

- № 10.
2. А.С. 615042 С 01 F 11/46. Способ утилизации гипса из отходов производства плавиковой кислоты / А.Ф. Кузнецов, Г.Ф. Пехов, М.Г. Косарев, В.А. Соболев, К.П. Ушаков. - Заявл. 21.04.75; Оpubл. 15.07.78, Бюл. № 26. - 4 с.
  3. А.С. 808427 С 04 В 11/06. Способ получения ангидритового вяжущего / В.Ф. Степанова, И.М. Арановский, М.Ф. Чебуков. - Заявл. 25.05.79; Оpubл. 28.02.81. - Бюл. № 8. - 6 с.
  4. Родин А.Н. Утилизация гипсосодержащих отходов Восточного Казахстана с целью получения вяжущего и строительных материалов на его основе: отчет о НИР № госрегистрации 0109РК01151 / А.Н. Родин, А.А. Хайруллина, Д.К. Галкина и др. / ВКГТУ. - 2009.

Получено 28.07.10

УДК 666.91

**Д.К. Галкина, А.К. Куатбаев**  
ВКГТУ, г. Усть-Каменогорск

#### РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННОГО АНГИДРИТА

Производство сухих строительных смесей (ССС) является одним из приоритетных, молодых и динамично развивающихся отраслей строительной индустрии.

Целесообразность использования сухих модифицированных смесей как материала полной заводской готовности подтверждена зарубежной и отечественной практикой строительства. Рынок сухих смесей строительного назначения постоянно развивается, представляя вниманию потребителей все новые виды продукции. Но потенциал его раскрыт не полностью, особенно это касается сухих штукатурных и напольных смесей на основе вяжущих из природного и техногенного ангидрита.

Вяжущие на основе ангидрита находят применение в строительной практике, особенно зарубежной, благодаря безобжиговой технологии приготовления и низкой себестоимости вяжущего. По своим техническим свойствам ангидритовые вяжущие занимают промежуточное положение между такими вяжущими, как портландцемент и строительный гипс. При использовании этого вяжущего в составах сухих смесей возможно получение растворов со свойствами, компенсирующими ряд недостатков аналогичных составов сухих смесей на цементе, гипсе и извести [1].

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что отрасль сухих смесей как самостоятельная до недавнего времени в Казахстане отсутствовала. Работы проводились в смежных областях, таких, как разработка наполненных вяжущих, их механическая активация, исследование гранулометрического состава заполнителей и наполнителей, способов приготовления смесей и их составов. Наблюдается некоторое отставание в номенклатуре производимых продуктов строительной химии и т.д.

Большой вклад в развитие исследований по расширению сырьевой базы для производства сухих строительных смесей, по оптимизации и модифицированию составов сухих смесей, по снижению себестоимости продукции внесли такие российские ученые: Ю.М. Баженов, Ю.В. Гонтарь, В.И. Калашников, А.С. Коломацкий, П.Г. Комохов, В.И. Корнеев, В.Ф. Коровяков и др., а также казахстанские ученые – К.А. Акмалаев, К.К. Куатбаев, О.А. Мирюк, М.С. Садуакасов, В.И. Соловьев, К.С. Шинтемиров и др. Зарубежные исследования под руководством Х.-Б. Фишера, М. Мюллера посвящены изучению ангидритовых вяжущих, полученных различными способами. Одним из основных на-

правлений этих исследований является оптимизация составов вяжущих на основе синтетического ангидрита. Однако вопросы, касающиеся применения вяжущих на основе техногенного ангидрита, – отхода плавикового производства, в сухих строительных смесях изучены не достаточно полно, что подтверждает актуальность и перспективность проведения исследований по данной тематике.

Поэтому цель данной работы - разработка и исследование составов сухих строительных смесей с использованием техногенного ангидрита.

Предметом исследований был шлак плавикового производства гранулированный, нейтрализованный, который является многотоннажным техногенным отходом производства металлургической промышленности АО «Ульбинский металлургический завод» (АО «УМЗ»), г.Усть-Каменогорск. В литературе подобный отход упоминается как «фторангидрит», «фторгипс», «техногенный сульфаткальциевый отход», «техногенный ангидрит», «гипсосодержащий отход», так как представлен он, в основном, нерастворимым сульфатом кальция (ангидритом)  $\text{CaSO}_4$ .

Согласно СТ РК 1168 [2] по основному назначению сухие строительные смеси подразделяются:

- на кладочные (в том числе для монтажных работ);
- штукатурные;
- облицовочные;
- смеси самонивелирующиеся для стяжек;
- декоративно-отделочные.

Основными компонентами сухих строительных смесей являются минеральные вяжущие материалы, наполнители, заполнители, функциональные добавки.

В качестве минеральных вяжущих материалов стандартом рекомендуется применять портландцемент и шлакопортландцемент по ГОСТ 10178, цементы для строительных растворов по ГОСТ 25328, портландцементы белые по ГОСТ 965, гипсовые вяжущие по ГОСТ 125, известь строительную по ГОСТ 9179, а также смешанные вяжущие по нормативным документам на конкретный вид вяжущего. При этом, вид вяжущих для приготовления сухих строительных смесей выбирают в зависимости от назначения смесей, вида конструкций и условий их эксплуатации.

В качестве тонкодисперсных наполнителей для улучшения удобоукладываемости растворов смесей, повышения плотности раствора рекомендуется применять муку из известняка (доломита) по ГОСТ 14050, мрамора по действующим нормативным документам, мела по ГОСТ 12085, талька по ГОСТ 19729, кварца по ГОСТ 9077, золы-уноса по ГОСТ 25818, молотый доменный шлак по ГОСТ 3476 и др.

В качестве заполнителя следует применять песок для строительных работ по ГОСТ 8736, песок декоративный из природного камня по ГОСТ 22856, песок из пористых горных пород по ГОСТ 22263, пористый песок по ГОСТ 25820, золу-уноса по ГОСТ 25818. При этом используется фракционированный песок с модулем крупности  $M_k=1-2$ .

Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств растворов смесей на минеральных вяжущих в состав ССС следует вводить различные химические добавки (пластифицирующие, воздухововлекающие, ускоряющие и замедляющие схватывание и твердение и др.) и комплексы на их основе. При этом химические добавки должны соответствовать требованиям ГОСТ 24211, а выбор их производится в зависимости от требуемых проектных характеристик сухой смеси и раствора. К настоящему времени во многих промышленно развитых странах доля используемых в строительстве растворов, приготовленных с использованием модифицирующих добавок, достигла 90-95 %.

Для приготовления сухих штукатурных смесей в качестве вяжущего, в основном, применяют гипс [3]. В качестве заполнителей в гипсовых смесях используют кварцевый песок, а также известняковую муку, доломитовую муку, мел, золу. В составах легких штукатурок используется перлит. Заполнитель в сухие смеси вводят не только для удешевления продукта, но и для предотвращения растрескивания в процессе эксплуатации. Кроме того, улучшается технологичность при нанесении.

Гидратная известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вводится в состав гипсовых смесей для улучшения пластических свойств, снижения усадочных деформаций и замедления схватывания.

Функциональные добавки (водоудерживающие, реологические, ускоряющие и замедляющие схватывание, воздухововлекающие и др.) осуществляют замедление схватывания гипсовой смеси, увеличивают водоудержание, подвижность, пластичность, прочность сцепления, создают особую поровую структуру, снижают риск трещинообразования.

Водоудерживающие добавки вводятся в гипсовые смеси с целью увеличения водоудержания, прилипаемости к основе, улучшения перемешивания, придания растворной смеси необходимой вязкости и пластичности. Для этих целей используются различные эфиры целлюлозы.

Кроме водоудерживающей добавки, в некоторые составы гипсовых смесей вводятся реологические добавки, так называемые загустители, которые улучшают консистенцию растворной смеси, ее удобообрабатываемость и снижают липкость к инструменту. В этом качестве используют эфиры крахмала.

Редиспергируемые полимерные порошки вводятся в состав гипсовых смесей для увеличения прочности сцепления с подложкой, прочности на изгиб, водостойкости и улучшения технологичности приготовления и нанесения растворной смеси.

Замедлители схватывания являются важными функциональными добавками, обеспечивающими увеличение живучести растворной гипсовой смеси, так как известно, что гипсовые вяжущие быстро схватываются.

Порообразователи или воздухововлекающие агенты используются в штукатурных смесях для создания особой поровой структуры затвердевшего материала. Они представляют собой поверхностно-активные вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение воды, и тем самым улучшают обволакиваемость самых мелких частиц растворной смеси. При этом образуются микропоры, равномерно распределенные по всему объему. Они минимизируют образование трещин, улучшают морозостойкость, технологичность.

Диспергаторы (пластификаторы) представляют собой добавки, которые абсорбируются на поверхности частиц растворной смеси, уменьшая образование комков при ее изготовлении.

Целлюлозные волокна вводят в состав гипсовых смесей для снижения трещинообразования и усадочных деформаций.

Из литературных источников известна строительная композиция [4], пригодная для применения в сухих строительных смесях, в том числе штукатурных, которая включает гипсосодержащее минеральное вяжущее, сополимер метакриловой кислоты и водорастворимую соль. При этом в качестве сополимера метакриловой кислоты она содержит нейтрализованный сополимер метакриловой кислоты и акрилонитрила или сополимер метакриловой кислоты и акрилонитрила, а в качестве водорастворимой соли - соль двух- или трехвалентного металла или смесь этих солей при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Гипсосодержащее минеральное вяжущее	100
Указанный сополимер	0,4-4,0

Указанная водорастворимая соль (в расчете на сухое вещество)	0,5-6,0
Вода	50-77

В качестве гипсосодержащего минерального вяжущего в указанной композиции предлагают использовать гипс, фосфогипс, гипсоцементнопуццолановое вяжущее. Недостаток известного решения состоит в использовании дорогостоящих компонентов, кроме того, указанный состав смеси характеризуется невысокими показателями адгезионной способности затвердевшего раствора.

Татаринов А.Н. предлагает состав сухой штукатурной смеси [5], включающей гипс, известь, замедлитель, эфиоцеллюлозу, воздухововлекающую добавку, а также дополнительно перлит, известняковую муку, триполифосфат натрия технический, редисперсный латексный порошок и эфир крахмала при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Гипс	90-92
Известь	1,2-1,5
Замедлитель	0,035-0,045
Эфиоцеллюлоза	0,13-0,16
Воздухововлекающая добавка	0,008-0,015
Перлит	2,5-3,1
Известняковая мука	4,0-5,0
Триполифосфат натрия технический	0,04-0,045
Редисперсный латексный порошок	0,018-0,03
Эфир крахмала	0,09-0,1

Недостаток данной сухой штукатурной смеси – сложный состав, применение большого количества дорогостоящих добавок.

По данным фирмы Clariant (Германия) известен следующий состав гипсовой машинной штукатурки (в весовых частях) [6]:

Смесь минеральных компонентов	
Полугидратный гипс	35-45
Сильнообожженный гипс (ангидрит II)	
Гидроокись кальция	50-60
Известняковый песок 0-1 мм	1-3
Перлит 0-1 мм	10-20
Добавки	0-1
Tylose MN 15002 P6 или MN 60005 P6	0,18-0,23
Hostapur OSB	0,005-0,02
Tylovis SE 7	0,01-0,03
Винная кислота (тонкоизмельченная с добавками против слеживания)	0,05-0,07
Добавки для дальнейшей оптимизации	
Genapol PF 80 Pulver	0,01-0,02

Данная композиция характеризуется также большим количеством дефицитных и дорогостоящих компонентов.

В настоящей работе была поставлена задача разработать состав сухой штукатурной смеси для производства отделочных работ, характеризующейся сниженной стоимостью при сохранении высоких показателей эксплуатационных свойств.

В работе в качестве минерального вяжущего вещества применялось ангидритовое вяжущее, полученное на основе техногенного ангидрита – шлама плавикового производства. При этом шлам плавикового производства – фторангидрит, представляет собой твер-

дый нейтрализованный сульфаткальциевый отход плавикового производства, образующийся в Восточном Казахстане на АО «УМЗ». Согласно санитарно-эпидемиологическому исследованию он относится к 4 классу опасности (малоопасный) и пригоден для применения в строительстве без ограничений [7].

Применяемое ангидритовое вяжущее имеет характеристики, представленные в табл. 1.

Таблица 1

*Характеристика ангидритового вяжущего*

Химический состав				Физические свойства			
содержание основных оксидов, мас.%				истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	марка по прочности
CaO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	п.п.п.				
32,1	45,3	0,1	0,2	2,5	850	550	M100

В качестве заполнителя применяли природный песок Зайсанского месторождения, фракционированного состава. Зерновой состав песка представлен в таблице 2.

Таблица 2

*Зерновой состав песка*

Остатки на ситах	Размеры отверстий сит, мм			Mк
	0,315	0,16	<0,16	
Полные, %	50	90	100	1,4

Следует отметить, что смесь, включающая ангидритовое вяжущее на основе техногенного ангидрита и песок, характеризуется недостаточной водоудерживающей способностью.

Свойство «водоудержания» особенно важно для ССС, поскольку основная область их применения – это тонкослойные технологии, при которых скорость потери воды максимальна. Быстрое схватывание поверхностного слоя может привести к появлению усадочных деформаций и характерных усадочных трещин в слое, которые требуют ремонта. При быстром высыхании тонкого слоя может образоваться «неправильная» крупнозернистая структура, не залечивающаяся при последующих процессах твердения вяжущего. Кроме того, поскольку твердение вяжущих веществ основано на химическом связывании воды, ее может не хватить для необходимой степени гидратации компонентов системы, и требуемые технические характеристики не будут достигнуты. Быстрое поглощение воды основанием в процессе нанесения растворной смеси приведет к резкому снижению ее пластичности, затруднит разравнивание по поверхности и т.д. [8].

На основании проведенного анализа предлагаемых добавок, обладающих водоудерживающим эффектом, в качестве оптимальной добавки была выбрана метилгидроксиэтилцеллюлоза – Тилоза МН 60010 Р<sub>4</sub> фирмы Clariant (Германия).

Приготовление сухой штукатурной смеси заключалось в следующем. В сухом виде смешивают компоненты смеси: эфирцеллюлозу, ангидритовое вяжущее и песок.

Соотношение вяжущее:заполнитель принимали от 1:2 до 1:3. Гомогенизировали до однородного состояния. Вводили воду затворения для получения растворной смеси с

осадкой конуса СтройЦНИЛа 10 см, тщательно перемешивали.

Из смеси формовали стандартные образцы-кубы со стороной 70,7 мм. Полученные образцы выдерживали в нормальных условиях при  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$  в течение 28 дней, после чего подвергали испытаниям на сжатие.

Характеристика полученной сухой штукатурной смеси представлена в табл. 3, из данной которой видно, что применение добавки тилозы повысило водоудерживающую способность до требуемой нормативной (для штукатурных смесей не менее 95 %). Это объясняется тем, что при растворении в жидкой фазе твердеющей системы полимерной молекулы эфира целлюлозы вязкость водной фазы значительно возрастает, молекулы растворенной целлюлозы образуют аквакомплексы, прочно удерживающие воду.

Таблица 3

*Параметры сухой штукатурной смеси*

Состав смесей, мас. %	
Ангидритовое вяжущее	24,95-33,27
Песок	66,55-74,83
Эфиоцеллюлоза	0,18-0,22
Показатели свойств	
Удобоукладываемость	состав пластичен
Предел прочности при сжатии, МПа	5,1-7,4
Марка по прочности	M50
Адгезионная прочность при мех. отрыве, МПа	0,4
Водоудерживающая способность, %	95-97

Оптимальное соотношение вяжущее: наполнитель в смеси составляет 1:2,5. Уменьшение расхода наполнителя от оптимального приводит к перерасходу вяжущего, увеличение – некоторое уменьшение физико-технических свойств.

Разработанная сухая штукатурная смесь характеризуется значительным снижением стоимости за счет уменьшения количества дорогостоящих компонентов смеси и использования отходов производства при сохранении высокого уровня эксплуатационных свойств.

Список литературы

1. Гонтарь Ю.В. Гипсовые и гипсоангидритовые растворные смеси для отделочных работ / Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова, А.К. Гайнутдинов // Строительные материалы. - 2006. - № 7. - С.6-7.
2. СТ РК 1168-2006. Смеси сухие строительные. Общие технические условия.
3. Богоявленская Г.А. Гипсовые вяжущие для сухих смесей.
4. Патент RU №2107671 C04B 28/14 Строительная композиция / Карцев Ю.П., Миротворцев И.И.; Заявл. 08.07.1993; Оpubл. 27.03.1998.
5. Патент RU №2237035 C04B 28/14 Сухая штукатурная смесь / Татаринев А.Н.; Заявл. 06.03.2003; Оpubл. 27.09.2004.
6. Материалы сайта [www.clariant.ru](http://www.clariant.ru).
7. Протокол исследования проб изделий из полимерных и других материалов Республиканской санитарно-эпидемиологической станции №690 от 29.12.2008 г.
8. Корнеев В.И. О механизмах действия функциональных добавок при гидратации и твердении сухих строительных смесей.

Получено 25.08.10