5           | 4                            |
| +1                | 50         | 10            | 5                            |

Причем количество золы варьировалось таким образом, что нижний уровень (-1) его содержания соответствовал его нулевой концентрации. Это позволило по результатам эксперимента оценивать его воздействие на комплекс свойств композиционного вяжущего.

Таблица 4.2- План эксперимента

| №<br>п/п | План эксперимента               |                |                |                             |                |                | в возрасте<br>3-сут |                      | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> |
|----------|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|
|          | в нормализованных<br>переменных |                |                | В натуральных<br>переменных |                |                | R <sub>сж</sub> МПа | R <sub>изг</sub> МПа |                                 |
|          | X <sub>1</sub>                  | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>1</sub>              | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |                     |                      |                                 |
| 1        | +                               | +              | +              | 50                          | 10             | 5              | 7,438               | 1,72                 | 2,31                            |
| 2        | +                               | +              | -              | 50                          | 10             | 3              | 6,376               | 3,206                | 2,09                            |
| 3        | +                               | -              | +              | 50                          | 5              | 5              | 5,46                | 2,25                 | 1,99                            |
| 4        | -                               | +              | +              | 0                           | 10             | 5              | 1,53                | 1,12                 | 2,18                            |
| 5        | -                               | -              | -              | 0                           | 5              | 3              | 3,35                | 1,806                | 2,32                            |
| 6        | -                               | -              | +              | 0                           | 5              | 5              | 1,59                | 1,02                 | 2,23                            |
| 7        | -                               | +              | -              | 0                           | 10             | 3              | 5,18                | 1,78                 | 2,27                            |
| 8        | +                               | -              | -              | 50                          | 5              | 3              | 6,202               | 2,71                 | 2,09                            |
| 9        | +                               | 0              | 0              | 50                          | 7,5            | 4              | 5,28                | 0,80                 | 2,03                            |
| 10       | -                               | 0              | 0              | 0                           | 7,5            | 4              | 3,12                | 1,33                 | 2,19                            |
| 11       | 0                               | +              | 0              | 25                          | 10             | 4              | 3,14                | 1,86                 | 1,80                            |
| 12       | 0                               | -              | 0              | 25                          | 5              | 4              | 5,506               | 2,23                 | 2,03                            |
| 13       | 0                               | 0              | +              | 25                          | 7,5            | 5              | 3,62                | 1,99                 | 2,03                            |
| 14       | 0                               | 0              | -              | 25                          | 7,5            | 3              | 2,99                | 1,753                | 2,04                            |
| 15       | 0                               | 0              | 0              | 25                          | 7,5            | 4              | 2,85                | 1,563                | 1,96                            |

Параметрами оптимизации служили: прочность на сжатие,  $R_{сж} > 1,0$  МПа ( $Y_1$ );  $R_{изг} > 0,7-1,0$  МПа ( $Y_2$ ); плотность  $\rho > 1,9$ . В табл.4.2 представлен план и выходные значения трех основных свойств: прочности на сжатие и изгиб, плотность.

По результатам эксперимента были рассчитаны коэффициенты математических моделей прочности на сжатие и изгиб. С учетом ошибок эксперимента и расчета коэффициентов моделей они имеют вид (4.1, 4.2, 4.3).

*Прочность на сжатие, МПа:*

$$\begin{aligned}
 R_{сж} = & 3,379 + 1,599 x_1 + 0,689 x_1^2 + 0,048 x_1 x_2 + 0,716 x_1 x_3 \\
 & + 0,156 x_2 + 0,812 x_2^2 - 0,011 x_2 x_3 \\
 & - 0,446 x_3 - 0,206 x_3^2
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

*Прочность при изгибе, МПа:*

$$R_{\text{изг}} = 1,540 + 0,369 x_1 - 0,439 x_1^2 - 0,014 x_1 x_2 - 0,063 x_1 x_3 - 0,033 x_2 + 0,511 x_2^2 - 0,113 x_2 x_3 - 0,316 x_3 + 0,338 x_3^2 \quad (4.2)$$

*Плотность:*

$$\rho = 1,944 - 0,068 x_1 + 0,170 x_1^2 + 0,052 x_1 x_2 + 0,037 x_1 x_3 - 0,001 x_2 - 0,025 x_2^2 + 0,040 x_2 x_3 - 0,007 x_3 + 0,095 x_3^2 \quad (4.3)$$

По моделям прочности гипсовых композиционных вяжущих (4.1, 4.2, 4.3) предварительно можно отметить, что первый фактор, т.е. содержание золы оказывает положительное влияние на прочностные показатели. О чем свидетельствуют положительные линейные эффекты в модели прочности на сжатие ( $\epsilon_1 = + 1,599$ ) и изгиб ( $\epsilon_2 = + 0,369$ ). Однако, содержание добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  должно быть оптимальным, а превышение определенного значения приводит к сбросу прочности.

Более наглядно влияние трех факторов на свойства вяжущего можно наблюдать на графических образах этих моделей.

Что касается плотности материала, следует отметить, что все три фактора в разной степени снижают этот показатель ( $\epsilon_1 = - 0,068$ ,  $\epsilon_2 = - 0,001$ ,  $\epsilon_3 = - 0,007$ ). Анализ номограмм прочности на сжатие (рис.4.3) показал, при минимальном содержании  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  прочность изменяется от 4,1 до 5,3 МПа. При отсутствии золы и различных содержаниях извести 4...10 %. прочность составляла 4,1 МПа. А прирост прочности до 5,3 наблюдается при увеличении содержания золы до 50 %. Если содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляет 4 %, минимальная прочность 2,8 соответствует составу вяжущего при нулевой концентрации золы. Однако увеличение содержания золы до 50 % способствует росту прочности до 5,4 МПа. Та же тенденция наблюдается и при содержании в вяжущем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5 %.



Рис.4.1. Изолинии прочности при сжатии, МПа:  $R_{сж}=f(x_1x_2)$  при  $x_3= +1$   
(содержание  $Na_2SO_4$ ).

Рис.4.2. Изолинии прочности при сжатии, МПа:  $R_{сж}=f(x_1x_2)$  при  $x_3= 0$   
(содержание  $Na_2SO_4$ ).

Рис.4.3. Изолинии прочности при сжатии, МПа:  $R_{сж}=f(x_1x_2)$  при  $x_3= -1$   
(содержание  $Na_2SO_4$ )

Таким образом, максимальная прочность вяжущего обеспечивается и при минимальном содержании  $Na_2SO_4$  3 %. Прочность на изгиб во всей области изученного факторного пространства (рис.4.2) соответствует критерию оптимизации  $R_{изг}>0,7-1,0$  МПа.

Максимальная прочность на изгиб  $R_{изг}=2,3$  МПа обеспечивается при минимальном содержании  $Na_2SO_4$  3 %. Содержание золы при этом составляет 25...50 %, а извести должно быть 5 % либо 10 %. Увеличение содержания  $Na_2SO_4$  до 5 % не изменяет показатель прочности. Наиболее приемлемый вариант состава вяжущего, обеспечивающий  $R_{изг} = 2,3$  МПа составляет максимальное количество золы 50 %, минимальное содержание извести 5 % и минимум  $Na_2SO_4$  3 %.

А при отсутствии в вяжущем золы 0 % и различном содержании извести 5...10 % прочность составляет  $R_{изг} = 1,7$  МПа, что соответствует критерию оптимизации  $R_{изг}>0,7-1,0$ .

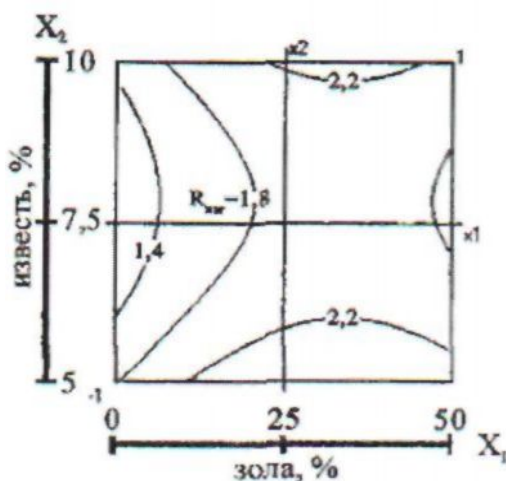


Рис.4.4. Изолинии прочности при изгибе, МПа;  $R_{изг}=f(X_1X_2)$  при  $x_3 = +1$   
(содержание  $Na_2SO_4$ )

Рис.4.5. Изолинии прочности при изгибе, МПа;  $R_{изг}=f(X_1X_2)$  при  $x_3 = 0$   
(содержание  $Na_2SO_4$ )

Рис.4.6. Изолинии прочности при изгибе, МПа;  $R_{изг}=f(x_1, x_2)$   
при  $x_3 = -1$  (содержание  $Na_2SO_4$ )

Анализ номограмм плотности вяжущего показывает (рис.4.7, 4.8, 4.9), что в основном она зависит от изменения в составе вяжущего содержания золы. Изменение количества извести от 5 до 10 % и добавки  $Na_2SO_4$  от 3 до 6 % практически не изменяет показатель плотности. Минимальная плотность  $\rho = 1,92$  кг/м<sup>3</sup> обеспечивается при 3 %  $Na_2SO_4$ .

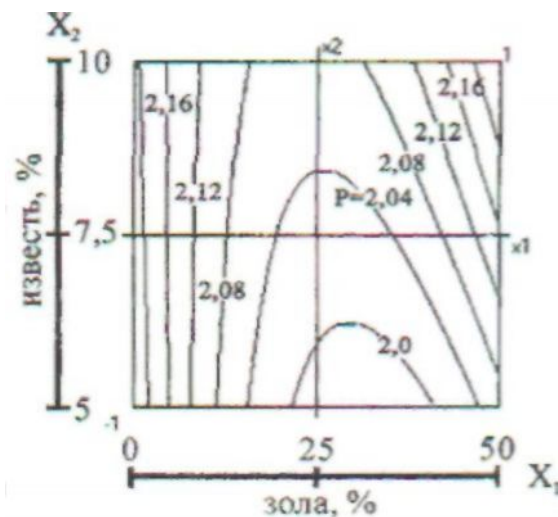


Рис.4.7. Изолинии плотности, г/см<sup>3</sup>:  $\rho=f(x_1, x_2)$  при  $x_3 = +1$  (содержание  $Na_2SO_4$ )

Рис.4.8. Изолинии плотности, г/см<sup>3</sup>:  $p=f(x_1, x_2)$  при  $x_3=0$  (содержание Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Рис.4.9. Изолинии плотности, г/см<sup>3</sup>:  $p=f(x_1, x_2)$  при  $x_3=-1$  (содержание Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Таким образом, результаты экспериментально-статистического моделирования показали, что во всей области изученного факторного пространства удовлетворяются требования по критериям оптимизации.

Следует только выбрать инженерные технологические решения по рецептуре гипсовых композиционных вяжущих, опираясь на технико-экономические показатели.

При максимальной утилизации золы 50 % и минимальных количествах извести 5,0 %, добавки Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 % вполне удовлетворяются требования.

Разработанные композиционные гипсовые вяжущие могут найти применение для производства изделий различного назначения.

## 4.2. Оптимизация составов глиногипсовых материалов с органическими наполнителями

Глиногипсовые изделия получают из природных глиногипсов и искусственным подбором соотношения глины к гипсам.

Из литературных источников известно, что вяжущие, получаемые из природных глиногипсов отличаются большей водоустойчивостью, огнестойкостью, морозостойкостью, чем чистые гипсы и являются прекрасным декоративным материалом [3,13,29,30].

Установлено также, что качество обожженного глиногипса зависит не столько от содержания гипса, а зависит от находящихся в ней минералов и дисперсности несulfатной части (доходящей до 0,001 мм).

Кутатеадзе К.С. подтверждено положение, что механическая прочность глиногипсов при увлажнении несколько уменьшается, но после высушивания не только восстанавливается, а даже оказывается более высокой, чем первоначальная.

Вышеуказанное относится к материалам, полученным из природных глиногипсов.

С другой стороны, при получении искусственных глиногипсовых изделий установлено, что гипс оказывает положительное влияние на грунты. При использовании гипсов в составе глин значительно повышается механическая прочность глиносырцовых изделий, ускоряется схватывание массы с быстрым высыханием, уменьшается воздушная усадка образцов из глины.

Если обычно воздушная усадка глины составляет 7- 8 %, то добавка 10 % строительного гипса к ней снижает усадку до 3,5- 4 %, а 20 %- до 1,5 %. Строительный гипс схватывается в течение нескольких минут, что создает прочный каркас сформованного изделия.

Установлено, что при добавке гипса в глину до 40 % устраняется линейная усадка образцов, снижается время высыхания образцов до 8 суток, средняя плотность достигает 1600 кг/м<sup>3</sup>. начало схватывания глиногипсовых

смесей составляет 11 мин, прочность на сжатие в 28-суточном возрасте 8,07 МПа.

Известно, что повышение физико-механических свойств изделий, изготовленных из гипсосодержащих материалов (понижение трещиностойкости, повышение водостойкости) может быть достигнуто введением в состав смеси органических наполнителей.

В качестве органических заполнителей используются опилки, древесные стружки, торф, солома, камыш и т.д.. При введении их значительно улучшаются теплотехнические свойства гипсовых элементов и их гвоздимось, а волокнистые материалы (стружка, шерсть, бумага) увеличивают эластичность плит, их прочность на удар и излом.

При использовании камыша в гипсоблоках при В/Г 0,8-0,9 прочность изделия составляет 1,8-2,0 МПа.

Для жилых и сельскохозяйственных зданий в местах с сухим климатом при наличии гипсовых месторождений весьма эффективным является использование органических заполнителей, тем более, что в малоэтажном каркасном строительстве можно ограничиться стеновыми материалами невысокой прочности.

Бетоны на органических заполнителях по сравнению с бетонами на минеральных отличаются повышенными показателями прочности при растяжении и изгибе, составляющими примерно 50-70% на сжатие [33].

Использование органических наполнителей способствует повышению связующей способности смесей, тем самым повышая прочность изделий. Улучшаются теплофизические свойства, снижается плотность изделий.

Все эти факторы в должной мере можно отнести к глиногипсовым изделиям. Поэтому в составе глиногипсов мы использовали солому. При этом необходимо уточнить оптимальное количество ее, обеспечивающее повышение трещиностойкости, прочностных характеристик, водостойкости, снижение плотности образцов.

Из литературных источников известно, что солома в глиняных материалах используется длиной 30-50 мм.

Исходя из вышеизложенного, с использованием метода экспериментально-статистического моделирования оптимизированы составы глиногипсовых смесей с соломой.

#### 4.2 (а) Оптимизация составов глиногипсовых смесей с соломой

Для изучения и оценки свойств смешанных глиногипсовых материалов был поставлен двухфакторный эксперимент по плану  $B_2$ , где варьировались два рецептурно-технологических фактора: глина  $X_1$  -  $(30 \pm 20)$  %; солома  $X_2$  -  $(3 \pm 2)$  %; остальное гипс (табл.4.3) [13,24].

Таблица 4.3 - Уровни варьирования факторов

| Факторы<br>Уровни | Глина<br>$X_1$ | Солома<br>$X_2$ |
|-------------------|----------------|-----------------|
| -1                | 10             | 1               |
| 0                 | 30             | 3               |
| +1                | 50             | 5               |

Таблица 4.4- План и выходные значения трех основных свойств: прочности на сжатие и изгиб (при 2 – часовом, 3 и 28-суточном твердении), плотности, коэффициента размягчения

| № | План эксперимента                    |       |       |                                    |       | Прочность<br>ч/з 2-часа |                  | 3-суточный      |                  | 28- сут<br>очный |                  | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | Кр   |
|---|--------------------------------------|-------|-------|------------------------------------|-------|-------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|
|   | в нормализо-<br>ванных<br>переменных |       |       | в натураль-<br>ных перемен-<br>ных |       | $R_{сж}$<br>МПа         | $R_{изг}$<br>МПа | $R_{сж}$<br>МПа | $R_{изг}$<br>МПа | $R_{сж}$<br>МПа  | $R_{изг}$<br>МПа |                               |      |
|   | $x_1$                                | $x_2$ | $X_0$ | $X_1$                              | $X_2$ |                         |                  |                 |                  |                  |                  |                               |      |
| 1 | +                                    | +     | +     | 50                                 | 5     | 0,64                    | 0,54             | 1,34            | 1,34             | 1,4              | 1,44             | 1,5                           | 0,84 |
| 2 | +                                    | -     | +     | 50                                 | 1     | 1,08                    | 1,07             | 2,8             | 1,91             | 3,0              | 2,07             | 1,7                           | 0,79 |
| 3 | -                                    | +     | +     | 10                                 | 5     | 1,72                    | 1,77             | 2,3             | 2,16             | 2,6              | 2,45             | 1,4                           | 0,75 |
| 4 | -                                    | -     | +     | 10                                 | 1     | 5,5                     | 1,88             | 5,92            | 3,39             | 4,88             | 3,8              | 1,8                           | 0,37 |
| 5 | 0                                    | 0     | +     | 30                                 | 3     | 1,6                     | 1,3              | 2,4             | 2,1              | 2,48             | 2,2              | 1,6                           | 0,83 |

Параметрами оптимизации служили: прочность на сжатие,  $R_{сж} > 3,0 - 4,0$  МПа ( $Y_1$ );  $R_{изг} > 2,0 - 3,0$  МПа ( $Y_2$ ); плотность  $\rho = 1500 - 1600$  кг/м<sup>3</sup> ( $Y_3$ ); коэффициент размягчения  $K_p \geq 0,6$  ( $Y_4$ ).

В таблице 4.4 представлены план и выходные значения трех основных свойств: прочности на сжатие и изгиб, плотности, коэффициента размягчения при 2-х - часовом и 3 - 28-суточном твердении.

По результатам эксперимента были рассчитаны коэффициенты математических моделей прочности на сжатие и изгиб, плотность, коэффициент размягчения. С учетом ошибок эксперимента и расчета коэффициентов моделей они имеют вид при 2 – часом, 3 и 28-суточном твердений (4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11).

#### **при 2-часовом твердении**

*Прочность на сжатие, МПа:*

$$R_{сж} = 2,24 - 1,4 x_1 - 1,1 x_2 + 0,8 x_1 x_2 \quad (4.4)$$

*Прочность при изгибе, МПа:*

$$R_{изг} = 1,3 - 0,5 x_1 - 0,16 x_2 + 0,1 x_1 x_2 \quad (4.5)$$

#### **при 3 - суточном твердении**

*Прочность на сжатие, МПа:*

$$R_{сж} = 3,1 - 1,03 x_1 - 1,3 x_2 + 0,54 x_1 x_2 \quad (4.6)$$

*Прочность при изгибе, МПа:*

$$R_{изг} = 2,2 - 0,6 x_1 - 0,45 x_2 + 0,17 x_1 x_2 \quad (4.7)$$

#### **при 28-суточном твердении**

*Прочность на сжатие, МПа:*

$$R_{сж} = 3,0 - 0,8 x_1 - 1,0 x_2 + 0,2 x_1 x_2 \quad (4.8)$$

*Прочность при изгибе, МПа:*

$$R_{изг} = 2,4 - 0,7 x_1 - 0,5 x_2 + 0,2 x_1 x_2 \quad (4.9)$$

*Плотность, гр/см<sup>3</sup>*

$$\rho = 1,6 - 0,15 x_1 - 0,05 x_2 \quad (4.10)$$

*Коэффициент размягчения*

$$K_p = 0,7 - 0,13 x_1 - 0,11 x_2 + 0,08 x_1 x_2 \quad (4.11)$$



По моделям прочности при сжатии и изгибе при 2 – часовом, 3 и 28-суточном твердении (4.4, 4.5,4.6,4.7, 4.8,4.9) предварительно можно отметить, что совместное содержание глины и соломы, оказывает положительное влияние на прочностные показатели. О чем свидетельствуют положительные линейные эффекты в модели прочности на сжатие ( $\epsilon_1 = + 0,8$ ) и изгиб ( $\epsilon_1 = + 0,1$ ). Однако содержание добавки глины должно быть оптимальным, а превышение определенного значения приводит к сбросу прочности.

На коэффициент размягчения (4.11), также оказывает положительное влияние совместное содержание глины и соломы ( $\epsilon_{12} = + 0,08$ ).

Что касается плотности материала (4.10), следует отметить, что два фактора в разной степени снижают этот показатель ( $\epsilon_1 = - 0,02$ ,  $\epsilon_2 = - 0,018$ ).

Более наглядно влияние этих факторов на свойства вяжущего можно наблюдать на графических образах этих моделей.

Анализ номограмм прочности на сжатие при 2 – часовом, 3 и 28-суточном твердении (рис.4.10, 4.11, 4.12) показал, при 2х часовом твердении и содержании глины до 15 %, содержание соломы 2,5 %, прочность составляет 4,0 МПа. Увеличение содержания глины до 45 % и соломы 5 % способствует снижению прочности до 2,0 МПа.

Таким образом, максимальная прочность глиногипсовых материалов 2х часового твердения обеспечивается при содержании соломы 2,5 % и глины 15 %. На рис. 4.11 и 4.12 представлены значения прочности глиногипсовых материалов с содержанием соломы 3х суточного и 28 суточного твердения.

Более высокие прочности образцов при тех же условиях показывают, что в 3х суточном возрасте идет добор прочности за счет протекания кристаллизационных процессов твердения вяжущих.

Известно, что в 14 суточном возрасте процессы кристаллизации гипсовых вяжущих уже практически завершаются. В 3х суточном возрасте максимальной прочностью характеризуются образцы, содержащие до 2,5 % соломы и 20 % глины.

Прочность на изгиб во всей области изучаемого факторного пространства (рис.4.13, 4.14, 4.15) соответствует критерию оптимизации  $R_{изг} > 2,0-3,0$  МПа.

Максимальная прочность на изгиб  $R_{изг} = 3,5$  МПа обеспечивается при 28-суточном твердении. Содержание соломы при этом составляет 1...3,5 %, а глины должно быть 10 % - 20 %.

Увеличение содержания соломы до 5 % не изменяет показатель прочности. Наиболее приемлемый вариант состава глиногипсовых материалов, обеспечивающий  $R_{изг} = 3,5$  МПа составляет содержание глины 15- 20 %, содержание соломы 1- 1,5 % .

Анализ номограмм плотности глиногипсового вяжущего (рис. 4.16, 4.17) показывает, что в основном она зависит от изменения в составе глиногипсовых материалов содержания соломы. Минимальная плотность  $\rho = 1,45$  г/см<sup>3</sup> обеспечивается при 4 % соломы.

Номограмма коэффициента размягчения глиногипсового вяжущего (рис. 4.18) показывает, что  $K_r$  зависит от изменения в составе содержания соломы и глины. Максимальный коэффициент размягчения  $K_r = 0,7$  обеспечивается при содержании соломы 4 % и глины 32 %.

Таким образом, результаты экспериментально-статистического моделирования показали, что во всей области изученного факторного пространства удовлетворяются требования по критериям оптимизации.

Совместное использование глины с соломой регулирует технические свойства образцов.

Максимальная прочность на сжатие (4 МПа) обеспечивается при содержании в смеси до 15 % глины и 2,5 % соломы; максимальная прочность на изгиб 3,5 МПа- при содержании 15- 20 % глины и до 2,0 % соломы. Введение соломы до 4 % способствует снижению плотности до 1,45 г/см<sup>3</sup>.

При содержании глины до 30 % и 4 % соломы глиногипсовые изделия характеризуются  $K_r$ , равным 0,6, т.е. изделия водостойки.

Рис.4.10. Прочности при сжатии при 2-х часовом твердении  $R_{сж}=f(x_1, x_2)$

Рис.4.11. Прочность при сжатии 3-х суточном твердении  $R_{сж}=f(x_1, x_2)$

Рис.4.12. Прочность при сжатии 28-ми суточном твердении  $R_{сж}=f(x_1, x_2)$

Рис.4.13. Прочности при изгибе при 2-х часовом твердении  $R_{изг}=f(x_1, x_2)$

Рис.4.14. Прочности при изгибе при 3-х суточном твердении  $R_{изг}=f(x_1, x_2)$

Рис.4.15. Прочность при изгибе при 28-ми суточном твердении  $R_{изг}f(x_1, x_2)$

Рис.4.16. Плотности при 3-х суточном твердении  $\rho$

Рис.4.17. Плотности при 28-ми суточном твердении  $\rho$

Рис.4.18. Коэффициент размягчения  $K_p$

## 4.2(б) Оптимизация составов глиногипсовых смесей с макулатурой

Для улучшения и оценки свойств смешанных глиногипсовых материалов был поставлен двухфакторный эксперимент по плану  $B_2$ , где варьировались два рецептурно-технологических фактора: глина  $X_1$  –  $(30 \pm 20)\%$ ; макулатура  $X_2$  –  $(3 \pm 2)\%$ ; остальное гипс (табл.1).

Параметрами оптимизации служили: прочность на сжатие,  $R_{сж} > 2-3$  МПа ( $Y_1$ );  $R_{изг} > 1-2$  МПа; плотность  $\rho = 1500-1600$  кг/м<sup>3</sup> ( $Y_3$ ).

В таблице 4.5 представлен (при 2 - часам и 1-3 суточном твердении) план и выходные значения трех основных свойств:  $R_{сж}$  и  $R_{изг}$ , плотность.

Таблица 4.5-Уровни варьирования факторов

| Факторы уровня | Глина, $X_1$ | Макулатура, $X_2$ |
|----------------|--------------|-------------------|
| -1             | 10           | 1                 |
| 0              | 30           | 3                 |
| +1             | 50           | 5                 |

По результатам эксперимента были рассчитаны коэффициенты математических моделей прочности на сжатие и изгиб, плотность. С учетом ошибок эксперимента и расчета коэффициентов моделей они имеют вид при 2- часовом, 1 и 3 суточном твердении (табл.4.6).

Таблица 4.6 -План и результаты эксперимента

| № п/п | План эксперимента            |       |       |                          |       | Прочность через 2 часа |                | 1-суточный      |                | 3-суточный      |                |                            |
|-------|------------------------------|-------|-------|--------------------------|-------|------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------------------|
|       | В нормализованных переменных |       |       | В натуральных переменных |       | $R_{изг}$ , МПа        | $R_{сж}$ , МПа | $R_{изг}$ , МПа | $R_{сж}$ , МПа | $R_{изг}$ , МПа | $R_{сж}$ , МПа | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|       | $X_1$                        | $X_2$ | $X_0$ | $X_1$                    | $X_2$ |                        |                |                 |                |                 |                |                            |
| 1     | +                            | +     | +     | 50                       | 5     | 1,48                   | 1,6            | 1,5             | 2,56           | 1,68            | 2,86           | 1,55                       |
| 2     | +                            | -     | +     | 50                       | 1     | 1,74                   | 2,8            | 1,91            | 3,2            | 2,16            | 3,5            | 1,58                       |
| 3     | -                            | +     | +     | 10                       | 5     | 1,58                   | 2,54           | 1,93            | 3,4            | 1,96            | 3,64           | 1,45                       |
| 4     | -                            | -     | +     | 10                       | 1     | 1,67                   | 2,68           | 1,89            | 2,82           | 1,90            | 3,44           | 1,47                       |
| 5     | 0                            | 0     | +     | 30                       | 3     | 1,16                   | 2,57           | 1,52            | 2,8            | 1,75            | 3,28           | 1,4                        |

При 2 часовом твердении

Прочность на сжатие, МПа;

$$R_{сж}=2,4 - 0,21x_1 - 0,34x_2 - 0,27x_1x_2 \quad (4.12)$$

Прочность на изгиб, МПа;

$$R_{изг}=1,62 - 0,01x_1 - 0,09x_2 - 0,04x_1x_2 \quad (4.13)$$

При 1-суточном твердении

Прочность на изгиб, МПа;

$$R_{изг}=1,8 - 0,1x_1 - 0,01x_2 - 0,45x_1x_2 \quad (4.14)$$

Прочность на сжатие, МПа;

$$R_{сж}=3 - 0,12x_1 - 0,02x_2 - 0,3x_1x_2 \quad (4.15)$$

При 3-суточном твердении

Прочность на изгиб, МПа;

$$R_{изг}=1,93 - 0,01x_1 - 0,1x_2 - 0,14x_1x_2 \quad (4.16)$$

Прочность на сжатие, МПа;

$$R_{сж}=3,36 - 0,18x_1 - 0,11x_2 - 0,21x_1x_2 \quad (4.17)$$

Плотность, г/см<sup>3</sup>

$$\rho=1,5+0,05x_1-0,01x_2-0,003x_1x_2 \quad (4.18)$$

По моделям прочности при сжатии и изгибе при 2-часовом, 1 и 3-суточном твердении (4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17) предварительно можно ответить, что совместное содержание глины и макулатуры, должно быть оптимальным, а превышение определенного значения приводит к уменьшению прочности.

По плотности материала стоит отметить, что глина оказывает положительные эффекты в модели прочности на сжатие ( $b_1 = + 0,2$ ) и изгиб ( $b_1 = + 0,01$ ), а у остальных факторов при 1 и 3 суточном твердении снижают этот показатель ( $b_1 = - 0,1$ ) ( $b_1 = - 0,12$ )

Анализ номограммы прочности при сжатии (рис 4.19, 4.21, 4.23) показал, что при минимальном содержании макулатуры прочность колеблется от 2,6 до

3,2 МПа, при содержании глины 40-45%. При максимальном содержании макулатуры прочность колеблется 1,5-2,8 МПа.

Таким образом, максимальная прочность вяжущего обеспечивается при содержании макулатуры 1-2%, что соответствует критерию оптимизации  $R_{сж} > 2-3$  МПа.

Прочность при изгибе (рис 4.20, 4.22, 4.24)  $R_{изг} = 1,6-2$  МПа обеспечивается при содержании макулатуры 2-2,5%. Содержание глины при этом составляет 40%. Увеличение содержания макулатуры до 5% прочность составляет 1,5 МПа.

Анализ номограмм плотности вяжущего показывает (рис 4.25), что при содержании макулатуры 2-2,5% плотность – 1,6 г/см<sup>3</sup>, при содержании глины 15%. При содержании макулатуры 5%, глины 35-40% плотность – 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, результаты экспериментально-статистического моделирования показали, что оптимальное содержание макулатуры, и при содержании глины 30-40%, можно получить вяжущего с требованиями по критериям оптимизации.

Максимальная прочность на сжатие (3 МПа) обеспечивается при содержании смеси до 40% глины и 2,3% макулатуры, прочность при изгибе 2 МПа – при содержании 40% глины и до 2% макулатуры. Введение макулатуры до 5% способствует снижению плотности 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Рис.4.19. Изолинии прочности при сжатии (2-час.)  $R_{сж}=f(x_1, x_2)$



Рис.4.20. Изолинии прочности при изгибе (2-час.)  $R_{изг} = f(x_1, x_2)$

Рис.4.21. Изолинии прочности при сжатии (1-сут.)  $R_{сж} = f(x_1, x_2)$

Рис.4.22. Изолинии прочности при изгибе (1-сут.)  $R_{изг} = f(x_1, x_2)$

Рис.4.23. Изолинии прочности при сжатии (3-сут.)  $R_{сж} = f(x_1, x_2)$

Рис.4.24. Изолинии прочности при изгибе (3-сут.)  $R_{изг} = f(x_1, x_2)$

Рис.4.25. Изолинии плотности (3-сут.)  $\rho = f(x_1, x_2)$

### 4.3. Физико-механические и эксплуатационные характеристики стеновых блоков из композиционных вяжущих

На основе композиционных золонаполненных гипсовых вяжущих были изготовлены стеновые материалы (блоки) размером 20x20x40 см.

Для этих целей применены составы с максимальным и минимальным содержанием золы (25% и 50%) и извести (5% и 10%)

Составы смесей приводятся в табл.4.7.

Таблица 4.7 -Составы сырьевых смесей для изготовления блоков

| №<br>п/п | Содержание компонентов, % |         |      |                                 |       |        | Сроки схватывания |       | R <sub>сж</sub><br>МПа | ρ<br>г/см <sup>3</sup> |
|----------|---------------------------|---------|------|---------------------------------|-------|--------|-------------------|-------|------------------------|------------------------|
|          | Зола                      | Известь | Гипс | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | глина | солома | начало            | конец |                        |                        |
| 1        | 50                        | 10      | 37   | 3                               |       |        | 10,5              | 31,30 | 6,3                    | 1,90                   |
| 2        | 50                        | 5       | 39   | 5                               |       |        | 14,4              | 35,50 | 5,4                    | 1,86                   |
| 3        | 25                        | 5       | 66   | 4                               |       |        | 3,58              | 8,35  | 5,5                    | 1,84                   |
| 4        | 25                        | 10      | 67   | 3                               |       |        | 7,05              | 10,07 | 3,14                   | 1,8                    |
| 5        | -                         | -       | 49   | -                               | 50    | 1      | -                 | -     | 3,0                    | 1,7                    |
| 6        | -                         | -       | 85   | -                               | 10    | 5      | -                 | -     | 2,6                    | 1,4                    |
| 7        | -                         | -       | 67   | -                               | 30    | 3      | -                 | -     | 2,48                   | 1,6                    |

Анализ приведенных составов показывает, что сроки твердения композиционных гипсовых золонаполненных вяжущих обусловлены содержанием золы и гипса в составе.

В составах 3 и 4 содержание гипса повышенное (66-67%), что и определяет ускоренные сроки твердения. Начало твердения 3,58 и 7,05 и конец 8,35 и 10,07 мин.

При получении изделий литьевым способом этого времени достаточно для заливки и уплотнения форм, что достигается встряхиванием. По истечении 10-15 мин.после литья образцы расформовываются.

В составах 1 и 2 превалирует содержание золы (50%), поэтому сроки схватывания замедляются. На замедление схватывания оказывает воздействие и содержание извести, так как она несколько снижает растворимость гипса. Сроки схватывания смесей 1 и 2 составляют начало 10,5 и 14,4 мин., конец 31,30-35,5 мин., т.е. этого времени достаточно для формирования и освобождения оснастки.

Составы 5-7 представлены глиной, гипсом и соломой.

В табл.4.8 приведены эксплуатационные характеристики изделий, приготовленных из смесей (табл.4.7).

Образцы из составов 1, 2 изготовленных из композиционных гипсозолоизвестковых вяжущих, характеризуются повышенными прочностными характеристиками, как в 3х суточном возрасте ( $R_{изг}$  1,02-1,4 МПа;  $R_{сж}$  2,55-2,71), так и в 28 суточном ( $R_{изг}$  2,08-2,4 МПа;  $R_{сж}$  6,8-5,4) при средней плотности 1,8-1,9 г/см<sup>3</sup>.

Образцы из составов 3, 4 также имеют прочности в 3х суточном возрасте  $R_{сж}$  1,54-2,60 МПа;  $R_{изг}$  0,84-1,02 МПа, в 28 суточном возрасте  $R_{изг}$  1,52-2,08 МПа;  $R_{сж}$  3,64-5,5 при средней плотности 1,8-1,84 г/см<sup>3</sup>.

Образцы из всех составов водостойки ( $K_p = 0,73-0,89$ ;  $M_{рз} = 5-10$ ;  $\lambda = 0,42-0,46$  Вт/мК).

Указанные изделия характеризуются повышенными техническими и эксплуатационными характеристиками в сравнении с грунтоблоками, что объясняется особенностями структурообразования гипсозолоизвестковых смесей.

В составах 1-4 утилизируется техногенный продукт зола, химико-минералогический состав которой представлен продуктами неразложившихся глинистых минералов,  $C_2S$ ,  $CA$ , небольшим количеством аморфизированного кремнезема в активной форме, которые активизированы в процессе измельчения. В процессе гидратации происходит известковая и сульфатная активация золы, зерна которой заполнены соединениями мелкодисперсных гелевых частиц.

Известь, поглощаемая из жидкой фазы частицами золы, является дополнительным источником образования гидросиликатного геля.

Таблица 4.8- Эксплуатационные характеристики стеновых изделий

| №<br>п/<br>п | Тип стеновых<br>материалов      | Показатели                   |                 |                  |                 |                               |         |  |              |
|--------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------------------|---------|--|--------------|
|              |                                 | Прочность, МПа<br>в возрасте |                 |                  |                 | $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | Кр      | Теплопро<br>водность,<br>$\lambda$ Вт/мК | Мрз,<br>цикл |
|              |                                 | 3 с                          |                 | 28 с             |                 |                               |         |  |              |
|              |                                 | R <sub>изг</sub>             | R <sub>сж</sub> | R <sub>изг</sub> | R <sub>сж</sub> |                               |         |  |              |
| 1            | Зологипсоиз-<br>Вестковые       | 1,4                          | 2,71            | 2,4              | 6,3             | 1900                          | 0,89    | 0,46                                     | 5-10         |
| 2            | --                              | 1,02                         | 2,55            | 2,08             | 5,4             | 1860                          | 0,87    | 0,45                                     | 5-10         |
| 3            | --                              | 1,02                         | 2,6             | 2,08             | 5,5             | 1840                          | 0,74    | 0,42                                     | 5-10         |
| 4            | --                              | 0,84                         | 1,54            | 1,52             | 3,14            | 1800                          | 0,73    | 0,43                                     | 5-10         |
| 5            | Глино-<br>гипсовые с<br>соломой | 1,91                         | 2,8             | 2,07             | 3,0             | 1700                          | 0,73    | 0,41                                     | 5            |
| 6            | --                              | 2,16                         | 2,3             | 2,45             | 2,60            | 1400                          | 0,69    | 0,42                                     | 5            |
| 7            | --                              | 2,1                          | 2,2             | 2,48             | 4,0             | 1600                          | 0,79    | 0,40                                     | 5            |
| 8            | Грунтоблоки                     |                              |                 | 2,5              | 1,0             | 1600-<br>1900                 | 0,5-0,6 | 0,5                                      | 3            |

Одновременно идет процесс образования малого количества этtringита, т.к. в золе присутствует незначительное количество моноалюмината кальция.

Однако присутствие в системе добавки Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> интенсифицирует кристаллообразование дигидрата и ускоряет схватывание смеси.

Благодаря вышеописанным процессам гипсозолоизвестковый камень имеет достаточную плотность 1800-1900 кг/м<sup>3</sup>, водостойкость (Кр=0,73-0,89), морозостойкость до 10 циклов, благоприятные теплофизические характеристики ( $\lambda=0,42-0,46$ Вт/мК) в сравнении с грунтоблоками.

Образцы, изготовленные из глиногипса с соломой характеризуются прочностью 2,6-4,0 МПа, средней плотностью 1400-1700 кг/м<sup>3</sup>, водостойкостью (Кр 0,69-0,79), морозостойкостью до 5 циклов,  $\lambda=0,4-0,42$  Вт/мК.

Эффективность изготовления стеновых блоков на основе композиционных гипсозолоизвестковых вяжущих очевидна, т.к. эти изделия изготавливаются без дополнительной тепловой обработки. Ускоренное твердение смеси способствует повышенному обороту формоснастки. Изделия характеризуются водостойкостью и морозостойкостью в 5-10 циклов, т.е. изделия можно использовать в условиях атмосферного воздействия.

В сравнении с характеристиками грунтоблоков блоки из глиногипса с соломой также более эффективны.

#### **Выводы по главе 4**

1. Методом ЭСМ оптимизированы составы композиционных гипсовых вяжущих с максимальной утилизацией пирогенных отходов- зол-гидроудаления (25-50%) и модифицированием свойств вяжущего с использованием химических добавок:  $\text{Na}_2\text{SO}_4(4\pm 1\%)$ ;  $\text{CaO}(7,5\pm 2,5\%)$ , обеспечивающие комплекс основных физико-механических свойств (прочности на сжатие, изгиб, плотность), которые обуславливают использование их в производстве широкого круга изделий (стеновые блоки; сухие смеси и т.д.).

2. Установлено, что при максимальной утилизации золы (50%) и минимальном содержании добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_4(3\%)$  и извести (5%) обеспечивается получение изделий прочностью на изгиб 2,3 МПа; на сжатие до 6,3 МПа и плотностью 1900 кг/м<sup>3</sup>.

3. С использованием ЭСМ оптимизированы составы глиногипсовых смесей с соломой которые при содержании глины 15-20%, соломы 2-2,5% обеспечивают максимальную прочность на сжатие (4МПа); на изгиб (3,5МПа). Минимальная плотность 1450 кг/м<sup>3</sup> обеспечивается при содержании соломы 4%.

4. С целью создания безотходной технологии на предприятии по производству гипсокартонных листов предусматривается использовать отходы картона в качестве органического наполнителя в производстве глиногипсовых блоков.

С использованием ЭСМ установлено, что максимальная прочность на сжатие (3МПа) и прочность при изгибе (2МПа) обеспечивается при использовании 40% глины и 2-2,3% макулатуры. Увеличение макулатуры до 5% способствует снижению плотности до 1500 кг/м<sup>3</sup>.

5. Стеновые блоки, изготовленные на основе композиционных золонаполненных гипсовых вяжущих и глиногипсовых смесей с соломой характеризуются эффективностью в сравнении с грунтоблоками по физико-механическим и эксплуатационным характеристикам: указанные изделия характеризуются водостойкостью ( $K_p=0,63-0,89$ ); повышенной прочностью (золонаполненные гипсоблоки  $R_{сж}=3,14-6,3$  МПа;  $R_{изг}=1,52-2,4$  МПа, при плотности 1800-1900 кг/м<sup>3</sup>; глиногипсовые блоки с соломой  $R_{сж}=2,6-4,0$  МПа, при плотности 1400-1700 кг/м<sup>3</sup>); более низким коэффициентом теплопроводности 0,40-0,41 (у глиногипсовых); 0,43-0,46 (у золонаполненных): Мрз 5-10 циклов.

6. Повышенная прочность золонаполненных изделий обусловлено особенностью твердения смеси, когда происходит известковая и сульфатная активация золы и гидратация ее составляющих с одновременным образованием дигидрата сульфата кальция, которому способствует присутствие сульфат ионов и СаО.

## **ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **5.1. Получение строительного гипса и гипсокартонных листов в промышленных условиях**

Промышленные испытания проведены в условиях производства ОсОО «Мега Юнион Индастри» в 2012 году [72].

Обследование карьера Чангырташского месторождения позволило установить, что толщина вскрытия представлена пластом 5-50 см, что обуславливает открытый способ разработки месторождения. При разработке гипсового камня выполняются следующие основные технологические операции: вскрышные работы; сортировка и дробление гипсового камня; погрузка камня в автотранспортные средства.

Вскрышные работы выполняются бульдозером Т-165-2. Плодородный растительный слой снимается и перемещается на площадку для временного хранения вскрышных пород.

Отбойка гипсового камня (дробление) производится при помощи экскаватора заменяемой отбойным молотком EX-2851 С и после сортировки грузится непосредственно из развалов горной массы фронтальным погрузчиком CHANGLIN ZIM 50E-5 в транспортные средства.

Транспортирование их на производство осуществляется автосамосвалами КАМАЗ-5511- расстояние 0,5-1 км (разработана технологическая карта по добыче сырья-приложение).

Определение химико-минералогического состава месторождения проводилось в лаборатории Госагенства по геологии и минеральным ресурсам. Проведенный анализ показал, что гипсовая порода содержит 95-98%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , примеси представлены глиной 0,5-0,8 %, мергелистым известняком-0,5-0,6 %. Гипсовая порода соответствует сырью 1-сорта и может



быть использована для производства высококачественного гипсового вяжущего вещества и изделий на их основе.

Карьерная влажность гипсового камня колеблется в значительных пределах в зависимости от его структуры, обводненности месторождения, времени года и других факторов. Влажность зависит от размера кусков- чем меньше размер кусков, тем влажность больше. Влажный гипсовый камень обладает повышенной вязкостью. Поэтому предварительно его подсушивают. Технологическая схема производства гипса и гипсокартонных листов приведена на рис.5.1.

Гипсовый камень в виде крупных кусков величиной 300-400 мм дробится в щековой дробилке (1) до 20 мм. Ширина загрузочного отверстия 400 мм. Раздробленная гипсовая порода с помощью элеватора (2) поступает в приемный бункер (3), оттуда с помощью дозатора (4) попадает в роликотомильную мельницу (5), где измельчается до 1,5-2 мм. Туда же вместе с размалываемым материалом поступает горячий воздух с температурой 100-200 °С от калорифера; гипсовый порошок высушивается и производительность помольной и гипсоварочной установки увеличивается за счет поступления в котел измельченного гипса с температурой 60-70 °С.

Из мельницы мелкие частицы уносятся струей воздуха в пылеосадительные устройства (6). Осажденные в циклонах продукты помола поступают с помощью элеватора (7) через течку в гипсоварочный котел (8).

Из таблицы 5.1 видно, что при температуре 130-135 °С гипс обладает наиболее высокими физико-механическими свойствами. Полученное высококачественное гипсовое вяжущее соответствует требованиям ГОСТ 125-79.

Продолжительность обезвоживания гипсового камня 3-3,5 часа при температуре обжига 130-135 °С- 195-200 °С, процесс томления-5 часов.

Таблица 5.1-Физико-механические свойства гипсового вяжущего вещества

| № п/п | Температура обжига, °С | Тонкость помола, % | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |       | Предел прочности, МПа |            |
|-------|------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-------|-----------------------|------------|
|       |                        |                    |                       | Начало                 | Конец | При изгибе            | При сжатии |
| 1     | 130-135                | 10,2               | 57                    | 6,5                    | 9     | 3,4                   | 5,6        |
| 2     | 150-155                | 7,0                | 63                    | 4                      | 6     | 2,7                   | 4,2        |
| 3     | 175-180                | 2,4                | 64                    | 9                      | 13    | 2,2                   | 3,4        |
| 4     | 195-200                | 6,5                | 63                    | 10                     | 14    | 1,3                   | 2,0        |

При производстве гипсокартонных листов использовался состав, разработанный или откорректированный в условиях производства.

Расход материалов на 1 м<sup>2</sup> гипсокартонного изделия

Строительный гипс- 8,19 кг

Пенообразователь ПО-1- 0,03 кг

Крахмал кукурузный- 0,04 кг

Картон облицовочный- 0,6 кг

Бумажная макулатура- ...0,2 кг

Пластификатор- МФ- 4,8 л

При производстве гипсокартонных листов выполняются технологические операции в следующей последовательности: приготовление формовочной массы, подготовка картона, формование непрерывной ленты гипсокартона, резка ее на отдельные листы, сушка листов в шестиярусных конвейерных сушилах.

Гипс пневмотранспортером доставляется в цех гипсокартона в бункер смесителя (15).

Шнековый смеситель (22) подает вяжущее в гипсосмеситель (гипсомешалка) непрерывного действия (23), туда же одновременно поступает предварительно подготовленная водно-крахмальную эмульсия (16) и нагретая в отдельной емкости до 60 °С пенно-водная эмульсия (18).

Все компоненты в гипсомешалке перемешиваются непосредственно перед подачей на формовочный стол (25).

Размотка картона со склада автопогрузчиком доставляется и устанавливается электротельфером на рулонодержатель (24,27), далее картонное полотно подается на ленточный конвейер.

Гипсовая смесь выкладывается на нижнее полотно картона, который заворачивается специальным устройством (свисток) и образует необходимую боковую кромку и толщину листа, затем верхний слой картона прикатывается установленным на необходимый размер прижимным барабаном (26) и плоского листа металла (плита), который формирует толщину гипсокартона.

Далее по ленточному конвейеру (конвейер схватывания) (28) идет гипсокартонная лента, где устанавливаются утюжники с шаблоном на толщину  $S=9,5; 12,5$  мм, сделанного из стекла, которые формируют окончательную толщину листа и профиль боковой кромки.

Затем гипсокартон переходит на рольганговый конвейер (29,31), где установлена гильотина (30). При достижении гипсокартонного листа фотоэлемента срабатывает привод гильотины и происходит резка полотна гипсокартона по установленному размеру.

Отрезанный лист сходит на рольганговый конвейер с ускоренным ходом, подается на передаточный стол (32), который служит для передачи гипсовых листов с ускоряющего рольганга на загрузочный мостик сушилки (33). Он предназначен для перегрузки гипсовых листов с передаточного листа в шести ярусную конвейерную сушилку (34).

При прохождении листов через сушильную камеру они подвергаются сушке при 140-160 °С. Влажность листа на выходе составила на более 2-3 %.

Затем сухие листы при помощи транспортера выхода поступают на машину скоростной обрезки торцов (38) и на стол съема готовой продукции (39), откуда снимаются рабочими и укладываются на поддоны с предварительным разделением по сортам (40). Характеристики гипсокартонного листа приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2- Сравнительная характеристика физико-механических свойств гипсокартона произведенных на различных предприятиях

| №<br>п/п | Наименование продукции гипсокартона | Изгибающая нагрузка, кгс |            |
|----------|-------------------------------------|--------------------------|------------|
|          |                                     | продольная               | поперечная |
| 1        | ОсОО «Мега Юнион Индастри»          | 22,1                     | 9,5        |
| 2        | Китайского производства             | 16,4                     | 7,8        |
| 3        | КНАУФ                               | 23,5                     | 8,3        |
| 4        | Требование ГОСТ 6266-97             | 22,0                     | 8,0        |

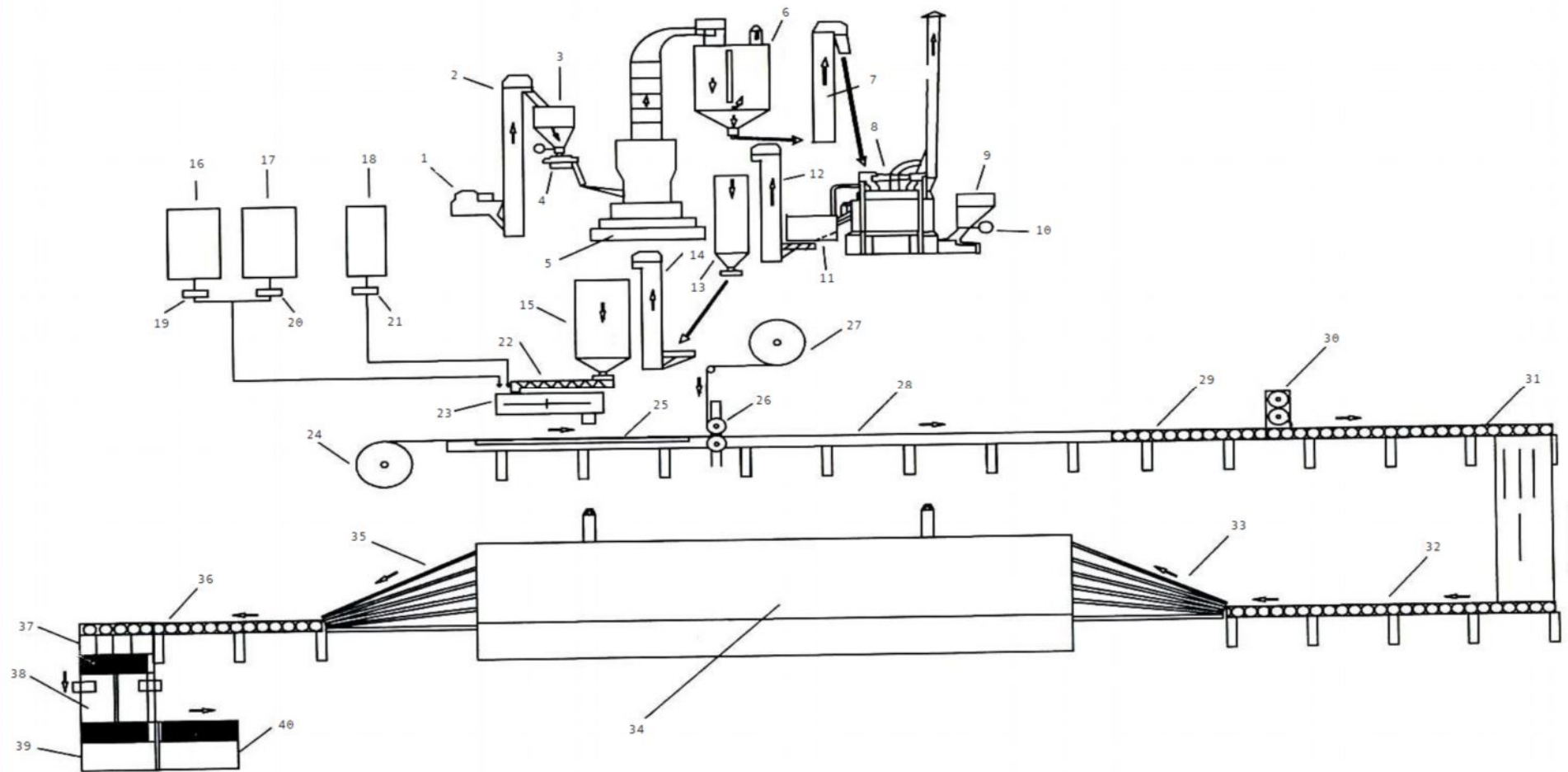


Рис.5.1. Технологическая схема производства гипсового вяжущего и гипсокартонных листов

1-щечковая дробилка; 2-элеватор; 3-бункер гипсового щебня; 4- дозатор; 5-роликово-маятниковая мельница ШР-4; 6-бункер гипсового порошка; 7-элеватор; 8-гипсоварочный котел; 9- бункер дробленного угля; 10-дозатор; 11-бункер томления; 12-элеватор; 13-бункер готовой продукции; 14-элеватор; 15-бункер строительного гипса; 16-бункер крахмала; 17-бункер крахмала; 18-бункер пенообразователя; 19, 20, 21- дозаторы; 22-шнековый питатель; 23-гипсомешалка; 24-картон рулонный; 25-формующий стол; 26-формующие валки; 27-картон рулонный; 28-конвейер схватывания; 29,31-ускоряющий рольганг;30- отрезной нож; 32-загрузочный стол; 33-загрузка листов; 34-шестиряусная сушилка; 35-выгрузка листов; 36-выгрузочный мост; 37-поперечный стол; 38-станок для торцовки; 39-стабилировщик; 40-пост упаковки

## 5.2. Производство глиногипсовых блоков с органическими наполнителями

В условиях производства ОсОО «Мега-Юнион Индастри» была выпущена опытная партия глиногипсовых блоков с органическим наполнителем [11,13].

При изготовлении изделий были использованы следующие материалы:

- природный глиногипс;
- известь;
- солома в измельченном виде длиной 30-50 мм и средней плотностью 80 кг/м<sup>3</sup> при гигроскопической влажности 30%

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема изготовления глиногипсоизвестковых вяжущих веществ и изделий из них, которые приведены на рис. 5.2.

Технология разработана для переработки природного глиногипсового сырья. Природные гипсосодержащие сырьевые материалы доставляются автотранспортом размером до 100 мм и подаются в приемный бункер (1) щековой дробилки (2). Раздробленный материал размером 30-40 мм ленточным транспортером подается для измельчения в шаровую мельницу (4).

Измельченный глиногипс подается в промежуточный склад тонкоизмельченного материала (5). Откуда систематически в смену 2 раза отбирается проба для определения химико-минералогического состава сырья, т.к. в пределах даже одного месторождения химический состав сырья весьма пестрый.

По технологии необходимо откорректировать содержание глины и других примесей: кварца, карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), так как они влияют на минералогический состав глиногипсоизвестковых вяжущих.

Молотая негашеная известь хранится в силосе для извести (6).

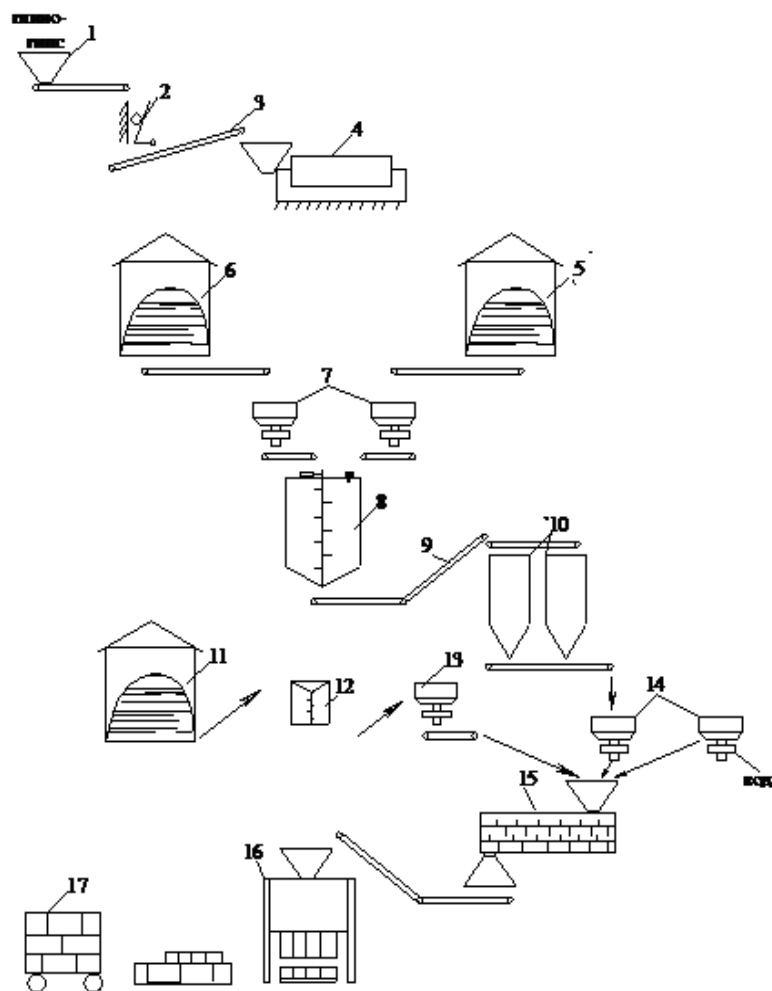


Рис.5.2. Технологическая схема изготовления гипсоизвестковых вяжущих веществ и изделий из них

1-приемный бункер глиногипса с питателем; 2- щековая дробилка; 3- ленточный транспортер; 4- шаровая мельница; 5 –промежуточный склад тонкоизмельченного гипса; 6- склад негашеной извести; 7-дозаторы; 8- гипсоизвестковая обжиговая установка; 9-ленточный транспортер; 10-силос гипсоизвесткового вяжущего; 11-склад соломы; 12-соломорезательный станок; 13-дозатор соломы; 14-дозатор гипсоизвесткового вяжущего и воды; 15-смеситель; 16-коленорычажный пресс СМ143-А; 17-вагонетка.

Глиногипс и известь в определенных соотношениях через бункер с дозатором (7) подается в теплоизолированную установку (8) для гашения извести и дегидратации двухводного гипса. Сюда же подается вода.

Предусмотрено выдерживание готового продукта в течении 10-12 часов в камере томления. Глиногипсоизвестковое вяжущее хранится в силосах для хранения (10).

Предусмотрены соломорезательные ножницы (12) и затем подача материалов в смеситель (15).

Технология предусматривает изготовление глиногипсовых блоков методом прессования- пресс (16).

Сбор блоков производится на поддонах и вывозится вагонеткой в склад готовой продукции (17).

При проведении производственных испытаний разрабатывались следующие переделы: порядок смешивания исходных компонентов (соломы, глиногипсоизвестковой смеси); оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее повышенные физико-механические характеристики изделий; параметр и способ уплотнения.

В результате выполненных работ выявлено: предпочтительно производить первоначальное смешивание соломы и воды для полного замачивания поверхности органического наполнителя, а затем глиногипсоизвесткового вяжущего.

Вначале в смеситель вводится тонкоизмельченная смесь вяжущего, перемешивается с намоченной соломой, а затем добавляется остаток воды. Общее время перемешивания до 10 мин. Во второй стадии перемешивания необходимо приложить растирающее усилие.

Выпущенные изделия характеризуются плотностью 1400-1500 кг/м<sup>3</sup>; прочностью 3,2-4 МПа;  $K_p=0,79$ ;  $\lambda=0,4$  Вт/мК;  $M_{p3}=5$ .

Изготовленные изделия были использованы на указанном предприятии при строительстве бытовых помещений и лаборатории.



### **5.3. Разработка составов и технологии сухих строительных смесей на основе гипсовых вяжущих**

К эффективным видам строительных материалов относятся сухие смеси, преимущество использования которых установлено при выполнении подавляющего большинства строительных операций в сравнении с готовыми растворами [39,83]. К ним относятся: соблюдение заданного гранулометрического состава и долевого соотношения компонентов; сокращение непроизводительного расхода материалов, т.к. можно готовить необходимое количество раствора; удобство транспортирования, складирования и хранения, т.к. сухие смеси упаковываются в специальные пакеты и мешки; стабильность составов сухих смесей в результате точной дозировки компонентов и их эффективного смешивания; снижение транспортных расходов на 15%; повышение производительности труда строителей на 20-25%, благодаря улучшению пластических свойств приготовленных растворов; повышение качества строительных работ при одновременном снижении трудоемкости строительных технологических процессов.

Номенклатура выпускаемых предприятиями РФ и РК сухих смесей включает следующие разновидности материалов:

- кладочные растворы;
- клеевой строительный раствор для плит и блоков;
- клеи плиточные на основе гипсового вяжущего;
- цементно-известковые штукатурки;
- гипсовые штукатурки;
- смеси ангидритовые для самовыравнивающихся наливных полов;
- смеси цементные для самовыравнивающихся наливных полов;
- гипсовые шпаклевки;
- цементные шпаклевки;
- смеси цементные для расшивки облицовочных плиток;
- смеси гипсовые для расшивки облицовочных плиток.

В вышеуказанных составах гипсовых сухих смесей в качестве вяжущего использовались гипс марки Г4 – Г7.

Сухие строительные смеси на основе гипса обладают благоприятным сочетанием свойств: быстро твердеют, пластичны, обладают высокой водоудерживающей способностью, сохраняют подвижность, необходимую во время их использования. Для получения сухих гипсовых смесей используют добавки, регулирующие пластические свойства, повышающие водоудерживающую способность и замедляющие сроки схватывания, что обеспечивает увеличение жизнеспособности гипсовых растворов.

В данной работе использовались композиционные гипсовые вяжущие, прочностные характеристики, которых зависят от вещественного состава.

В табл. 5.3 приведены характеристики композиционных вяжущих, использованных в качестве вяжущих при разработке сухих смесей.

Таблица 5.3- Состав и физико-механические характеристики композиционных вяжущих для сухих смесей.

| № п/п | Состав |    |    |                                 | Прочность, МПа  |                  | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|-------|--------|----|----|---------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------|
|       | Г      | З  | И  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | R <sub>сж</sub> | R <sub>изг</sub> |                            |
| 1     | 67     | 25 | 5  | 3                               | 5,5             | 2,2              | 2,03                       |
| 2     | 37     | 50 | 10 | 3                               | 6,4             | 3,2              | 2,09                       |

Приведенные составы композиционных вяжущих отличаются содержанием гипса.

В составе 1 гипса в два с лишним раз выше, чем во втором. Однако прочностные характеристики этих вяжущих незначительно отличаются.

Прочность их обусловлена присутствием зольной составляющей, которая при совместном измельчении претерпевает как сульфатную (благодаря гипсу), так и известковую активацию (присутствие извести).

Активные составляющие золы, содержащиеся в небольших количествах: двухкальциевый силикат (C<sub>2</sub>S), монокальциевый алюминат (CA), обезвоженные активные алюмосиликаты частично аморфизированные (C<sub>2</sub>AS), либо свободный

кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) взаимодействуют со свободным  $\text{CaO}$  с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов кальция.

Одновременно идет образование дигидрата в результате гидратации полуводного кальция. Кристаллизации дигидрата и упрочнению кристаллов способствует наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Вышеописанные процессы показывают гидравлический характер твердения разработанных гипсовых композиционных вяжущих веществ с зольным наполнителем.

Достаточная прочность и быстрота твердения обуславливают возможность использования их в качестве вяжущего в составе сухих смесей.

Составы и характеристики сухих строительных смесей приведены в табл. 5.3

Приведенные в табл. 5.3 сухие смеси разработаны на основе композиционных гипсовых вяжущих состава: Г:З:И: $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в соотношении 66:25:5:3. В качестве наполнителя использовался тонкозернистый песок ( $M_k=1,5$ ) с высоким содержанием глинистых составляющих (17 %) максимальный диаметр частиц 1,25 мм. Для регулирования твердения смесей были использованы модифицирующие добавки.

Из приведенных данных видно, что при постоянном водотвердом отношении ( $V/T=0,32$ ) добавка костного клея в составе смесей в сравнении с казеиновым оказывает наибольший замедляющий эффект (начало схватывания составляет 26 мин; конец схватывания- 37 мин), т.к. доминирующим в составе смесей являются гипсовые вяжущие, которые и определяют скорость твердения.

Добавка к смеси 0,20 % лимонной кислоты значительно удлиняет сроки схватывания: конец схватывания удлиняется до 3 часов, прочностные характеристики повышаются:  $R_{сж}=2,65$  МПа;  $R_{изг}=1,36$  МПа. Характеристики разработанных сухих смесей незначительно изменяются при использовании С-3 (1 %). При повышении С-3 до 2 % значительно снижается  $V/T$  (0,26), удлиняются сроки схватывания (начало- 15 мин; конец- 32 мин).

Жизнеспособность разработанных смесей составляет 80 мин.

Штукатурная смесь на основе композиционных золонаполненных гипсовых вяжущих веществ (в табл.5.4).

Область применения:

- заделка бетонных и кирпичных поверхностей
- заполнение стыков и трещин сборных бетонных элементов до 30 мм
- выравнивание стен и потолков

Подготовка основы: основание должно быть сухим, твердым, очищенным от старой рыхлой штукатурки, от пыли и жиров и масел. Поверхность после очистки необходимо увлажнить водой.

Смешивание: порошок смешивается с чистой водой и перемешивается в течение 5-6 минут.

Порция должна быть использована в течение 80 минут.

Таким образом, на основе композиционных золонаполненных гипсовых вяжущих веществ, используя в качестве заполнителей мелкозернистые пески с высоким содержанием глинистых составляющих, пластифицирующих добавок (0,2-1 %) можно изготавливать сухие смеси, соответствующие требованиям ГОСТ 28013-98.

Таблица 5.4- Составы и технические характеристики сухих гипсовых штукатурных смесей

| № п/п | Назначение смесей   | Составы             | Вид и кол-во добавок               | В/Т          | d <sub>max</sub> | Сроки схватывания |          | Технические характеристики   | Цвет         | Прочее                  |
|-------|---|---------------------|------------------------------------|--------------|------------------|-------------------|----------|--|--------------|-------------------------|
|       |   |                     |                                    |              |                  | Нач.              | Кон.     |  |              |                         |
| 1     | Для заполнения неровностей и выравнивания стен и потолков | КГВВ:<br>Н<br>50:45 | Клей казеиновый 5 % от массы гипса | 0,32         | 1,25             | 11                | 32       | Через 2 часа<br>R <sub>изг</sub> =1,24 МПа<br>R <sub>сж</sub> =2,21 МПа<br>Адгезия к кирпичу 0,4 МПа<br>Адгезия к бетону 0,5 МПа | Светло-серый | Жизнеспособность-80 мин |
| 2     | *<br>--   | *<br>--             | Костный клей 0,5 %                 | 0,32         | 1,25             | 26                | 37       | R <sub>изг</sub> =1,32 МПа<br>R <sub>сж</sub> =2,48 МПа<br>Адгезия к кирпичу 0,3 МПа<br>Адгезия к бетону 0,5 МПа                 | *<br>--      | *<br>--                 |
| 3     | *<br>--   | *<br>--             | Лимонная к-та 0,20 %               | 0,32         | 1,25             | 23                | 180      | R <sub>изг</sub> =1,36 МПа<br>R <sub>сж</sub> =2,65 МПа<br>Адгезия к кирпичу 0,3 МПа<br>Адгезия к бетону 0,5 МПа                 | *<br>--      | *<br>--                 |
| 4     | *<br>--   | *<br>--             | С-3 1 %<br>С-3 2 %                 | 0,30<br>0,26 | 1,25<br>1,25     | 9<br>15           | 19<br>32 | R <sub>изг</sub> =1,38 МПа<br>R <sub>сж</sub> =2,67 МПа<br>Адгезия к кирпичу 0,3 МПа<br>Адгезия к бетону 0,45 МПа<br>*           | *<br>--      | *<br>--                 |

\* КГВВ – композиционные гипсовые вяжущие вещества

Таблица 5.5 -Технические характеристики сухой смеси

|   |                        |
|---|------------------------|
| Водостойкость                                   | Неводостойкая          |
| Цвет  | Белая                  |
| Необходимое количество воды на 1 кг сухой смеси | 0,3 л                  |
| Подвижность                                     | 7 см                   |
| Жизнеспособность раствора                       | 80 мин                 |
| Прочность на сжатие                             | 1,8 МПа                |
| Прочность на изгиб                              | 0,11 МПа               |
| Прочность сцепления:<br>к бетонной поверхности  | 1,0 МПа                |
| к кирпичной поверхности                         | 0,8 МПа                |
| Расход 1 кг сухой смеси при толщине слоя        | 10 мм                  |
| Плотность сухой смеси                           | 1,11 кг/м <sup>3</sup> |
| Фракция наполнителя                             | 1,25 мм                |

#### **5.4. Расчет экономической эффективности результатов исследований**

Расчеты технико-экономического эффекта выполнены согласно «Методики определения экономической эффективности от использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений», «Методики определения экономической эффективности капитальных вложений», «Руководству по определению эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций», «Инструкции по определению экономической эффективности капитальных вложений в строительстве, СН-509-78» и другим нормативным техническим документам.

Расчет условной экономической эффективности был проведен по результатам выпуска изделий в условиях производства ОсОО «Мега Юнион Индастри».

Расчет расхода сырьевых материалов на выпуск 1 т композиционных гипсоизвестковых вяжущих ведется для состава: Г:И=50:50.

1. Удельный расход сырьевых материалов в состоянии естественной влажности на 1 т гипсовых композитов составит:

Гипсовый камень 500 кг;

Известь 500 кг.

2. Расчет стоимости сырьевых материалов:

1 т гипса  $220 \times 0,5 = 110$  сом

1 т извести  $600 \times 0,5 = 300$  сом

3. Статьи расходов при производстве гипсоизвестковых вяжущих приведены в табл. 5.6.

В стоимость энергии на технологические нужды включена стоимость энергии, идущей на помол гипсовой породы. Стоимости сырьевых материалов взяты из данных действующих предприятий в Кыргызской Республике.

В статье 5 (дополнительная заработная плата), 7 (расход на содержание эксплуатационного оборудования), 8 (цеховые расходы), 9 (общезаводские расходы) были использованы данные предприятия ОсОО «Мега Юнион Индастри».

Отчисления на соцстрах рассчитаны из расчета 39 % от фонда заработной платы (основной и вспомогательной). НДС составляет 12 % от расходов материалов. Местные налоги составляют 2 % от суммы расходных статей. Налоги на чрезвычайные ситуации 1,5 % от общих расходов.

Прибыль по стройиндустрии составляет 8 % от общей стоимости.

$\Pi = 956,42 \times 0,08 = 75,51$  сом

При условии выпуска 10 000 т вяжущего прибыль составит 755 100 сомов.

4. Расчет экономической эффективности выпуска стеновых блоков.

В качестве базового объекта был взят цех кирпичного завода АО Ош «Ак-Таш» в г.Ош.

Годовой экономический эффект рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{E} = A(C - C_1) + E(K - K_1) \quad (5.1)$$

Где: А- годовой объем производства продукции, с применением наполнителей оптимального состава;

$C$  и  $C_1$  – себестоимость единицы продукции, базового и рекомендуемого состава блока;

$K$  и  $K_1$  – капитальные затраты базового и рекомендуемого вариантов;

$E$  – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный 0,15.

Таблица 5.6- Калькуляция себестоимости 1 т гипсоизвестковых смешанных вяжущих

| № п/п | Наименование статей                               | Ед.изм.       | Расход на 1 т |              |
|-------|---|---------------|---------------|--------------|
|       |   |               | Кол-во        | Затраты, сом |
| 1     | Сырьевые материалы:                               |               |               |              |
|       | Гипсовый камень                                   | кг            | 500           | 110          |
|       | Известь   | кг            | 500           | 300          |
|       | итого   | -             |               | 410          |
| 2     | Вспомогательные материалы                         |               |               | 50,52        |
| 3     | Топливо на технологические нужды                  |               |               | -            |
| 4     | Энергия на технологические нужды                  | кВт/ч         |               | 135,3        |
| 5     | Основная заработная плата                         |               |               | 34,6         |
| 6     | Дополнительная заработная плата                   |               |               | 2,8          |
| 7     | Отчисления на социальное страхование              | 39 % от (З/П) |               | 13,03        |
| 8     | Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования |               |               | 140          |
| 9     | Цеховые расходы                                   |               |               | 45,4         |
| 10    | Общезаводские расходы                             |               |               | 47,9         |
|       | Себестоимость                                     |               |               | 876,55       |
|       | Местные налоги                                    |               |               | 17,53        |
|       | НДС   |               |               | 49,2         |
|       | Налоги на ЧС                                      |               |               | 13,14        |
|       | Полная себестоимость                              |               |               | 956,42       |



Так как применение наполнителей в глиногипсоблоке не увеличивает капитальных затрат ( $K\text{Ж}_1$ ), годовой эффект от снижения себестоимости определяется как:

$$\text{Э} = A(C - C_1) \quad (5.2)$$

Снижение себестоимости глиногипсоблоков при их заданных технологических и эксплуатационных характеристиках происходит за счет снижения затрат на вспомогательные материалы и топливо на 1000 шт условного кирпича и составляет (табл.5.7):

$$\text{Э} = C - C_1 = 4589,97 - 4037,97 = 552 \text{ сом}$$

Расход кирпича для строительства 4-комнатного жилого дома составляет 28 тыс. условного кирпича. 1000 шт. условного кирпича размером 0,12x0,08x0,25 м можно заменить 150 шт. глиногипсоблока размером 0,2x0,2x0,4 м.

При строительстве одноэтажного жилого дома при использовании блока из глиногипса с соломой экономический эффект составляет:

$$\text{Э} = A(C - C_1) = 28(4589,97 - 4037,97) = 15456 \text{ сом.}$$

## **Выводы по главе 5**

1.С учетом особенностей гипсового сырья Чангырташского месторождения, расположения его на карьере, химико-минералогического состава, наличия примесей, природной влажности, твердости разработана технологическая схема и технологический регламент производства гипсовых вяжущих, произведены пуск и наладка производства в условиях ОсОО «Мега Юнион Индастри», выпущен строительный гипс, соответствующий марке Г5-Г7 ГОСТ125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия».

2.Разработана технологическая схема и технологическая карта по выпуску гипсокартонных листов, отвечающие требованиям ГОСТ 6266-97 «Листы гипсокартонные. Технические условия», на основе которых с использованием гипса марки Г5 и откорректированных составов материалов в условиях производства выпущено 500,0тыс.м<sup>2</sup> гипсокартонных листов.

3. Выпущена опытная партия стеновых блоков (в количестве 50,0 тыс. штук) органоминерального состава с содержанием в %: солома 4-5, остальное - глиногипсоизвестковая смесь, которые характеризуются водостойкостью (Кр 0,79), прочностью 4 МПа, средней плотностью 1500 кг/м<sup>3</sup>, морозостойкостью до 5 циклов,  $\lambda = 0,4$  Вт/мК.

Эти изделия использованы при строительстве бытовых помещений и лаборатории предприятия.

4. Разработаны сухие смеси с использованием композиционных золонаполненных гипсовых вяжущих, мелкозернистых песков с высоким содержанием глинистых примесей, пластифицирующей добавки, которые характеризуются прочностью 2,21 МПа, адгезией к кирпичу 0,4 МПа, к бетону 0,5 МПа, жизнеспособностью 80 минут и соответствуют ГОСТ 28013-98.

5. Расчет условной экономической эффективности был проведен по результатам выпуска изделий в условиях производства ОсОО «Мега Юнион Индастри».

Экономический эффект от выпуска 10,0 тыс. тонн смешанных гипсоизвестковых вяжущих составил 755,1 тыс. сомов в год.

При строительстве одноэтажного жилого дома из глиногипсоблока с соломой экономический эффект составляет 15,456 тыс. сомов.

Таблица 5.7- Калькуляция затрат на изготовление кирпича-сырца и глиногипсоблока

| № п/п        | Сырьевые и основные материалы | Ед.изм. на 1000 шт | Производство кирпича сырца на заводе (базовое) 0,12x,0,08x0,25 м |          |            | Ед изм. на 150 шт. глиногипсоблока | Производство глиногипсоблока (проектируемое) 0,2x0,2x0,4 м |          |            |
|--------------|-------------------------------|--------------------|--|----------|------------|------------------------------------|--|----------|------------|
|              |                               |                    | Кол-во   | Цена ед. | Сумма, сом |                                    | Кол-во   | Цена ед. | Сумма, сом |
| 1            | Глина/глиногипс               | т                  | 4,32   | 100,62   | 434,7      | т                                  | 1,12   | 220      | 246        |
| 2            | Уголь                         | т                  |  |          |            |                                    |  |          |            |
| 3            | Вспомогательные материалы     | т                  | -  |          | 994,45     |                                    | -  | -        | -          |
| 4            | Известь                       | т                  | -  | -        | -          | т                                  | 1,12   | 600      | 672        |
| 5            | Солома                        |                    | -  | -        | -          | кг                                 | 90   | 3        | 270        |
| Итого        |                               |                    | -  | -        | 1429,15    |                                    | -  | -        | 1188       |
| 6            | Начисление зарплаты           | сом                | -  | -        | 562,7      | сом                                | -  | -        | 510        |
| 7            | Отчисления в соц.фонд         | сом                | -  | 39 %     | 219,5      | сом                                | -  | 39 %     | 198,9      |
| 8            | Электроэнергия                | кВт/ч              | -  | -        | 811,5      | кВт/ч                              | -  | -        | 541,8      |
| 9            | Фонд завода (потери от брака) | сом                | -  | 1,5 %    | 5,53       | сом                                | -  | -        | 81         |
| 10           | Содержание оборудования       | сом                | -  | -        | 688,5      | сом                                | -  | -        | 688,5      |
| 11           | Цеховые расходы               | сом                | -  | -        | 243        | сом                                | -  | -        | 243        |
| 12           | Внепроизводственные расходы   | сом                | -  | -        | 226,17     | сом                                | -  | -        | 226,17     |
| 13           | Общезаводские расходы         | сом                | -  | -        | 403,92     | сом                                | -  | -        | 360,6      |
| Итого        |                               | сом                | -  | -        | 3160,82    | сом                                | -  | 2792     | 2849,97    |
| Всего затрат |                               | сом                | -  | -        | 4589,97    | сом                                | -  | -        | 4037,97    |

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые разработана энергосберегающая технология производства экологически эффективных стеновых материалов для жилищного строительства на основе предложенных новых составов смешанных гипсоизвестковых вяжущих веществ, в которых дегидратация тонкоизмельченного двуводного гипса происходит за счет тепла экзотермии, выделяемой известью при ее гашении и совместном содержании с гипсом.

2. Установлено, что упрочнение и водостойкость смешанного гипсоизвесткового камня достигается совместным использованием комбинированной добавки из микрокремнезема и электролита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и кремнезем алюмосиликатосодержащих добавок.

3. Научно обоснован процесс прессования гипсоизвестковых вяжущих при невысоких давлениях  $P=10$  МПа в индукционный период в условиях повышенного обводнения частиц  $\text{НГ}=85-93\%$ , что обуславливает образование прочного и водостойкого камня (свыше 5 МПа;  $K_p=0,7$ ).

4. Методами математико-статистического моделирования определены оптимальные составы гипсозолоизвестковых смесей с модифицирующими добавками для стеновых изделий прочностью  $R_{сж}$  до 6,4 МПа,  $\rho=1800-1900$  кг/м<sup>3</sup>, что обусловлено интенсификацией образования гидросиликатов, гидроалюминатов кальция в гелевой фазе за счет сульфатной и известковой активации золы и упрочнением межфазных контактов образующихся кристаллов двуводного гипса.

5. Разработана эффективная ресурсо-энергосберегающая технология изготовления гипсовых изделий с органоминеральными добавками (глиногипсовые изделия с соломой), которые характеризуются прочностью  $R_{сж}=2,6-4,0$  МПа;  $\rho=1400-1600$  кг/м<sup>3</sup>;  $K_p=0,69-0,79$ ; твердение изделий происходит без тепловой обработки.

6. Разработаны рациональные составы сухих смесей на основе композиционных гипсовых вяжущих, которые характеризуются повышенной

адгезией (0,4-0,5 МПа) к поверхности бетонных и кирпичных изделий, достаточной жизнеспособностью (80 мин).

7. По результатам научных разработок в производственных условиях ОсОО «Мега Юнион Индастри» выпущены гипс марки Г5- Г7 из гипсового камня Чангырташского месторождения, гипсокартонные изделия в количестве 500,0 тыс.м<sup>2</sup> (166,7 тыс.штук), 50 тыс.шт. глиногипсоизвестковых блоков с органическими наполнителями с улучшенными характеристиками  $R_{сж}=4$  МПа и  $\rho=1500$  кг/м<sup>3</sup>. Выпущенная партия блоков использована при строительстве бытовых помещений и лаборатории предприятия ОсОО «Мега Юнион Индастри».

Экономический эффект от выпуска 10,0 тыс.тонн смешанных гипсоизвестковых вяжущих составит 755,1 тыс.сомов в год.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдыкалыков А.А., Вознесенский В.А., Мавлянов А.С., Лященко Т.В. Моделирование и оптимизация свойств композиционных строительных материалов. -Фрунзе: ФПИ, 1988. – 109 с.
2. Абдыкалыков А.А., Ассакунова Б.Т., Иманкулов Д.Д. Древние строительные материалы в зодчестве Кыргызстана. -Бишкек: Илим- 2007.- 180 с.
3. Айрапетов Г.А., Панченко А.И., Нечушкин Д.Ю. Многокомпонентное бесклинкерное водостойкое гипсовое вяжущее// Строительные материалы/- 1996. №1, с.28-29.
4. Алкснис Ф.Ф., Бауманис О.Ф., Клявинше В. Изучение гидратации системы полуводный гипс-окись кальция – активный кремнезем – вода в пастах и в разбавленных суспензиях.//Неорганические стекла, покрытия и материалы/ 1974 №4. с.229-253. 3.
5. Алкснис Ф.Ф., Алксне В.И. Гипсоцементные материалы для наружных стен зданий (опыт Латвийской ССР) //Обзорная информация. Рига: ЛатНИИНТИ, 1984. №5.-4 с.
6. Алтыкис М.Т., Халиулин М.И., Рахимов Р.З. Влияние наполнителей на свойств гипсовых строительных материалов. //Строительные материалы/- 1995. №9, с.20-21.
7. Алтыкис М.Г., Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Морозов В.П., Бахтин А.И. Влияние карбонатных наполнителей на свойства ангидритового вяжущего.// Изв.вузов. Строительство, 1998, № 2- С. 51-53.
8. Ассакунова Б.Т. Модифицированные водостойкие гипсовые вяжущие вещества из местного сырья.- Бишкек: Китеп компании, 2008- 135 с.
9. Абышов А.А., Экологически эффективные изделия из смешанных гипсоизвестковых вяжущих веществ. // Вестник КГУСТА/, Вып.4, Бишкек, 2012. С.34-39.
10. Ассакунова Б.Т., Джусупова М.А., Болотов Т.Т., Омурбеков И.К., Абышов А.А. Оптимизация составов композиционных гипсовых вяжущих

- веществ с использованием тонкоизмельченных зол гидроудаления. // Сборник тезисов докладов "Иновации в области применения строительного гипса" / МИСИ, Москва, 2012, С.3-7
11. Абышов А.А., Гипсовые изделия с органическими наполнителями. // Вестник КГУСТА/. Вып. 4(38), Бишкек, 2012. С.39-43.
  - 12.. Абышов А.А., Смешанные гипсоизвестковые вяжущие вещества с глинистым наполнителем. // Интернет журнал ВАК КР №2/. Бишкек, 2012.
  13. Абыкаева А.К., Омурбеков И.К., Абышов А.А. Мелкоштучные изделия из глиногипсовых материалов с органическим наполнителем. // Научный и информационный журнал Материаловедение/. Вып. 1, Бишкек, 2013. С. 96-99.
  14. Алкснис Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов.-Л.: Стройиздат. 1988.-250 с.
  15. Асаад Маджед. Разработка литьевой технологии и исследование свойств облицовочных плит на основе гипсового вяжущего низкой водопотребности: автор дис. канд. техн. наук. –Алма-Ата, -19 с.
  16. А.С. 65909 СССР 80В 6/09. Способ получения гипсовых литых изделий высокой прочности /П.С. Философов.
  17. А.С. 76358 СССР 80В 6/09. Способ получения формованных изделий из порошкового гипса/В.С. Боржим, В.И. Реут.
  18. А.С. 480266 СССР МКИ СО4 В 11/00. Способ изготовления гипсовых изделий// В.И. Данилов, А.П. Меркин, О.И. Фоминский и др.
  19. А.С. 1257066 СССР. С 04 В 11/06 Вяжущее//Шпынова Л.Г., Синенькая В.М., Смирнова Е.И.
  20. А.С. 1193141 СССР, С 04 В 11/00 Вяжущее //Гордеев С.О., Комлев В.Г. и др.
  21. Балдин В.П., Грущевский А.Е., Рызин В.И. Искусственный мрамор из гипсового камня.//Строительные материалы/- 1996. №3, с.19-20.
  22. Балдин В.П., Грущевский А.Е. Физико-химические аспекты процесса дегидратации гипса. //Строительные материалы/- 1997. №1, с.22-24.

23. Боженков П.И., Мещеряков Ю.Г. Влияние примесей в сырье на свойства вяжущих. //Строительные материалы/ – 1976. №5, с.29-30.
24. Болотов Т.Т., Абышов А.А. Оптимизация составов глиногипсовых материалов с органическими наполнителями. //Научный и информационный журнал Материаловедение/. Вып.1, Бишкек,2013. С.129-133.
25. Будников П.П. Химия и технология силикатов. –Киев: Наукова думка, 1964.-250 с.
26. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов.-М.: Высшая школа. 1973.- 498 с.
27. Баранов И.М. О применении гипсового вяжущего при облицовке фасадов зданий. //Строительные материалы/ 2000, №2 с. 12-15.
28. Баженов Ю.М., Доева В.А., Рожкова К.И., Серебрякова Л.В. Улучшение свойств гипса добавкой суперпластификатора //Строительные материалы/1979, №11 с. 12-16.
29. Буданов Б.Ф., Коронюшин В.И. Экономическая эффективность производства и применения новых видов гипсовых вяжущих и изделий в строительстве. //Тр./ ВНИИСТРОМ, -1984. № 52 (80). Новое в технологии гипсовых вяжущих и изделий. с. 4-6.
30. Волженский А.В. О перспективах производства и применения гипсовых материалов в строительстве //Строит.материалы/ – 1985. -№ 10. – с.17-18.
31. Волженский А.В., Рожкова К.Н. Структура и прочность двуводрата, образующегося при гидратации полуводного гипса. //Строительные материалы/ – 1972. №5. с. 3-4.
32. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие изделия. -М: Стройиздат, 1974. – 328 с.
33. Волженский А.В., Коган Г.С., Цуканов Ю.С. Гипсоцементнопушчолановые вяжущие вещества и бетоны на их основе. – Рязань, 1961. – 47 с.



34. Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия. -М.: Стройиздат, 1983. – 200 с.
35. Воробьев Х.С. Состояние и перспективы развития производства и применения в строительстве гипсовых материалов изделий и конструкций //Строит.материалы/ 1980. №2 с. 64-65.
36. Вознесенский В.А., Выровой В.Н., Керц В.Я., Лященко Т.В. и др. Современные методы оптимизации композиционных материалов. – Киев: Будивельник, 1983. – 144 с.
37. Волженский А.В. Расчеты объемов твердой фазы и пор твердеющих вяжущих //Строительные материалы/ 1981, №8. с. 8-12.
38. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементнопуцолановые вяжущие, бетоны и изделия.- М.: Стройиздат. 1971. -318 с.
39. Гайнутдинов А.К. Эффективные сухие штукатурные и напольные смеси на вяжущих из природного ангидрита. Автореф...канд.техн.наук, 2007.- 19 с.
- 40.Гецелев А.В. Изделия высокой механической прочности на базе штукатурного гипса.//Журнал «Пром.строй»/.. №6, 1960. с. 34-37
41. Гольденберг Л.Б., Чернин Е.И. Повышение водостойкости и морозостойкости изделий на основе гипсовых вяжущих. //Строительные материалы/ 1995. №4. с. 20-21
42. Горшков В.С., Тимашев В.Т., Савельев В.Т. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.- М.: Высшая школа, 1981.-157 с.
- 43.Горячева В.Д. Средневековые городские центры и архитектурные ансамбли Киргизии. –Фрунзе, 1982.-32 с.
- 44.Гражданкина Н.С. Архитектурно-строительные материалы Средней Азии.- Ташкент, 1988.-296 с.
45. Гранковский И.Т. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. – Киев: Наук. Думка, 1984. – 900 с.

46. Гусейнова Н.А. Получение гипсовых изделий повышенной водостойкости. //автор. дис. канд. техн. наук. – Харьков, 1981, с. 23.
47. Гипс: Изготовление и применение гипсовых строительных материалов.: Пер. с нем. / Брюкнер Х., Дейлер Е., Фитч Г., Циглер Х. и др.; Под ред. Ратинова В.Б.-М.: Стройиздат, 1981.-223с.
48. Горчаков Г.И., Боженков Ю.М. Строительные материалы. Уч. пособие для вузов.- М.: Стройиздат, 1986.- 688 с.
49. Гордашевский П.Ф., Долгорев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов.- М.: Стройиздат, 1987.-105 с.
50. Джумагулова Ж.С. Технология и свойства декоративных отделочных материалов из гипсосодержащих местных пород.// автор.дис.канд.тех.наук.-Бишкек, 2002, с.151.
51. Иванникова Р.В., Беликова М.И. О причинах низкой водостойкости гипсовых вяжущих. // Строительные материалы/ 1975. №2. с. 33-35.
52. Иваницкий В.В. Технология получения высокопрочного гипсового вяжущего марок 600 и выше //Строительные материалы/ 1979, №11.с. 13-15.
53. Иваницкий В.В. Свойства продуктов тепловой обработки различных видов гипсового сырья. //Строительные материалы/ 1985. №4. с. 26-28.
54. Колесник Д.И. Нерудное сырье в народном хозяйстве Киргизии. - Фрунзе.: Изд. Кыргызстан, 1975.-87 с.
55. Колкатаева Н.А. Гипсополимерная композиция для изготовления стеновых и теплоизоляционных материалов // Автореферат канд.дисс.на соиск.степени канд.техн.наук.- М., 2007.- 21 с.
56. Крыжановский Б.Б., Левитина М.В., Смирнов Н.В. Освоение метода полусухого прессование гипсовых строительных деталей. //Сб.тр. “РосНИИМС”, № 6, 1954, с. 189-190.
57. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат. 1961.-241с.

58. Курдюмова В.М. Материалы и конструкции из отходов растительного сырья. –Фрунзе: Кыргызстан, 1990.-132 с.
59. Курдюмова В.М., Азыгалиев У.Ш. Исследование характеристик дисперсного состава частиц строительных органополимеркомпозитов.- Бишкек, Материаловедение вып.1, 2012 г.-с.65-70.
60. Курдюмова В.М., Матыева А.К. Полимерсиликатные системы в производстве арболита на основе растительно-гипсовой композиции.//Межд.сборник научных трудов «Рахматулинские чтения.Композиты и наноматериалы». Бишкек: НАН КР.МГУ.2013.-с.172-176.
61. Каменский В.Г. и др. Получение высокопрочного гипсового камня. //Проблемы тепло и массообмена. -77. -Минск, 1977. с. 21-24.
62. Книгина Г.И., Тимофеева Л.Г. Гипсоцементные вяжущие на основе гипса-сырца.// Строительные материалы/ 1962. №19. с. 18-19.
63. Логвиненко А.Г., Савинкова М.А. Физико-химические основы получения и твердения вяжущих материалов из рыхлых гипсовых пород. – Новосибирск: Наука, 1974. -109 с.
64. Ляшкевич И.М. Эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса. – Минск: Высшая школа, 1989.-230 с.
65. Ляшкевич И.М. Высокопрочные строительные материалы и изделия на основе гипса и фосфогипса //Строительные материалы/ 1985, №11.с. 23-26.
66. Ляшкевич Н.М., Рантунович Г.С., Поляк А.Ф. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе двугидрата кальция. //Изв. вузов.сер. строительство и архитектура. 1985. № 12. с. 60-63.
67. Ласис А.Ю. О природе связи воды в полуводном гипсе.// Строительные материалы/ -1971. №1.-с.17-19.

68. Ляшкевич И.М., Кононов А.А., Джанибеков Р.А. Производство высокопрочных мраморных облицовочных гипсовых плит //Строительные материалы/. 1983. №3. с. 17-19.
69. Ляшкевич И.М., Митрофанов А.А. Фильтр-прессовая технология производства гипсоволокнистых подоконных досок. //Строительные материалы/ -1987. №1. с. 19-20.
70. Мавлянов А.С., Абышов А.А. Энергосберегающая технология смешанных гипсовых вяжущих и изделий на их основе. //Международный сборник научных трудов/. вып.№9, Душанбе, 2012. С.59-64.
71. Мавлянов А.С., Абышов А.А. Определение фазового состава вяжущих из местных гипсосодержащих пород. // Вестник КГУСТА/. Вып.3, Бишкек, 2012. С.38-41.
72. Мавлянов А.С., Абышов А.А. Пуск и наладка гипсового производства под торговой маркой «Мега юниониндастри». // Научный и информационный журнал Материаловедение/. Вып.2, Бишкек,2013. С.225-229.
73. Мещеряков Ю.Т. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов. – Л: Стройиздат, 1982, -134 с.
74. Мещеряков Ю.Т. Использование гипсовых отходов для производства строительных материалов в МССР. Обз.информ. Сер.4. Вып. 1. – Кишинев: МолдНИИТИ, 1980, - 52 с.
75. Мещеряков Ю.Г., Нестеренко В.В. Водостойкий искусственный камень из гипсоцементного вяжущего.//Строительного материалы из попутных продуктов промышленности/ - Л., 1988. с.94-98.
76. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса.- Санкт-Петербург, «Издательство «Стройиздат СПб», 2007.-104 с.
77. Мирсаев Р.Н., Печенкина Т.В., Бабков В.В., Недосеко И.В., Юнусова С.С. Исторический опыт и современные перспективы производства гипсовых

- стеновых изделий. // Строительные материалы и изделия/ Известия КазГАСУ, 2008, № 2 (10).
78. Мирсаев Р.Н., Юнусова С.С., Анваров Р.А., Латыпова Е.Ю. Получение стеновых изделий на основе фосфогипса // Строительные материалы, 2004, № 5.- С.55.
79. Нациевский Ю.Д., Хоменко В.П., Беглецов В.В. Справочник по строительным материалам и изделиям.- Киев: Будивельник, 1988. - 135с.
80. Наназашвили И.Х. Строительные материалы и изделия. –Справочник. – М.: Высшая школа. -1990 с.
81. Омурбеков И.К., А.А.Абышов. Перспективы развития гипсовой отрасли на юге Кыргызстана. // Известия ОшГУ/Вып.1. Ош, 2012.- С.94-98.
82. Пащенко А.А., Сербин В.Н., Старачевский Е.А. Вяжущие материалы. - Киев: Вища школа, 1985. -440 с.
- 83.Петропавловская В.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Модифицированные гипсовые дисперсные системы негидратационного твердения// Строительные материалы, 2008, № 3.- С. 76-77.
84. Печуро С.С., Ферронская А.В. Технический прогресс в производстве гипса и гипсовых изделий. – М. 1977.-153 с.
- 85.Позин М.Е., Зинюк М.А. и др. Влияние примесей на скорость гидратации сульфата кальция. // Журнал прикладной химии/. 1976 - № 11. с 331-338.
86. Плетнев В.П. Исследование свойств полугидрата сульфата кальция, полученного из фосфогипса и разработка способов повышения его водостойкости.//Автореферат дис.канд.техн.наук. – М., 1978 – с 16-17.
87. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. -М.:Высшая школа.- 1966.-86 с.
88. Позин М.Е., Зинюк М.А. и др. Влияние примесей на скорость гидратации полугидрата сульфата кальция //Журнал прикладной химии/1976.-Т.49, №11. с.331-338.
89. Панютин А.Г. Строительный гипс в стеновых конструкциях малоэтажных зданий.- М.: Госстройиздат. 1959. - 133 с.

90. Панин А.И., Макаров В.И. Технология производства облицовочных и отделочных материалов из природного гипсового камня //Сб.тр. Горьковского ИСИ/. 1976. Т.69. с. 75-81.
91. Рантунович Г.С. Исследование процессов формирования свойств структуры высокопрочных материалов на основе строительного гипса. // дис. канд. техн. наук. – Минск, 1981, - 181 с.
92. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. - М.: Наука, 1966, -316 с.
93. Рантунович Г.С. К прочности гипсового камня. //Сб.науч.тр. ИТМО АН БССР/ – Минск;. 1978 с.63-74.
94. Ратинов В.Б. Иваницкий В.В. Стеканов Д.И. Физико-химические основы получения высокопрочного искусственного гипсового камня //Строительные материалы/ 1984, №11.с. 11-15.
95. Рантунович Г.С. Исследование процесса формирования и свойств структуры высокопрочного материала на основе строительного гипса. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд.техн.наук.- Минск, 1981.
96. Ратинов В.В., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. -М.: Стройиздат, 1973, - 207с.
97. Сагдатуллин Д.Г., Морозова Н.Н., Хозин В.Г. Реологические характеристики водных суспензий композиционного гипсового вяжущего и его компонентов. //Строительные материалы и изделия/ Известия КазГАСУ, 2009, № 2(12),- с.263-268.
98. Садуакасов М.С. Пластифицирующие гипсовые вяжущие. – Алма-Аты, 1994, -195 с.
99. Садуакасов М.С. Применение добавок для повышение качества гипсовых вяжущих. –Алма-Ата: Каз ЦНТ. с. 210.
100. Садуакасов М.С., Меджид А. Облицовочные плиты на основе гипсового вяжущего низкой водопотребности – Алма –Ата: Каз ЦНТИС, 1992. 125 с.

101. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Возникновение кристаллизационных структур, твердение и условия развития их прочности. // Новое в химии и технологии цемента/. – М.: Госстройиздат. – 1962. с. 202-211.
102. Совершенствование производства гипсовых вяжущих материалов.//Балдин В.П., Грушевский А.С., Рынзин В.И./ Обзор.инф. ВНИИ ЭСМ, -М.: Вып. №2, 1989. – 95 с.
103. Сырьевые ресурсы и перспективы развития основных строительных материалов в Кыргызской Республике. // А.Абдыкалыков, Н.С.Абдылдаев, Б.Т.Ассакунова, Н.М.Степовая. – Бишкек: КыргызНИИТИ, 1996.-48 с.
104. Сычугов С.В. Применение гальванического шлама для активации ангидритового вяжущего. //Строительные материалы и изделия/ с. 347-351.
105. Сучков В.П. Гипсовые строительные материалы и изделия, полученные механохимической активацией техногенного сырья. Автореф... диссерт. на соискание учен.степени. доктора.тех.наук. – М.,2009.
106. Терехов В.А. Пути развития гипсовой промышленности //Тр. ВНИИСТРОМ/ -1982. –вып. 48 (76).с. 3-9.
107. Товаров В.В., Горбец Л.К., Горбец В.М. Исследование измельчения формовочного гипса в барабанных и струйных мельницах. //Вопросы химии и технологии/ – Харьков. – 1960. №60. с. 83-87.
108. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И. Влияние алюмооксидных дисперсных наполнителей на свойства и структуру ангидритового вяжущего. //Строительные материалы и изделия/ с.357-362.
109. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И. Модифицирование ангидритовых композиций алюмосодержащими ультрадисперсными добавками. //Строительные материалы и изделия/ Известия КазГАСУ, 2009, № 1 (11),- с. 302-308.
110. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник.-Издательство АСВ, М.,2004.

111. Ферронская А.В., Стамбулко В.И., Певский И.М., Щелегеда А.И. Гипсовые вяжущие повышенной прочности и водостойкости. //Строительные материалы/ – 1986. -№3. с.18-20.
112. Ферронская А.В. Гипс в современном строительстве. // Строит.материалы/- 1995. №7. с 7-10.
113. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Сумаков Л.Д., Мельниченко С.В. Водостойкие гипсовые вяжущие низкой водопотребности для зимнего бетонирования//Строительные материалы/ 1992. №5, с. 24-25.
114. Ферронская А.В. Барамов И.М.,Коровяков В.Ф. Эффективные гипсовые материалы и изделия //Строительные материалы/ 1998, №4. с.23-25.
115. Ферронская А.В, Коровяков В.Ф. Эксплуатационные свойства композиционных гипсовых вяжущих //Строительные материалы/ 1998, №6. с 15-17.
116. Ферронская А.В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ.//Строительные материалы/ 2000, №2. с. 15-18.
117. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. -М.:Высшая школа, 1984.-85 с.
118. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. Эксплуатационные свойства бетонов на основе композиционных гипсовых вяжущих. //Строительные материалы/ 1998. №6.с. 34-36 .
119. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Лукьянов С.В., Креймер Я.О. Производство и применение изделий на основе гипсоцементопуццаланового вяжущего в сельском строительстве Киргизской ССР. Обзорная информация. Фрунзе. КиргизИНТИ, 1973. с.43.
120. Федорчук Ю.М. Оценка влияния примесей на свойства техногенного ангидрита. // Строительные материалы/ 2004 № 9 с. 56-57.



121. Хрулев В.М., Шибаетаева., Ткаченко А.В., Долин Р.В. Отделочные композиции для выравнивания поверхности бетона.– Абакан.: Хакасское книжное издательство, 1997,- 83 с.
122. Хрулев В.М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства. –Уфа.: ТАУ, 2001, -166 с.
123. Холопова Л.И. Отделочные материалы. – Учебное пособие. Ленинград 1982г.-165 с.
124. Хамизлин М.И., Кузнецов И.Л. Особо легкий пеногипс для теплоизоляции ванных плит покрытий //Строительные материалы и изделия. Известия КАЗГАСУ/ 2009 № 2.
125. Чемоданов Д.И., Дувидзон Д.И. Некоторые закономерности структурообразования композиционных материалов на основе природного гипса //Изв.вузов.сер. Химия и химическая технология/ -1995. –т. 28.вып.6. –с.115-117.
126. Шленкина С.С. Совершенствование технологии и повышение качества гипсовых изделий с использованием пластификаторов различной природы.// Автореферат канд.дисс. на соиск. степени канд.техн.наук.-СПб., 2007.- 25 с.
127. Эль Масри Амаль (Ливан) Стеновые и облицовочные материалы из гипса повышенной прочности в условиях Ливана: автор.дис. канд. техн. наук. – Харьков 1995. 25 с.
128. Эффективные материалы из отходов производства. –В.М. Курдюмова, Хрулев В.М. и др. –Экспресс-информ. «Производство товаров народного потребления» -Фрунзе: КиргизНИИНТИ, 1987, №4, -20 с.
129. Югай В.А. Экспериментально-теоретические основы технологии высокопористых неорганических композиций. Автор.дис.докт.техн.наук.-Бишкек 2006.32 с.

130. Eipeltauer E., Banik G. Adsorbirtes Wasser und aussergewöhnliche Hydrate in Gipsplastern und durchbeligte Fehler in Phasenanalysen. – Tonindustrie Zeitung, B.99, №10. 1975. S.3.
131. Doroshenko A., Doroshenko Y. Modification of gypsum pressed articles with polymeric admixtures. In 15. Internationale Baustofftagung Ibausil. Tagungsbericht- Band 1. Weimar, 2003.- P. 989-992.
132. Durability of high-strength pressed gypsum materials/ A.E. Zmachinsky, G.S. Galur., I.M. Lyashkevich et al/Int. Conf. Durability. Building materials. Helsinki, 1984/-V.I-p. 218-233/
133. D'Ans J., Eick H. Zement-Kalk-Gips, 6,302, 1953; 7,449, 1954.
134. Lyashkevich I.M. Rubstov V.V., Rabtunovich G.S. Processing technology and properties of high strength and long-life unslaked limebase //Int. Conf. Durability. Building materials. Helsinki, 1984/-V-I/-p. 227-234.
135. Bensted, J.: Hochtemperatur-anhydrit. Zement – Kalk – Gips, Wiesbaden 28 (1975) 9, S. 401-402
136. Meschter, E.: Flinterkote builds modern plant in fight for piece of gypsum market. Rock Prod., Chicago 61 April, S. 66-71, 122
137. TGL 116-0431: Dekorationsplatten aus Gips. 1962
138. Karger, W.: Gipsbauelemente. Berlin: Deutsche Bauinformation 1970 (schriftenreihen der Bauforschung, R. Baustoffe, 8)
139. TGL 28 119: Gips- and Anhydritstein. 1977