

ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ

© Новосад П. В., Саницький М. А., Позняк О. Р., 2018

Проаналізовано літературні джерела щодо методів підвищення водостійкості гіпсових в'яжучих. Показано, що вони підвищують водостійкість гіпсових виробів завдяки зниженню розчинності гіпсу; зменшенню водоцементного відношення; просочуванню або обмазуванню виробів речовинами, що перешкоджають проникненню води. Мінеральні добавки цілеспрямовано використовують для модифікування складів на основі гіпсу для підвищення міцності, водостійкості, довговічності, хімічної стійкості отриманих матеріалів і виробів. Важливим технологічним методом, який збільшує швидкість проходження реакцій, є активація в'яжучого з підвищенням його питомої поверхні. У роботі подано результати дослідження впливу хімічних та мінеральних добавок на властивості гіпсового в'яжучого, зокрема на його водостійкість. Встановлено вплив золи виносення та портландцементу на властивості гіпсу. Показано, що найбільшого підвищення міцності та водостійкості гіпсового каменю досягають завдяки механоактивації золи виносення та портландцементу в складі гіпсоцементнопоцоланового в'яжучого. Приріст міцності ГЦПВ на основі активованих золи виносення та портландцементу становить 32 %, а коефіцієнта розм'якшення – 89 %.

Ключові слова: гіпсове в'яжуче, добавки, водопотреба, водостійкість, механоактивація.

P. Novosad, M. Sanytsky, O. Poznyak
Lviv Polytechnic National University,
Department of building production

INCREASING WATER RESISTANCE OF GYPSUM BINDERS

© Novosad P., Sanytsky M., Poznyak O., 2018

One of the possible ways of restoring and further effective development of the construction industry with small investments is to expand the production and use of low-energy nonclinker binders. The use of gypsum and gypsum-cement-pozzolanic binder, obtained with the use of various waste and related products from other sectors of the national economy is perspective in this direction. It provides an increase of binders' required properties and improves their technical and economic indicators, solving to a certain extent the problems of ecology. In addition, the processes of gypsum hydration and dehydration, its widespread natural distribution, make it a sustainable resource, which can be recycled many times. This is a key element in the sustainable development. An analysis of literary sources concerning methods of water resistance increase of gypsum binders is represented in this article. It is shown that water resistance increase of gypsum products is achieved by reducing the solubility of gypsum; reduction of water-gypsum ratio; impregnation of products with substances that prevent penetration of water. Mineral additives, including industrial waste, are purposefully used for the purpose of modifying gypsum based compositions to increase strength, water resistance, durability, and chemical resistance of obtained materials and products. An important technological method, which provides an increase in the rate of reaction, is the activation of the binder with an increase in its specific surface. The paper presents the results of the study of admixtures and additions influence on the properties of gypsum binder, in particular on its water resistance. The influence of fly ash and Portland cement on the properties of gypsum has been established. It is shown that the greatest increase in strength

and water resistance of gypsum is achieved due to mechanical activation of fly ash and Portland cement in the composition of gypsum-cement-pozzolan binder. The strength increase of gypsum-cement-pozzolan binder on the basis of activated fly ash and Portland cement is 32 %, and the softening factor is 89 %.

Key words: gypsum binder, additives, water demand, water resistance, mechanical activation.

Вступ. Необхідність розроблення і реалізації ефективного виробництва задовольняє сучасні вимоги ресурсо- та енергозбереження в будівництві та енергетичної ефективності будівельного виробництва. Одним з таких матеріалів, які відповідають вимогам економії ресурсів і енергії під час їх виробництва, теплозахисту і екологічної безпеки, є гіпсові в'язучі та вироби на їхній основі як найефективніші з погляду енергоємності виробництва та негативного впливу на навколишнє середовище. Гіпс є природним мінералом – дигідратом сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Під час випалу дигідрату сульфату кальцію виділяється кристалізаційна вода. Залежно від температури випалу одержують напівводний ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) або безводний (CaSO_4) сульфат кальцію. У разі змішування з водою випалений гіпс переходить у дигідрат сульфату кальцію – затверділий гіпсовий камінь. Крім природного походження гіпсу, цей матеріал також одержують як побічний продукт у промислових процесах. Процес гідратації та дегідратації, його природне поширення роблять гіпс стійким ресурсом, який може бути переробленим безліч разів, що є важливим елементом у стратегії збалансованого розвитку.

Постановка проблеми. Важливою задачею стратегії державної політики в промисловості будівельних матеріалів є забезпечення будівництва ефективними конкурентоспроможними матеріалами різних функціонального призначення, якості, експлуатаційної стійкості, з переважним використанням для їхнього виготовлення місцевої і техногенної сировини, що дають змогу заощадити значні матеріальні й енергетичні ресурси. До таких перспективних видів матеріалів належать гіпсові матеріали. Гіпс є дешевою в'язучою речовиною, тому його використовують у різних складах сухих будівельних сумішей, таких як гіпсові шпатлівки, оздоблювальні матеріали, гіпсокартонні листи та ангідритові стяжки. Як будівельний матеріал гіпс має такі переваги: популярність та доступність у більшості країн, добра технологічність; низька усадка і висока вогнестійкість. Крім того, енергетичні затрати на одержання гіпсу значно нижчі порівняно з цементом. Основним недоліком гіпсу, особливо порівняно з цементом, є його низька водостійкість, що обмежує його використання при опорядженні ванних кімнат, кухень, сходів, складських приміщень, підвалів та ін. [1, 2]. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на підвищення водостійкості гіпсового каменю.

Аналіз останніх джерел і публікацій. Затверділий гіпсовий камінь характеризується наявністю в його об'ємі 50–60 % пор, більшість з яких має розмір в інтервалі від 0,3 до 1,0 μm , тобто в порах гіпсової матриці сили капілярного всмоктування є активними. Високий вміст цих макропор, розчинність гіпсу в воді та відносно великі кристали гіпсу є факторами, які підвищують чутливість до дії води цього будівельного матеріалу. За дії води або високої вологості гіпсові будівельні матеріали можуть бути значно пошкоджені [2].

У роботі [3] показано, що змішуванням сульфаталюмінатного клінкеру та гіпсу одержують водостійку в'язучу речовину, на основі якої розроблено такі будівельні матеріали, як бетонні блоки, штукатурки, стяжки, які добре зарекомендували себе під час роботи в природних умовах. Способом отримання водостійкого гіпсового в'язучого, який можна використати в промисловості будівельних матеріалів, є змішування дигідрату високосортного гіпсу з додаванням і подальшим термічним обробленням суміші до перетворення дигідрату гіпсу на напівгідрат, мікрокремнезем і амфотерний гідроксид. Перед термічною обробкою суміш пресують за тиску, не нижчого за 100 МПа, за такого співвідношення компонентів в мас. %: гіпсу дигідрат 90,0–93,0, мікрокремнезем 1,0–2,0, амфотерний гідроксид 6,0–8,0 [4].

Одним з можливих шляхів відновлення і подальшого ефективного розвитку будівельної індустрії при невеликих капіталовкладеннях є розширення виробництва і застосування малоенергоємних безклінкерних в'язучих речовин, насамперед – гіпсових, або більш універсальних – змішаних типу гіпсоцементнопуцоланових, а також застосуванням різних відходів і супутніх продуктів інших галузей народного господарства, здатних направлено модифікувати такі в'язучі речовини, надаючи їм нових необхідних властивостей та покращуючи техніко-економічні показники і вирішуючи певною мірою проблеми екології. Дослідники [5] показали, що суміш механічно активованого напівгідрату фосфогіпсу, цементу і пуцоланової добавки (опока або мікрокремнезем) характеризуються високими міцністю та водостійкістю і низькою пористістю. Через 28 діб тверднення в вологому середовищі міцність зразків з вмістом цементу 20 % і 10 % становила 32–35 МПа і 25–29 МПа, водопоглинання 5,9–7,4 % і 9,0–10,4 %, коефіцієнт розм'якшення 0,94–0,97 і 0,91–0,94 відповідно.

Автор [6] вивчав вплив співвідношення гіпс: портландцемент і гіпс: портландцемент: природні пуцолани на фізичні і механічні властивості та довговічність гіпсоцементнопуцоланових сумішей. Результати показують, що терміни тужавіння таких сумішей зменшуються зі збільшенням вмісту гіпсу в суміші від 8 до 11 хв. Додавання суперпластифікатора збільшує час тужавіння приблизно від 11 до 35 хв. Це збільшення значною мірою залежить від дозування суперпластифікатора. Пористість змішаних гіпсових в'язучих становить від 12 % до 37 %. Їх водостійкість зменшується з підвищенням вмісту гіпсу в суміші. Однак міцність гіпсоцементнопуцоланового в'язучого, зменшується, як правило, менше, ніж гіпсової в'язучої речовини.

Вироби на основі гіпсових в'язучих речовин займають особливе місце серед будівельних матеріалів завдяки їхній високій комфортності й екологічності. Ці властивості зумовлені як хімічним складом, так і характером порової структури гіпсових матеріалів, внаслідок чого вони можуть працювати як постійний “кондиціонер”, здатний регулювати відносну вологість повітря всередині приміщень і створювати сприятливий мікроклімат. Гіпсові вироби характеризуються високими тепло- та звукоізоляційними властивостями, є неспалимыми, корозійно- та біостійкими.

Метою роботи є розроблення та дослідження властивостей модифікованих гіпсових в'язучих з підвищеною водостійкістю завдяки використанню хімічних добавок пластифікуючої групи та активних мінеральних добавок.

Методи досліджень і матеріали. Під час експериментальних досліджень використовували низьковипалюваний гіпс β -модифікації нормальнотужавіючий середнього помелу Г-5 Н-II ДСТУ Б В.2.7-82:2010 ПАТ “Івано-Франківськцемент”, хімічний склад гіпсу, мас. %: CaO – 32,5; SO₃ – 46,6; H₂O – 20,9. Для одержання ГЦПВ використовували 80 мас. % гіпсу Г-5 Н-II ПАТ “Івано-Франківськцемент”; 10 мас. % золи винесення Бурштинської ТЕС з такими властивостями: істинна густина – 2,21 г/см³, насипна густина – 870 кг/м³, залишок на ситі № 008 – 8,7 мас. %, хімічний склад, мас. %: SiO₂ – 54; Al₂O₃ – 23,75; Fe₂O₃ + FeO – 13,8; MgO – 1,91; CaO – 4,98; SO₃ – 0,53; K₂O + Na₂O – 0,25; 10 мас. % портландцементу ПЦ I – 500 ПАТ “Івано-Франківськцемент” з такими показниками: питома поверхня S_{пит} – 345 м²/кг, залишок на ситі № 008 – 1,1 %, початок тужавіння – 3 год 20 хв, кінець тужавіння – 6 год 10 хв. Для модифікування гіпсового в'язучого використовували хімічні добавки DYNAMON, Technoson, SikaPlast 520, які характеризовано в табл. 1. Визначали властивості модифікованих гіпсових в'язучих відповідно до чинних стандартів.

Результати досліджень. Як відомо [7], міцність гіпсових виробів різко знижується із зволоженням через високу розчинність дигідрату. Основними шляхами підвищення водостійкості гіпсових виробів є зменшення розчинності гіпсу введенням добавок; ущільнення гіпсових виливок; просочування або обмазування виробів речовинами, що перешкоджають проникненню води. Із збільшенням щільності гіпсових виробів істотно підвищується їхня водостійкість. Для підвищення фізико-механічних властивостей гіпсового в'язучого необхідні максимально щільна упаковка твердої фази і однорідність одержуваної матриці затверділого конгломерату за обов'язкового

збереження однорідності вихідної суміші в'язучого, чого досягають завдяки зменшенню водогіпсового відношення. Зниження водогіпсового відношення збільшує кількість контактів, зменшує кількість неоднорідностей (дефектів) формованої структури і зміцнює всю матрицю тверднучої системи. Досліджено вплив хімічних добавок DYNAMON, Technoson, SikaPlast 520 на зміну водогіпсового відношення та властивості гіпсового в'язучого (табл. 2). Так, із використанням 1,5 мас.% добавок SikaPlast-520 та DYNAMON Sp1 можна знизити водопотребу гіпсу від 60 до 52 % ($\Delta ВП=15\%$) із збереженням стандартної консистенції гіпсового тіста, з використанням добавки Technoson W_p знижують водопотребу гіпсу до 57 %. Введення хімічних добавок впливає на терміни тужавіння гіпсу.

Таблиця 1

Характеристика хімічних добавок

Назва добавки	Властивості добавок					
	Колір	Густина, г/см ³	Вміст сухої речовини, %	pH	Вміст луку (Na ₂ O _{екв})	Розчинний у воді хлорид (Cl), %
DYNAMON	коричневий	1,17	35	5,1	≤8,0	-
Technoson	коричневий	1,22	33	6,0	≤8,0	-
SikaPlast 520	прозорий	1,19	40,0	4,5	≤0,2 %	≤0,1 %

Таблиця 2

Вплив хімічних добавок на властивості гіпсового в'язучого

Добавка	Вміст добавки, мас.%	Водопотреба (ВП), %	РК, мм	Границя міцності при стиску, МПа	Коефіцієнт розм'якшення
б/д	-	60	183	5,9	0,38
SikaPlast-520	0,5	57	176	5,9	0,43
SikaPlast-520	1,0	53	182	6,7	0,49
SikaPlast-520	1,5	52	182	5,8	0,44
DYNAMON Sp1	1,0	53	185	6,5	0,49
DYNAMON Sp1	1,5	52	176	6,6	0,51
Technoson W_p	0,4	57	178	5,5	0,41
Technoson W_p	0,8	57	180	5,8	0,42

Залежність термінів тужавіння гіпсового тіста від вмісту добавки SikaPlast-520 наведено на рис. 1. Так, введення 0,5 мас.% добавки практично не впливає на тужавіння гіпсового в'язучого. Збільшення витрати добавки до 1,5 мас.% призводить до зростання початку тужавіння від 16 до 45 хв, а кінця тужавіння – від 21 до 55 хв. Добавки DYNAMON Sp1 та Technoson W_p прискорюють терміни тужавіння гіпсового тіста. Так, використання добавки DYNAMON Sp1 у кількості 1 та 1,5 мас.% та добавки Technoson W_p у кількості 0,4 мас.% призводить до скорочення початку тужавіння до 13 хв, а кінця – до 18 хв.

Дослідженнями встановлено, що введення 0,5 мас.% добавки Sika Plast 520 практично не впливає на міцність гіпсового каменю, збільшення витрати добавки до 1 мас.% забезпечує зростання міцності гіпсового каменю з 5,9 до 6,7 МПа ($\Delta R=12\%$). При цьому спостерігається підвищення коефіцієнта розм'якшення гіпсового каменю від 0,38 до 0,49 ($\Delta K_p=29\%$). Зростання витрати добавки до 1,5 мас.% спричиняє спад міцності до 5,8 МПа та зменшення коефіцієнта розм'якшення. Використання 1–1,5 мас.% добавки DYNAMON Sp1 забезпечує зростання міцності гіпсового каменю до 6,5–6,6 МПа ($\Delta R=10\text{--}12\%$) відповідно. Коефіцієнт розм'якшення гіпсового каменю при цьому зростає до 0,49–0,51. Добавка Technoson W_p спричиняє незначний спад міцності гіпсового каменю ($\Delta R=3\text{--}7\%$), при цьому коефіцієнт розм'якшення зростає на 8–10%. Отже, найвищою міцністю та водостійкістю характеризується гіпсовий камінь, одержаний з використанням 1,5 мас.% добавки DYNAMON Sp1.

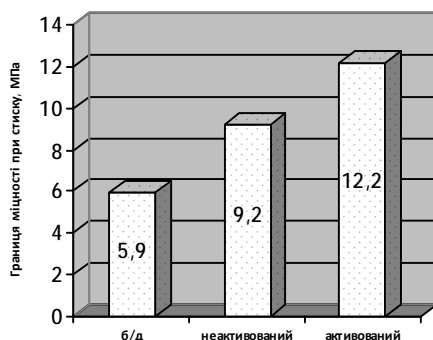
Активні мінеральні добавки цілеспрямовано використовують з метою модифікування складів на основі гіпсу для підвищення міцності, довговічності, хімічної стійкості отриманих матеріалів і конструкцій. Сьогодні як ефективну пуцоланову добавку все більше використовують золу виносення ТЕС [5]. Різновидом в'язучих при виробництві гіпсобетонів є гіпсоцементнопуцоланові в'язучі композиції, застосування яких забезпечує поряд із підвищенням міцності зменшення питомої витрати в'язучих, інтенсифікування технологічного процесу виробництва виробів [6]. Резерви підвищення ефективності використання в'язучого та збільшення міцності композиційного матеріалу полягають у зменшенні міжзернової та капілярної пористості композиту, зниженні товщини прошарку каменю в'язучого між зернами наповнювача та поглибленні процесів гідратації. Для пришвидшення реакцій необхідно зменшувати розміри частинок до мінімально можливих. Тому одним з технологічних методів, якому сьогодні приділяють значну увагу, є активація в'язучого з підвищенням його питомої поверхні. Метою механоактивації є збільшення хімічноактивної поверхні матеріалу. Тонке подрібнення дає змогу вивільнити частину внутрішньої енергії речовини, яка потім реалізується в фізичних і хімічних перетвореннях.

Досліджено вплив додавання золи виносення та портландцементу до гіпсу з метою підвищення його міцності та водостійкості. Для підвищення міцності гіпсоцементнопуцоланового в'язучого досліджували вплив механоактивації золи виносення з портландцементом на міцність та водостійкість одержаного гіпсоцементнопуцоланового в'язучого (ГЦПВ). Механоактивацію золи виносення та портландцементу здійснювали у лабораторному вібротоліні МВ-25. Водов'язуче відношення при виготовленні ГЦПВ становило 0,59. Результати досліджень впливу золи виносення та портландцементу на міцність і водостійкість гіпсового каменю наведено на рис. 2.

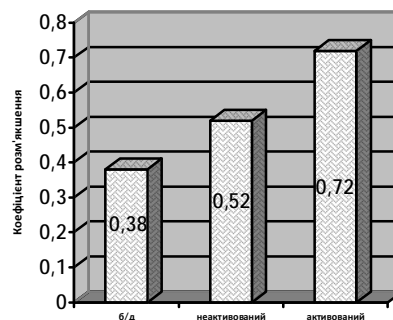
Так, міцність ГЦПВ на основі неактивованих золи виносення та портландцементу становить 9,2 МПа, а на основі активованих – 12,2 МПа, тоді як міцність каменю на основі гіпсу становить 5,9 МПа. Коефіцієнт розм'якшення каменю на основі ГЦПВ з активованими золою виносення та портландцементом 0,72, тоді як на основі гіпсу – 0,38 ($\Delta K_p=89\%$).



Рис. 1. Вплив добавки Sika Plast 520 на терміни тужавіння гіпсового тіста



а



б

Рис. 2. Міцність (а) та водостійкість (б) гіпсоцементнопуцоланового в'язучого

Висновок. Ефективним шляхом підвищення водостійкості гіпсу є одержання гіпсоцементнопуцоланового в'язучого на основі механоактивованих золи виносення та портландцементу. Матеріали та деталі оздоблення інтер'єрів та фасадів на основі гіпсу перегородки основи підлог і підвісні стелі сприяють зниженню маси будівель і вартості будівництва, а також

підвищенню екологічності та комфорту. За рахунок підвищеної вогнестійкості сфера використання гіпсу також поширюється на повітряні коридори, ліфтові шахти, сміттєпроводи та місця перебування великої кількості людей: лікарні, школи.

1. Ambroise J., Angulski da Luz C., Péra J. *Design of water-resistant gypsum binders* [Електронний ресурс] / Режим доступу до статті: <https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/ACON/1-ACON-06-Pera.pdf>. 2. Aberle T., Emmenegger P., Vallée F., Herschke L. *New Approaches to Increase Water Resistance of Gypsum Based Building Materials / Drymix Mortar Yearbook, 2010* – P. 44–53. 3. Singh M., Garg M. *Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder / Cement and Concrete Research. – Volume 26, Issue 3, March 1996. – P. 449–456.* 4. *Method of preparing water-resistant gypsum binder* [Електронний ресурс] / Режим доступу до статті: <http://russianpatents.com/patent/241/2415093.html>. 5. Gaidučis S., Žvironaitė J., Mačiulaitis R., Jakovlev G. *Resistance of Phosphogypsum Cement Pozzolan Compositions against the Influence of Water / MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA). Vol. 17. – No. 3. – 2011. – P. 308–313.* 6. Çolak A. *Physical, mechanical, and durability properties of gypsum Portland cement natural pozzolan blends / Canadian Journal of Civil Engineering, 2001. – No. 28(3). – 375–382.* 7. Sanytsky M., Pozniak O., Soltysik R. *Peculiarities of modified calcium sulphate binders hydration / 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 märz 2011.: Tagungsbericht. – Bauhaus – Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2011. – P. 135–142.*

References

1. Ambroise J., Angulski da Luz C., Péra J. *Design of water-resistant gypsum binders / https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/ACON/1-ACON-06-Pera.pdf* 2. Aberle T., Emmenegger P., Vallée F., Herschke L. (2010), *New Approaches to Increase Water Resistance of Gypsum Based Building Materials, Drymix Mortar Yearbook*, pp. 44–53. 3. Singh M., Garg M. (1996), *Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder, Cement and Concrete Research, Volume 26, Issue 3*, pp. 449–456. 4. *Method of preparing water-resistant gypsum binder / http://russianpatents.com/patent/241/2415093.html*. 5. Gaidučis S., Žvironaitė J., Mačiulaitis R., Jakovlev G. (2011) *Resistance of Phosphogypsum Cement Pozzolan Compositions against the Influence of Water, MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA), Vol. 17, No. 3*, pp. 308–313. 6. Çolak A. (2001) *Physical, mechanical, and durability properties of gypsum Portland cement natural pozzolan blends, Canadian Journal of Civil Engineering, No. 28(3)*, pp. 375–382. 7. Sanytsky M., Pozniak O., Soltysik R. (2011) *Peculiarities of modified calcium sulphate binders hydration, 1 Weimarer Gipstagung*, pp. 135–142.