

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРОМИСЛОВОГО ТА ЦИВІЛЬНОГО БУДІВНИЦТВА
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота

другий (магістерський)

(рівень вищої освіти)

на тему «Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуваням
їхнього складу»

Виконав: студент 2 курсу, групи БУД 18-1мд
спеціальності 192 «Будівництво та цивільна
інженерія»

(код і назва спеціальності)

освітньої програми «Промислове та цивільне
будівництво»

(код і назва освітньої програми)

Горстка А.О.

(ініціали та прізвище)

Керівник проф., к.т.н. Бичевий П.П.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц. к.т.н. Юхименко А.І.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ**

Кафедра Промислового та цивільного будівництва
 Рівень вищої освіти другий (магістерський)
(другий (магістерський) рівень)
 Спеціальність 192 «Будівництво та цивільна інженерія»
(шифр і назва)
 Освітня програма «Промислове і цивільне будівництво»
(шифр і назва)
 Спеціалізація -
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

завідувач кафедри промислового та
цивільного будівництва
проф. І.А. Арутюнян
 « » 20 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ / ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Горстка Арсеній Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної роботи (проекту) «Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу»

керівник роботи Бичевий Петро Павлович,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
 затвержені наказом ЗНУ від «25» 05 2020 року № 598-с

2. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи грудень 2020 р.

3. Вихідні дані до кваліфікаційної роботи Актуальність обраного напрямку досліджень, значимість у сучасному житті, можливості розвинення проблематики, перспективи впровадження майбутніх досягнень, мета роботи, завдання до виконання обраних досліджень, об'єкт досліджень, предмет досліджень, передбачувані методи виконання досліджень

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням. Сучасний стан питання. Методи модифікації гіпсових в'язучих систем. Аналіз модифікованих композиційних багатофазних гіпсових в'язучих. Охорона праці та техногенна безпека

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням об'єктів язкових креслень)
 Від восьми графічних аркушів із результатами аналітичних обґрунтованих
 наукового напряму досліджень, результатами експериментальних
 досліджень, доказами оптимальності запропонованих
 результатами чисельних розрахунків із застосуванням методів
 інформаційних методів досліджень.

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи магістра

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	Бичевий П.П., проф. каф. ПЦБ	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>
Розділ 2	Бичевий П.П., проф. каф. ПЦБ	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>
Розділ 3	Бичевий П.П., проф. каф. ПЦБ	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>
Розділ 4	Бичевий П.П., проф. каф. ПЦБ	<i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i>

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Розділ 1. Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням. Сучасний стан питання.	1 жовтня	<i>[Signature]</i>
2	Розділ 2. Методи модифікації гіпсових в'язучих систем	1 листопада	<i>[Signature]</i>
3	Розділ 3. Аналіз модифікованих композиційних багатофазних гіпсових в'язучих	1 грудня	<i>[Signature]</i>
4	Розділ 4. Охорона праці та техногенна безпека	1 грудня	<i>[Signature]</i>

Студент *[Signature]* (підпис) _____ Горстка А.О. (прізвище та ініціали)

Керівник роботи (проекту) *[Signature]* (підпис) _____ Бичевий П.П. (прізвище та ініціали)

Нормоконтроль пройдено
 Нормоконтролер *[Signature]* (підпис) _____ Данкевич Н.О. (ініціали та прізвище)

АНОТАЦІЯ

Горстка А.О. Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу.

Кваліфікаційна випускна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 192 - Будівництво та цивільна інженерія, науковий керівник П.П. Бичевий. Інженерний навчально-науковий інститут, кафедра промислового та цивільного будівництва, 2020.

Виконаний аналіз існуючих способів модифікування спрямованих на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками. Найбільш ефективними і широко поширеними модифікаторами для гіпсових в'язучих систем є суперпластифікатори різних типів, виготовлені на основі високомолекулярних поверхнево-активних речовин (ПАР). Ці добавки дають змогу керувати реологічними властивостями гіпсового тіста і забезпечувати задані властивості затверділого матеріалу, підвищувати його міцність, знижувати витрату в'язучого при замішуванні із наповнювачами.

Ключові слова: ГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ, МОДИФІКУВАННЯ, СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРИ, МОДИФІКАТОРИ ДЛЯ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ, МОДИФІКУВАННЯ ХІМІЧНИМИ ТА МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ.

Список публікацій магістранта:

1. Бичевий П.П., Горстка А.О. Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу – тези доповіді на XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів 24-27 листопада 2020р. Запоріжжя: ІННІ ЗНУ в 2020 р. С.174.

ABSTRACT

A. Gorstka. The Enhancement of Gypsum Binders Properties by Modifying their Composition.

Qualifying final work for obtaining a master's degree in higher education by specialty 192 - Construction and civil engineering, scientific supervisor P. Bichevii. Engineering Educational and Scientific Institute, Department of Industrial and Civil Construction, in 2020.

An analysis of existing methods of modification aimed at improving the performance of gypsum binders by adjusting the structure by modification with chemical and mineral additives. The most effective and widespread modifiers for gypsum binder systems are superplasticizers of various types, made on the basis of high molecular weight surfactants (surfactants). These additives make it possible to control the rheological properties of gypsum dough and provide the specified properties of the hardened material, increase its strength, reduce the consumption of binder when mixed with fillers.

Keywords: PLASTER BINDERS, MODIFICATIONS, SUPERPLASTIFICATORS, MODIFIERS FOR PLASTER BINDERS, MODIFICATIONS BY CHEMICALS AND TABLES.

List of undergraduate publications:

1. Bychev P., Gorstka A. The Enhancement of Gypsum Binders Properties by Modifying their Composition - abstracts of the report at the XXV scientific and technical conference of students, undergraduates, graduate students, young scientists and teachers on November 24-27, 2020. Zaporozhye: INNI ZNU in 2020 P.174.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ПІДВИЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ МОДИФІКУВАННЯМ. СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ	10
1.1 Основні властивості гіпсових в'яжучих.....	10
1.2 Технологія виробництва високоміцного гіпсового в'яжучого, його властивості та застосування	15
1.3 Методи модифікації гіпсових в'яжучих.....	19
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ	24
2.1 Методи одержання в'яжучих на основі фосфогіпсу.....	24
2.2 Вплив модифікаторів на властивості гіпсових в'яжучих.....	28
2.3 Засоби підвищення якості гіпсових в'яжучих.....	43
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ БАГАТОФАЗНИХ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ	50
3.1 Властивості модифікованих та композиційних гіпсових в'яжучих.....	50
3.2 Покращення фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей високовипалених гіпсових в'яжучих.....	59
3.3 Особливості процесів гідратації і структуроутворення гіпсового в'яжучого.....	64
3.4 Підвищення водостійкості гіпсових в'яжучих.....	66
РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.....	71
4.1 Техніка безпеки, охорона навколишнього середовища при виробництві гіпсових в'яжучих.....	71
4.2 Вимоги безпеки і охорони навколишнього середовища.....	72
4.3 Правила приймання.....	74
ВИСНОВКИ.....	77
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	78

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГВ- гіпсові в'язучі;

Г-2, Г-3, Г-4, Г-5, Г-6, Г-7- марки гіпсового в'язучого;

ГВФ - гіпсового в'язучого з фосфогіпсу;

ГВФ-3 - марка в'язучого;

КХД - комплексні хімічні добавки;

ЛСТ - лігносульфонату технічного;

ФГ- фосфогіпс;

С-3 - суперпластифікаторів на основі сульфонафталінформальдегідів;

ВСТУП

Актуальність теми. Одним із головних завдань підприємств будівельної індустрії є покращення споживчих якостей і функціональних властивостей продукції: міцності, тепло- і звукоізоляції, водонепроникності. Крім цього, особливо актуальним показником, який впливає на економіку, є питоме енергоспоживання. За таких умов виникає необхідність оцінки можливості ширшого застосування в будівельному комплексі України гіпсових в'язучих речовин.

Матеріали та вироби на основі гіпсу – сухі гіпсові суміші для виконання штукатурних або облицювальних робіт, самовирівнювальні стяжки під покриття підлоги, індустриальні гіпсокартонні листи, панелі гіпсокартонних перегородок, піноблоків, гіпсобетонних блоків, пазогребеневі декоративні плити, вентиляційні решітки елементи декору – відрізняються економічними та технологічними перевагами. Так, порівняно з цементом або вапном на виготовлення гіпсових в'язучих витрачається в 3 – 5 разів менше теплової енергії. Крім того, природний ангідрит і гіпс є екологічно чистими, нетоксичними матеріалами, в процесі виробництва яких не виділяється вуглекислий газ.

Сьогодні в нашій країні та в усьому світі все більше уваги звертають на екологічність виробництва і максимальну ефективність використання природних ресурсів, тому актуальним є підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу.

Гіпсові в'язучі речовини характеризуються низькою водостійкістю, недостатньою міцністю, особливо в умовах підвищеної вологості. Розширення сфери застосування таких в'язучих потребує поліпшення фізико-механічних характеристик гіпсу. Існують різні способи підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих, зокрема через використання мінеральних та хімічних добавок, які дозволяють оптимізувати формування структури гіпсового каменю та отримувати ефективні композити зі стабільною структурою.

Тому актуальними є дослідження, спрямовані на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками.

Мета і задачі роботи. Мета роботи є дослідження властивостей модифікованих гіпсових в'язучих, одержаних із використанням хімічних добавок.

Для досягнення поставленої мети в роботі передбачене рішення наступних задач:

- проаналізувати сучасний стан теоретичних і практичних основ одержання та застосування гіпсових в'язучих;
- визначити технологічні режими термічного оброблення при одержанні низько- та високовипалених гіпсових в'язучих;
- дослідити вплив механо-хімічної активації та модифікаторів на параметри гіпсових в'язучих;
- дослідити фізико-механічні властивості модифікованих композиційних багатофазних гіпсових в'язучих на основі, закономірності процесів їх гідратації та структуроутворення.

Об'єкт дослідження: процеси спрямовані на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками.

Предмет дослідження: гіпсові в'язучі, модифіковані комплексними хімічними додатками поліфункціональної дії.

Методи дослідження. Кваліфікаційна робота магістра виконана за допомогою сучасних комп'ютерних технологій. За наслідками роботи опубліковані тези доповіді на XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів ІННІ ЗНУ в 2020 р.

Наукова новизна одержаних результатів. Полягає в виявленні закономірностей, кількісних залежностей впливу технологічних факторів і поліфункціональних модифікаторів на перебіг процесів гідратації та структуроутворення модифікованих композиційних в'язучих.

Практичне значення одержаних результатів. Висновки і пропозиції, викладені у кваліфікаційній роботі, мають характер науково-методичних розробок та прикладних рекомендацій, які можуть бути використані у практичній діяльності. Рекомендовано до застосування ефективну технологію модифікованих композиційних багатофазних гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу із заданими будівельно-технічними властивостями.

Особистий внесок автора. Виконаний аналіз відомих у світовій практиці методів, які направлені на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками.

Відомості про апробацію результатів роботи. Апробація роботи – за результатами досліджень опубліковано тези доповіді на XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів ІННІ ЗНУ в 2020 р. С.174.

Відомості про публікації здобувача. Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу – тези доповіді на XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів 24-27 листопада 2020р. Запоріжжя: ІННІ ЗНУ в 2020 р. С.174.

Структура та обсяг магістерської роботи. Робота складається з вступу, чотирьох основних розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота викладена на 86 сторінках, 16 таблиць, 18 рисунків. Для написання даної роботи використано 94 літературних джерела.

РОЗДІЛ 1

ПІДВИЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ МОДИФІКУВАННЯМ. СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ

1.1 Основні властивості гіпсових в'язучих

Гіпсові в'язучі - це повітряні в'язучі, які одержують з гіпсового каменю, що складається переважно з мінералу гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гіпсові в'язучі поділяють на дві групи: низьковопалювальні.

Низьковопалювальні гіпсові в'язучі одержують шляхом розмелювання гіпсового каменю, а далі у вигляді порошку нагрівання у варильних котлах при температурі 110... 160°C. При цьому реакція дегідратації відбувається з поглинанням теплоти за формулою:



До низьковопалювальних гіпсових в'язучих речовин належить будівельний формувальний та високоміцний гіпс.

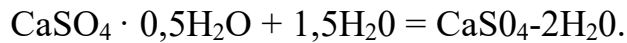
Будівельний гіпс (алебастр) на окремих заводах після випалювання повторно розмелюють. У затверділому стані гіпс має невисоку міцність (2... 16 МПа), яка зменшується із зволоженням. Застосовують будівельний гіпс для прискорювання тужавіння будівельних розчинів для виливання гіпсоплит тощо. При температурі 400°C і вище гіпс повністю втрачає воду і лишається спроможності тужавіти.

Формувальний гіпс відрізняється від будівельного гіпсу тоншим помелом. Застосовується такий гіпс для виготовлення форм і виливання архітектурних виробів та у керамічній і фар-форо-фаянсовій промисловості.

Високоміцний гіпс одержують термічною обробкою в автоклавах при тиску 0,15...0,3 МПа. Високоміцний гіпс випускають у невеликій кількості і застосовують в металургійній промисловості для виготовлення форм.

Високовопалювальні гіпсові в'язучі (естрихгіпси) отримують випалюванням гіпсового каменю при високій температурі (600...950°C), тому вони складаються переважно з ангідриту CaSO_4 , з якого утворюється CaO . На

відміну від будівельного високовипалювальний гіпс повільно тужавіє (початок тужавіння - не раніше як через 2 години), але водостійкість і міцність на стиск вищі (10...20 МПа), тому його використовують у розчинах для штукатурення і мурування та для виготовлення "штучного мармуру". Тверднення гіпсових в'яжучих відбувається за формулою:



Основні властивості гіпсових в'яжучих:

Тонкість помелу повинна бути така, щоб на ситі з вічками розміром 0,2 мм залишалось не більше як 23; 14 і 2% (залежно від ступеня помелу).

Водопотреба гіпсового в'яжучого є великою (18,6...70%).

Водопоглинання і низький коефіцієнт *розм'ягчування* є великим недоліком гіпсових в'яжучих. Тому гіпс застосовують у сухих приміщеннях.

За строками тужавіння в'яжучі бувають: швидкотверднучі - з початком тужавіння не раніше як 2хв, закінченням - не пізніше як 15 хв.; нормальнотверднучі з початком тужавіння не раніше, ніж 6 хв., закінченням - не пізніше, ніж 30 хв; повільнотверднучі з початком тужавіння не раніше як 30 хв, закінчення тужавіння не нормується.

Міцність характеризується маркою міцності, яку визначають так, як марку цементу. Марки гіпсового в'яжучого бувають: Г-2, Г-3, Г-4, Г-5, Г-6, Г-7, Г-10, Г-13, Г-16, Г-19, Г-22, Г-25. Для будівельних виробів рекомендується гіпс марки Г-2...Г-7. Тверднучи, гіпс розширюється в об'ємі до 1%, завдяки чому гіпсові в'яжучі застосовують для виливання архітектурних виробів (добре заповнюють форму і передають обрис).

Для сповільнення тужавіння гіпсу додають 2-3% тваринного клею, сульфатно-спиртову барду або 20% вапняного тіста або замішують гіпс гарячою водою. Останнім часом для виготовлення гіпсових виробів гіпс розмішують водним розчином синтетичних смол і одержують полімер-гіпс. Будівельний гіпс транспортують навалом або в паперових мішках. Зберігають гіпс у сухих приміщеннях. Але при зберіганні його навіть у сухих місцях через три місяці він втрачає активність до 30%.

Реакції гідратації гіпсових в'язучих з першого погляду відносяться до найбільш простих, однак до цього часу ще не має єдиної думки про те, як саме відбувається гідратація в'язучого. Ще менше вивчені процеси гідратації ангідритових в'язучих та естрих-гіпсу. Тому вивчення механізму гідратації гіпсових в'язучих було предметом уваги багатьох вчених [9, 18, 30, 31]. Поглиблення знань у цій області дозволили б розкрити процеси, які проходять при гідратації в'язучих, одержаних з фосфогіпсу.

Першу теорію гідратації низьковипалених гіпсових в'язучих висунув Ле Шательє. Ця теорія мала назву кристалізаційної. Ле Шательє експериментально довів, що розчинність півгідрату у воді при 20°C становить 0,885 г CaSO₄/100 г води, а розчинність двогідрату майже в чотири рази нижча при цій же температурі і становить 0,204 г CaSO₄/100 г води. Оскільки в результаті гідратації півгідрат стає недонасиченим і здатний приймати наступні порції півгідрату, а утворений двогідрат має нижчу розчинність, то останній викристалізовується із розчину.

Наступні теорії гідратації в'язучих – колоїдна, яка була розроблена Михаелісом В.М., Оствальдом В.П. і Блюменом Л.В., та теорія Байкова О.В. також внесли великий вклад у розвиток наукової думки. Однак ці теорії були недосконалими. Дослідники Ребіндер П.В, Ратінов В.А, Полак О.П. [90], стверджують, що спочатку відбувається розчинення гіпсового в'язучого, а потім його гідратація і кристалізація. Виродов І.П. та Стрелков М.І. вважають [90], що молекули води приєднуються до в'язучої речовини топомічно.

У роботах Шпинової Л.Г., Саницького М.А., гідратаційна активність в'язучих півгідрату та ангідриту III є високою, а у в'язучих типу двоводного гіпсу та ангідриту II – низькою, що зумовлено різною їх кристалічною структурою. Аналіз структури двогідрату кальцію сульфату свідчить, що як формальний так і локальний баланс валентностей на атомах кисню не рівні між собою. Атоми кисню є сильно пересиченими, а аніони (SO₄²⁻) в тетрадрах недосичені позитивним зарядом катіонів. Саме тому в водному розчині на цих недосичених атомах проходить хемосорбція молекул води. Баланс валентностей в структурі двогідрату перерозподіляється і при

наявності води проходить розчинення та перекристалізація гіпсового каменю.

Структура півгідрату кальцію сульфату подібна до структури двоводного гіпсу, однак елементарні шари (Ca^{2+} та SO_4^{2-}) є зсунуті з утворенням просторових каналів і для такої структури характерний великий розбаланс валентностей і анізотропія зв'язків, що визначає їх здатність до гідратації. Кристалічна структура ангідриту II характеризується повним формальним балансом валентностей, однак у зв'язку з анізотропією хімічних зв'язків частково проходить хемосорбція молекул води на поверхні кристалів і гідратація ангідриту проходить повільно.

Таким чином, гідратаційна активність гіпсових в'язучих визначається можливістю хемосорбції молекул води на їх поверхні. Незначна анізотропія хімічних зв'язків в двогідрату кальцію сульфату та ангідриту II спричинює їх низьку розчинність і здатність до гідратації. Висока гідратаційна активність півгідрату та ангідриту III викликана метастабільністю їх структури та наявністю крупних просторових каналів, в яких можуть міститись молекули води [127].

Теорію гідратації в'язучих на основі ангідриту вперше запропонував Будніков П.П. Процес тверднення високовипалених гіпсових в'язучих [20, 21, 28, 31] полягає в гідратації нерозчинного ангідриту до двогідрату із наступною його кристалізацією. В цій теорії вирішальна роль відводиться каталізаторам тверднення, які володіють здатністю легко утворювати подвійні солі з кальцію сульфатом. Утворений двогідрат виділяється спочатку в колоїдному стані, а з часом кристалізується. При цьому активатор знову вступає в реакцію з ангідритом і процес гідратації продовжується. В свій час було запропоновано і інші гіпотези про механізм дії каталізаторів на нерозчинний ангідрит [20, 30, 90]. Треба відзначити, що каталізатори також впливають на формування структури затверділого каменю. При наявності каталізатора в розчині він вибірково адсорбується на деяких гранях кристалів двоводного гіпсу, орієнтуючи їх ріст у відповідному напрямі.

Як відомо, ангідрит характеризується високою міцністю і щільністю. Ці властивості обумовлюються високим показником енергії зв'язку в кристалічній ґратці, яка порівняно з півгідратом і двогідратом є найбільшою і становить 2583,3 кДж/моль [57]. Авторами [18, 33, 34] встановлено, що визначальною для міцності каменю в'язучого є просторова структура, яка залежить від кількості води замішування, форми і площі поверхні зерен ангідриту.

Вчені, які займались аналізом впливу домішок P_2O_5 і HF на процеси дегідратації фосфогіпсу, стверджують, що в процесі термооброблення ФГ в температурних межах 120-160°C знижується вміст водорозчинного P_2O_5 з переходом його в дво- і тризаміщені сполуки $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, при цьому двозаміщені сполуки утворюються швидко, а тризаміщені - повільно. Фтормісні сполуки з сировинного фосфогіпсу виділяються скачкоподібно, зв'язуючись в інертний CaF_2 .

Вирішальне значення для процесу гідратації гіпсових в'язучих має розчинність фаз в системі двогідрат – півгідрат – ангідрит. Діаграма розчинності [18], показує, що при температурі нижче 42°C стабільною фазою в системі $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ - $CaSO_4$ є двогідрат, а при вищій температурі – ангідрит II. Однак, ангідрит не виділяється із водних розчинів навіть при вищих температурах, оскільки він характеризується нижчою енергією зародкоутворення в порівнянні з двогідратом і має нижчу розчинність [57]. Процес гідратації естрих-гіпсу, на відміну від ангідритового в'язучого, супроводжується частковим утворенням кальцію гідроксиду, який виступає активатором тверднення ангідриту [30].

Гіпсові в'язучі на основі фосфогіпсу знаходять все більше застосування при виготовленні різноманітних композиційних матеріалів, сухих будівельних сумішей та гіпсових в'язучих багатофазового складу.

1.2 Технологія виробництва високоміцного гіпсового в'язучого, його властивості та застосування

До низько випалювального гіпсу (110 - 180°C) належить: будівельний, формувальний і дуже міцний (високоміцний), різновидом якого є супергіпс. В усіх апаратах, які працюють при нормальному тиску та сполученням з атмосферою, отри-мують кінцевий продукт, який переважно складається з β – модифікації напівгідрату.

Дуже міцний гіпс (α - модифікація) використовують з тією самою метою, що й будівель-ний, але вироби можуть використовуватись у помірно вологих середовищах. Із цього гіпсу виго-товляють ливарні форми у металургійній і порцеляно - фаянсовий промисловості, для виробницт-ва гіпсових та гіпсобетонних виробів.

Супергіпс використовують для виготовлення облицювальних плит, фігурних виробів, для влаштування безшовних наливних підготовок для підлог. За міцністю його поділяють на марки: 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500.

Для випуску високоміцного гіпсу, який в основному складається з α – модифікації, викорис-товують установки, в яких гіпс обробляється насиченою водяною парою під тиском, а потім сушать. Обробляти гіпс парою під тиском можна в різних апаратах.

Запарочний апарат (автоклав) представляє собою замкнутий вертикальний металевий резервуар, в який загрузають дроблений гіпсовий камінь з розмірами кусків 15-60мм. Матеріал в запарочному апараті обробляється насиченою парою під тиском 0,23МПа, що відповідає 124,5°C. При цьому утворюється α – модифікація напівводного гіпсу, яка складається з великих яскраво виражених кристалів, які мають значно менше водоспоживання (40 – 46%), ніж β – модифікація. Внаслідок цього високоміцний гіпс, отриманий нагріванням природного гіпсу під тиском, має міцність в 3 - 4 рази вище ніж будівельного гіпсу.

Після обробки парою матеріал сушать в тому же апараті газами, які утворюються при згоранні палива, з температурою 120-160°C.

Недолік вище описаного методу – нерівномірність сушки та різкий перепад температур при переході з запарювання на сушку, що може призвести до оберненого процесу, тобто процесу гідратації з утворенням вторинного дугідрату внаслідок взаємодії напівгідрату з залишками в порах гіпсового щебеню крапельно – рідкої вологи.

Високо випалювальні гіпсові в'язучі речовини. Високо випалювальні гіпсові в'язучі речовини, що повільно тужавіють і тверднуть, виготовляють випалюванням гіпсового каменю при температурі вище 600°C. До них належать ангідритовий цемент, опоряджувальний гіпсовий цемент, високовипалювальний гіпс (естрих-гіпс).

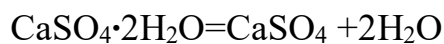
Ангідритовий цемент отримують тонким помелом нерозчинного ангідриту з добавками-каталізаторами. Як активатори твердіння використовують сульфати (Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 та інші), а також матеріали, що містять певну кількість вільного вапна (доменний шлак, вапно, доломіт та ін.). Ангідритовий цемент порівняно з будівельним гіпсом характеризується меншим водоспоживанням (30 -35 %), більш повільними строками тужавлення та більш високою водостійкістю. Цей цемент використовують для влаштування безшовних підлог, підготовок під лінолеум, для приготування розчинів та отримання штучного мармуру, а також для бетонів, призначених для мурування стін малоповерхових будівель при відносній вологості повітря не більше 70 %.

Естрих-гіпс (високовипалювальний гіпс) – різновид ангідритових цементів. Матеріали з естрих - гіпсу відрізняються підвищеною водостійкістю й морозостійкістю, малою теплопровідністю, вони менш схильні до пластичних деформацій, стійкі проти стирання. Найпоширеніші області застосування естрих - гіпсу - штукатурні й декоративні розчини, штучний мармур, для влаштування мозаїчних підлог та ін.

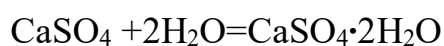
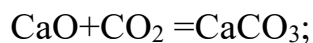
Високо випалювальний гіпс отримують випалюванням сировини — природного гіпсу при температури 600 - 900°C. природного гіпсу або ангідриту з послідуочим подрібненням його в тонкий порошок.

За ступенем подрібнення (помелу) гіпс буває грубого, середнього та тонкого помелу.

У процесі випалювання двоводний гіпс повністю втрачає воду і перетворюється на безводний сульфат кальцію. Частина сульфату кальцію розкладається з утворенням вільного вапна, який є збудником твердіння.



Високо випалювальний гіпс твердне внаслідок утворення карбонату кальцію та гідратації сульфату кальцію:



Цим пояснюється основна відмінність високо випалювального гіпсу (здатного затверднути без каталізаторів) від ангідритового цементу.

Сучасні підприємства виробляють три марки високо випалювального гіпсу: 100, 150 та 200, які характеризують межу міцності зразків з гіпсового тіста в 28-денному віці.

За ступенем подрібнення (помелу) гіпс буває грубого, середнього та тонкого помелу.

Високо випалювальний гіпс використовують аналогічно ангідритовому цементу.

Особливості тверднення гіпсу. За швидкістю тужавіння та тверднення гіпс поділяють на швидко-, нормально- та повільно твердіючий. Найменший час схоплення має швидкотвердіючий гіпс - до 2 хвилин.

Повільнотвердіючий гіпс схоплюється не раніше, ніж через 20 хвилин після приготування тіста.

Під час роботи з гіпсом слід пам'ятати, що початок схоплення гіпсового тіста починається через 2 хв. після змішування гіпсу з водою, а твердіння закінчується через 6-30 хв.

Процес твердіння низько випалювальних гіпсових в'язучих відбувається в результаті перетворення пластичного тіста з гіпсового в'язучого і води на тверде тіло. Спочатку рухома пластична маса ущільнюється та гусне, що є початком тужавіння. В подальшому маса все більше ущільнюється, остаточно втрачає пластичність і поступово перетворюється в тверде тіло, яке має спочатку дуже малу міцність. Цей момент відповідає кінцю тужавіння. Тужавіння є початковою стадією твердіння. Після закінчення тужавіння проходять подальші хімічні та фізичні перетворення, які супроводжуються подальшим ущільненням та нарощуванням механічної міцності, що характеризує собою процес тужавіння в'язучих речовин.

У гіпсовому розчині, виготовленому з порошку гіпсу і води, гіпс знову перетворюється на гіпсовий камінь, який називають двоводним гіпсом.

З хімічної точки зору твердіння відбувається за рахунок реакції гідратації:

$$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Утворений двоводний гіпс випадає з розчину у вигляді дрібних (колоїдних) частинок, які перетворюються на кристаліти $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і розчин гусне (схоплюється). З часом кристаліти двоводного гіпсу зростаються й утворюється міцний гіпсовий камінь.

На властивості гіпсу великий вплив мають кількість води замішування й тонкість помелу. При замішуванні гіпсу води завжди беруть більше, ніж це необхідно для хімічної реакції. Будівельний гіпс є швидкотужавіючою й швидкотверднучою в'язучою речовиною: початок тужавіння настає не раніше 4 хвилин, а кінець - не пізніше 30 хвилин, але не раніше 6 хвилин з моменту замішування його з водою. Строки тужавіння гіпсу залежать від властивостей сировини, тривалості зберігання, кількості доданої води, температури самого гіпсу й води, наявності добавок тощо. Підвищення температури гіпсового тіста при його твердінні до 40-45°C прискорює тужавіння, а вище цієї межі, навпаки, сповільнює.

Для вповільнення тужавіння гіпсу застосовують кератиновий клей і вапняно-клейовий сповільнювачі, сульфітно-дріжджову барду в кількості 0,1-0,3 % від маси гіпсу.

Будівельний гіпс транспортують та зберігають навалом, без тари, але його повинно надійно захистити від атмосферних опадів, ґрунтових вод та інших джерел зволоження. Високо сортний модельний та формувальний гіпс зберігають у закритих сухих приміщеннях (складах), перевозять у водонепроникній тарі (паперові мішки, бочки) або в закритих вагонах.

При тривалому зберіганні (також і в закритому приміщенні) гіпс поглинає вологу з повітря і втрачає свої в'язучі властивості.

При транспортуванні гіпсу та зберіганні його на будівництві його треба надійно захищати від вітру.

Розвиток гіпсових будівельних матеріалів неможливий без використання хімічних додатків, які суттєво впливають на властивості гіпсового тіста і затверділого гіпсового каменю. Це особливо актуально для гіпсових в'язучих з фосфогіпсу, оскільки в'язуче на його основі характеризується підвищеною водопотребою та низькими фізико-механічними і експлуатаційними властивостями. Тому дослідження гіпсових в'язучих з ФГ і покращення їх властивостей за рахунок використання сучасних модифікаторів залишаються відкритими і потребують подальших наукових досліджень.

Таким чином, вітчизняний і закордонний досвід використання гіпсових в'язучих з фосфогіпсу свідчить, що на їх основі можна виготовляти широку номенклатуру виробів та оздоблювальних матеріалів.

Використання багатотоннажних відходів фосфогіпсу дозволить не тільки забезпечити будівельну індустрію сировиною, але і суттєво покращить екологічну ситуацію регіону.

1.3 Методи модифікації гіпсових в'язучих

Сучасний розвиток в'язучих матеріалів не обходиться без розуміння процесів взаємодії складових у в'язучих системах і їх взаємного впливу на гідrataцію та кінцеві властивості матеріалу.

Аналіз даних в області одержання в'язучих різного функціонального призначення, а також закономірностей взаємного впливу компонентів в складних композиційних системах дає змогу запропонувати використання різноманітних методів модифікації гіпсових в'язучих систем. Це стосується як підвищення якості традиційних в'язучих матеріалів (домелювання, введення різноманітних додатків-модифікаторів, регуляторів термінів тужавіння, пластифікаторів та ін.), так і створення на їх основі нових видів в'язучих речовин [71].

Механічне розмелювання матеріалу, на відміну від звичайного змішування, є більш ефективним і проводиться в різноманітних подрібнюючих агрегатах (вібрмлини, дезінтегратори та ін.), що дає змогу значно підсилити ефект їх взаємного впливу. Окрім цього, введення поверхнево-активних речовин частково запобігає процесу агрегації частинок і полегшує процес розмелювання [74].

В результаті відкривається можливість покращення технологічних параметрів в'язучих систем в порівнянні із стандартними рецептурами, що отримуються при простому механічному змішуванні [23, 61]. Так як фосфогіпс характеризується високою дисперсністю, його не потрібно його подрібнювати. Однак, часткове домелювання в'язучого з фосфогіпсу покращує його якість. Псевдоморфози півгідрату кальцію сульфату, які складають основну масу порошку в'язучого і зберігають розміри кристалів вихідного фосфогіпсу, вимагають не подрібнення, а лише часткового домелювання, так як сам порошок вже містить частинки менше 0,2 мм [39].

Для домелювання матеріалу велике значення має тип млина. Найбільш ефективним є розмелювання фосфогіпсового в'язучого в вібраційних млинах, які працюють за принципом стирання. Модифікування гіпсових в'язучих хімічними додатками різної природи дає змогу регулювати властивості гіпсового тіста і тим самим ефективно впливати на процеси їх гідратації і структуроутворення [16].

Процес модифікування в'язучих зводиться до здатності солей, поверхнево-активних речовин, різних органічних і полімерних матеріалів

впливати на процеси гідратації в'язучих і змінювати їх властивості при замішуванні водою [90, 97].

З допомогою хімічних додатків можна реалізувати простий спосіб управління технологічними параметрами в'язучих систем.

Серед багаточисленних додатків, які застосовують при виготовленні гіпсових в'язучих, найбільшого поширення набули пластифікуючі поверхнево-активні речовини [6, 11, 53].

Крім синтезованих суперпластифікаторів можна застосовувати цілий ряд додатків, які є побічними продуктами або відходами виробництв, наприклад, лігносульфонати технічні (ЛСТ), випарена післядріжджева барда (ВПБ), та ін. Широке застосування отримали і хімічні добавки – активатори і регулятори термінів тужавіння (солі лужних металів). Використання суперпластифікаторів нового покоління на основі полікарбоксилатів дає змогу найбільш ефективно використовувати потенційні можливості гіпсового в'язучого з фосфогіпсу [53].

Механізм сповільнення чи прискорення гідратації залежить від виду добавки. Так, високомолекулярні сполуки затримують індукційний період, під час якого виникають зародки кристалів, інші сповільнювачі знижують швидкість розчинення півгідрату. Солі лужних та лужно-земельних металів, навпаки, підвищують розчинність півгідрату кальцію сульфату і виступають активними прискорювачами термінів тужавіння. Часто для низьковипалюваних гіпсових в'язучих потрібно сповільнити терміни тужавіння, а для високовипалених – навпаки прискорити. Це досягається введенням відповідно сповільнювачів або прискорювачів тужавіння.

Вченими досліджено вплив фосфатних і фтористих домішок на властивості півводного фосфогіпсового в'язучого. Він досліджував дію солей у розчинах кислот на властивості дегідратованого фосфогіпсу. Присутність фосфорної кислоти або її одно- і двозаміщених солей лужних і лужноземельних металів до 0,1 мас.% у в'язучому дещо сповільнює терміни тужавіння, проте сприяє підвищенню міцності гіпсового каменю.

Введення у в'язуче до 0,5 мас.% натрію фосфату практично не впливає на показники міцності, а двозаміщений кальцію фосфат, який є ізоморфним з двоводним гіпсом, виступає як кристалічна затравка, сприяє кристалізації та підвищує міцність. На відміну від фосфатів водорозчинні сполуки фтору негативно впливають на показники міцності й терміни тужавіння. Саме з метою зниження вмісту водорозчинних фторидів рекомендовано переводити їх з допомогою вапняного компонента в інертний CaF_2 . Сумісний вплив домішок по різному може впливати на властивості в'язучого.

На відміну від низьковипалених гіпсових в'язучих, які гідратуються швидко, для гідратації високовипалених в'язучих потрібно вводити активатори тверднення. За даними багатьох дослідників [30, 31, 33, 34] активацію ангідриту проводять введенням у в'язуче солей лужних металів, що містять одноіменний аніон з кальцію сульфатом, інколи в комплексі з кальцію гідроксидом.

Найбільші значення міцності та експлуатаційної стійкості ангідритового каменю через 28 діб тверднення досягаються при вмісті додатку калію сульфату K_2SO_4 - (1,5...2,0 мас.%) та вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (0,2...0,4 мас.%). Для активації таких ангідритових систем можуть використовуватись також портландцемент, природні активні мінеральні добавки, доменні шлаки, золи.

Сульфатні активатори збільшують міцність, а лужні надають матеріалу постійного об'єму. Відповідно до цього, для створення на основі ангідриту матеріалу з комплексом заданих властивостей необхідна певна комбінація активаторів [54, 59, 60, 64].

Клименком В.Г. та Балятинською Л.Н. [54] встановлено, що кислі активатори підвищують розчинність і хімічний потенціал ангідриту на ранніх стадіях його гідратації, а лужні активатори відіграють головну роль при формуванні нових структурних фаз. Більшість дослідників вважають, що вирішальний вплив на міцність ангідриту має ступінь його гідратації. Інші схильні до думки, що міцність ангідритового в'язучого залежить від характеру порового простору матеріалу, де відбувається ріст кристалів двоводного гіпсу.

На сьогоднішній час вплив багатокomпонентних додатків на властивості ангідритових в'язучих та естрих-гіпсу ще недостатньо вивчено [34].

Оскільки в гіпсових в'язучих, одержаних з ФГ, містяться домішки сульфатів, фосфатів і фторидів лужних і лужноземельних металів, то вони будуть певним чином впливати на процеси гідратації в'язучого. Дослідження впливу залишкових фосфатів (P_2O_5) і фторидів (F) у в'язучому показує, що збільшення співвідношення P_2O_5/F підвищує активність ангідритового в'язучого в ранній період гідратації [32]. Однак їх вміст не повинен перевищувати відповідно 0,8 і 0,2 мас.%, так як це призводить до спаду міцності каменю.

На основі результатів дослідження властивостей ангідритових в'язучих вказується на можливість заміни іону сірки S^{6+} на іон фосфору P^{5+} . При цьому відзначається висока гідратаційна активність в'язучого і підвищуються показники міцності гіпсового каменю.

Суміщення додатків різних класів в комплексні композиції з метою покращення властивостей гіпсового в'язучого з фосфогіпсу та їх додаткове домелювання дає змогу в потрібному напрямі регулювати реологію і терміни тужавіння в'язучого, впливати на фізико-механічні властивості каменю на його основі. Одержання таких в'язучих з використанням модифікаторів дає змогу підвищити марку гіпсового в'язучого та зменшити собівартість гіпсової продукції при одночасному підвищенні її якості.

Комплексне поєднання різних методів активації (хімічної, термічної та механічної) дає можливість економити значні матеріальні і енергетичні ресурси та одержати композиційні багатофазні гіпсові в'язучі на основі фосфогіпсу з наперед заданими будівельно-технічними властивостями.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ

2.1 Методи одержання в'язучих на основі фосфогіпсу

У світі щорічно добувають 75-90 млн. тонн гіпсової породи, одночасно в якості побічних продуктів виготовляється біля 60 млн. тонн хімічного гіпсу (побічний продукт хімічного виробництва) і більше 100 млн. тонн гіпсу в результаті очищення димових газів від сірки. З них лише 10% використовується для будівельних цілей [4, 12, 31, 48, 50, 51].

Висока ефективність в будівництві гіпсових в'язучих, низька їх собівартість і прискорені терміни проведення будівельних робіт послужили поштовхом до розвитку виробництва і застосування гіпсу у всьому світі. Проте, як і більшість корисних копалин, запаси природної гіпсової сировини є обмеженими. Інтенсивний розвиток промисловості і технічного прогресу супроводжується використанням природних ресурсів і утворенням значної кількості відходів, у тому числі і гіпсових [1, 82].

Тому використання фосфогіпсу (ФГ) та інших гіпсомістких техногенних відходів як сировини для одержання гіпсових в'язучих представляє значний практичний інтерес [48, 49, 67].

До основних гіпсовмісних побічних відходів промислових виробництв можна віднести ФГ, який одержують при виробництві фосфорної кислоти в процесі сірчаноокислотної переробки природних апатитів і фосфоритів, борогіпс та синтетичний ангідрит – побічний продукт виробництва фтористоводневої кислоти. Важливу роль відіграє хімічний гіпс, отриманий при очищенні димових газів від сірки (SO_3 -) на енергетичних і хімічних підприємствах [72]. Разом з тим, найбільш поширеним відпадом є ФГ.

Одним із ефективних і економічно обґрунтованих способів переробки ФГ є виробництво на його основі гіпсових в'язучих [9, 17, 32, 51, 67].

Фосфогіпс отримують при сірчаноокислотній переробці фосфатів у фосфорну кислоту та фосфорні добрива, який містить значну кількість води (до 55%) [58].

За вмістом двоводного гіпсу згідно з ДСТУ Б В.2.7-104-2000 (більше 90%), ФГ умовно можна віднести до першого і другого сорту природної сировини [42, 43]. Разом з тим гіпсові в'язучі, одержані з ФГ, характеризуються низкою міцністю ($R_{ст}=2,2$ МПа).

Згідно ДСТУ Б В.2.7-1-93 “Будівельні матеріали. Фосфогіпс рядовий” ФГ використовують для виробництва кондиційного фосфогіпсу або штучного гіпсового каменю з подальшою його переробкою як сировини для одержання гіпсового в'язучого, а також як мінералізатора та регулятора термінів тужавіння при виробництві портландцементу [5, 44, 45, 46, 73].

В Україні запаси ФГ перевищили 90 млн. тонн. Разом з тим, рівень утилізації ФГ в Україні в порівнянні з розвинутими країнами зовсім незначний.

Сьогодні вже запропоновано достатньо велику кількість технологій одержання в'язучих з ФГ, але ці технології пов'язані з глибокою очисткою і термічним обробленням ФГ, що ускладнює переведення двогідрату кальцію сульфату в півгидрат або ангідрит [66]. Проблема одержання гіпсового в'язучого з відпадків виробництва мінеральних добрив і фосфогіпсу має велике промислове і народногосподарське значення як з точки зору розширення сировинної бази будівельної індустрії, так і з екологічних міркувань. Відвали ФГ представляють безпосередню загрозу для навколишнього середовища. У відвалах відбувається виділення шкідливих сполук фтору та фосфору в водовмісні горизонти. [32, 51].

Очищення ФГ для виробництва в'язучих у більшості випадків зводиться до відмивання, нейтралізації та осадження шкідливих домішок з наступною його дегідратацією [13, 17, 32, 51]. Промивання ФГ водою та осадження домішок у водній суспензії вимагає використання значної кількості забрудненої води.

Термічний метод, суть якого зводиться до одержання низько- або високовипалених продуктів в процесі дегідратації та метод введення різних нейтралізуючих, мінералізуючих та регулюючих додатків перед випалом і після нього є досить енергоємним. Більшість методів термічного розкладу ФГ базуються на випалі ФГ до утворення розчинного ангідриду з подальшою його гідратацією та повторним випалом до півгідрату. Широкого застосування такі методи теж не мають, оскільки для них потрібні дефіцитні добавки.

Найбільш простим, є метод глибокої нейтралізації ФГ у вапняній суспензії, що забезпечує одностадійний і стабільний перехід кислих фтористих і фосфатних сполук у низькорозчинні сполуки типу гідроксилапатиту і кальцію фториду. Вперше такі дослідження проводились Симановською Р.Е., яка запропонувала нейтралізувати фосфогіпс вапняним молоком [51].

Провідне місце в розробці та практичному застосуванні технології отримання в'язучого із ФГ належить Франції та Німеччині [32, 72]. Вони включають відмивання та гідросепарацію ФГ з відокремленням домішок, його сушіння, дегідратацію до β -півгідрату та розмелювання. Виняток складають більш прості і ефективні методи в Японії, де ФГ є більш чистим, що дає можливість відмовитись від промивання [32].

Ряд зарубіжних фірм, такі як “Кнауф” (Німеччина), “Эйр-индустрия” (Франція) та інші пропонують проводити випал ФГ в спеціальних апаратах з одержанням багатофазового штукатурного гіпсу (Пуцгіпсу) [18, 30, 51].

За першим методом (SI) з ФГ отримують β -півгідрат, що використовується як будівельний гіпс. Другий метод (SII) використовується для одержання багатофазного штукатурного гіпсу, що містить в своєму складі $1/3$ β -півгідрату і $2/3$ високовипаленого ангідриду [18].

За третім методом (SIII) отримують багатофазний гіпс з використанням свіжого півгідрату на стадії одержання фосфорної кислоти. Широкомасштабні дослідження в цьому напрямі проводились японськими вченими [39], які проводили нейтралізацію фосфогіпсу вапном до рН 4,87-

5,15 з наступною його дегідратацією [58]. Це дало змогу одержати ефективне композиційне гіпсове в'язуче для штукатурних робіт.

Дослідження діючих західних технологій показує, що у всіх випадках обмежується вміст P_2O_5 (0,7-1,0 мас.%) та HF (0,3 мас.%) у вихідному ФГ. Значна складність і висока вартість очистки ФГ від шкідливих домішок стимулює розробку технологій, оснований на незначній очистці ФГ або їх нейтралізації без видалення їх із сировини. Такі технології розроблені в Індії та Болгарії. До таких технологій відносяться технології отримання будівельного гіпсу, які запропоновані Литовським науково-дослідним інститутом будівництва і архітектури. Для підвищення міцності гіпсового каменю до складу в'язучого вводять кремнеземвмісткий (6,5-10 мас.%) або вапновмісткий (6-12 мас.%) додатки разом з додатком відходу виробництва анальгін (0,05 – 1,10 мас.%), який відіграє роль активатора тверднення. Цей додаток дає змогу підняти міцність гіпсового каменю на основі в'язучого з ФГ в 2-5 разів [39].

В СНД проведені достатньо повні дослідження по переробці ФГ у високовипалені в'язучі випалом ФГ в обертовій печі при температурі 600-900 °C і отримано ангідритове в'язуче міцністю 20-30 МПа. Аналогічні дослідження з одержанням ангідритових в'язучих та естрих-гіпсу проводились в Англії і Франції [26]. Проте висока енергоємність, леткість фтору, висока вартість футеровки печей при випалі фосфоангідритових в'язучих є причиною стримання застосування цих технологій у промисловості. Найбільш перспективним є нейтралізація фосфатних і фтористих сполук вапном з наступною дегідратацією фосфогіпсу в різних малоенергоємних теплових агрегатах [39, 51].

Висока дисперсність і вологість ФГ сприяє розробці автоклавних технологій, що не потребують випаровування вільної та кристалізаційної води. При цьому однією із проблем було одержання крупних кристалів α -півгідрату кальцію сульфату, що вимагало введення спеціальних кристалізаційних додатків [16, 41, 27, 52].

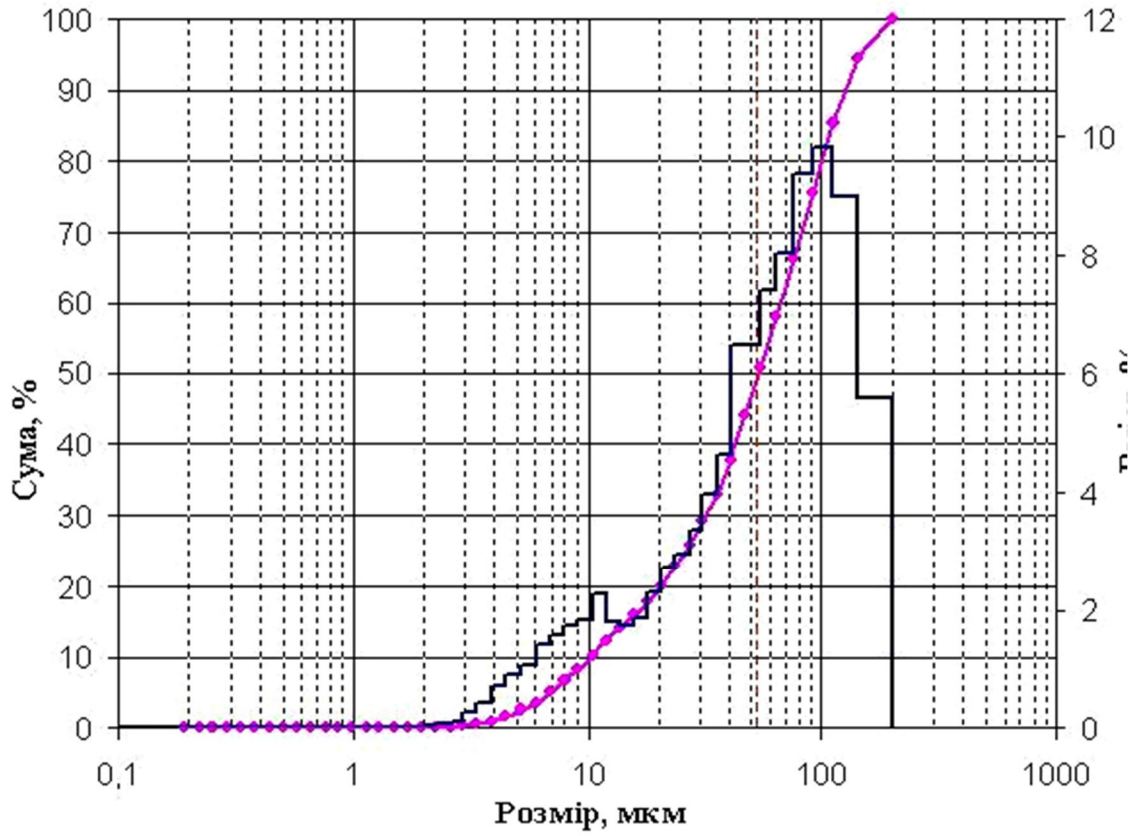
2.2 Вплив модифікаторів на властивості гіпсових в'язучих

Аналіз властивостей гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу свідчить, що низька їх міцність, в першу чергу, викликана високим водогіпсовим відношенням (В/Г) системи і пов'язана першочергово з рухливістю гіпсового тіста. Для створення міцного та щільного гіпсового каменю необхідно забезпечити стиснуті умови тверднення, що характеризуються низьким показником В/Г. Разом з тим, водопотреба повинна бути такою, щоб досягнути необхідної рухливості в'язучої системи. Водопотреба залежить від фізико-хімічних особливостей структури та дисперсності в'язучого.

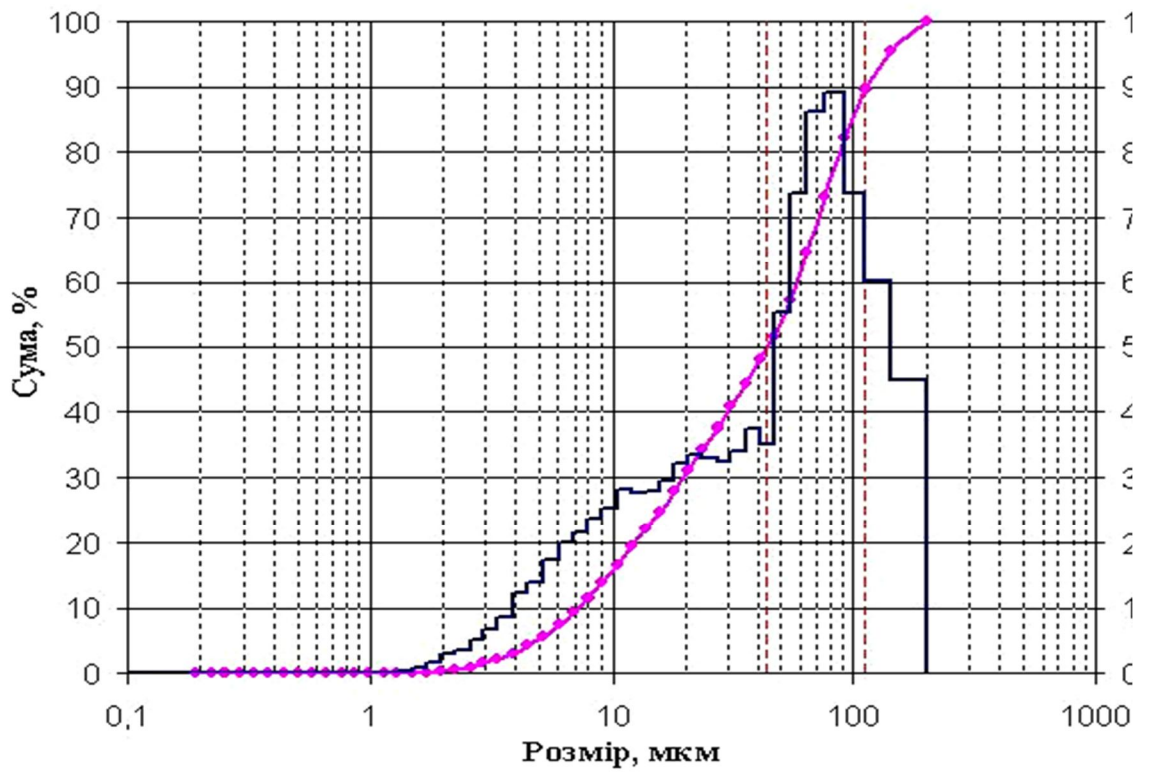
Ситовий аналіз в'язучих на основі фосфогіпсу показує, що порошок в'язучого вже містить частинки з розміром менше 200 мкм, однак самі кристали півгідрату є відносно крупними, а їх поверхня характеризується високою пористістю. Псевдоаморфні частинки півгідрату, які складають основу порошку в'язучого і зберігають форму і розміри кристалів вихідного фосфогіпсу, вимагають лише часткового домелювання. Домелювання частинок в'язучого дає змогу зруйнувати конгломерати півгідрату кальцію сульфату і тим самим зменшити їх внутрішню пористість. З метою зниження водопотреби в'язучих і підвищення фізико-механічних показників каменю на його основі необхідно дослідити гранулометричний аналіз вихідного фосфогіпсу та одержаних гіпсових в'язучих.

Низька міцність в'язучих з фосфогіпсу зумовлена високою водопотребою гіпсового тіста, яка в свою чергу залежить від властивостей порошку в'язучого. З метою вивчення гранулометричного складу частинок за допомогою лазерного аналізатора зернистості досліджували проби фосфогіпсу та в'язучого на його основі.

Гранулометричним аналізом показано (рис. 2.1), що внаслідок дегідратації фосфогіпсу на 25-30% зростає кількість тонкої фракції.



а



б

Рисунок 2.1 - Диференціальна та інтегральна криві розподілу частинок за розмірами: а – фосфогіпсу; б – в'язучого ГВФ-2 [26]

Максимум на диференційній кривій розподілу частинок одержаного гіпсового в'язучого за розмірами знаходиться в межах 1-30 мкм (табл.2.1).

Таблиця 2.1 - Фракційний склад фосфогіпсу та в'язучого ГВФ-2

Матеріал	Геометрична поверхня, м ² /кг	Питом а поверхня, м ² /кг	<10 мкм, %	<20 мкм, %	<60 мкм, %	50, мкм	90, мкм	97, мкм
ФГ	80,63	350	90,55	9,49	54,93	3,87	26,8	68,9
в'язуче ГВФ-2	116,32	485	15,58	0,20	61,36	4,24	13,7	61,4

За даними гранулометричного аналізу встановлено, що внаслідок дегідратації фосфогіпсу кількість фракцій $\varnothing \leq 10$ мкм, $\varnothing \leq 20$ мкм і $\varnothing \leq 60$ мкм зростає відповідно на 38,7; 35,5 та 10,4%, а вміст зерен D50; D90 і D97 зменшується на 17,8; 10,3 і 4,4%. Геометрична поверхня частинок в'язучого збільшуються на 30,6%, а питома поверхня зростає на 27,8%. Це свідчить про утворення крупних пористих частинок півгідрату, які мають високу адсорбційну здатність.

Для покращення властивостей гіпсового в'язучого з фосфогіпсу і руйнування пористої структури в'язучого проводили його механоактивацію. Одержане в'язуче після дегідратації піддавали томленню і розмелювали в кульовому та вібраційному млинах. Встановлено, що в процесі домелювання в кульовому млині (табл. 2.2) питома поверхня в'язучого збільшується від 450 до 868 м²/кг. При цьому залишок на ситі А008 зменшується від 8,3 до 0,8 мас.%. Проби, домелені в кульовому млині 2; 5 та 15 хв, розмелювались добре, а проба, мелена 20 хв і більше – замелювалась, що викликане явищем агрегування подрібнених частинок. Внаслідок механоактивації проходить руйнування пористої кристалічної структури та підвищення активності в'язучого [65]. Міцність гіпсового каменю внаслідок розмелювання в'язучого через 2 год зростає на 15-20%. Терміни тужавіння в'язучого прискорюються [26].

Таблиця 2.2 - Вплив ступеня помолу на властивості в'язучого з фосфогіпсу в кульовому млині

Час помолу, хв	Питома поверхня, м ² /кг	Залишок на ситі А008, мас.%	В/Г, %	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності при стиску, МПа	
				поч	ін	через 2 год	висушені до постійної маси
-	450	8,3	99	5	6	2,1	5,2
2	480	2,8	97	5	4	2,2	6,3
5	642	1,3	95	3	1	2,4	6,7
15	868	0,8	91	2	0	2,7	7,7
20	725	1,1	95		4	2,3	6,2

При використанні вібраційного млина встановлено (табл. 3.6, рис. 3.9), що домелювання гіпсового в'язучого дає змогу збільшити його питому поверхню від 450 до 1180 м²/кг і зменшити залишок на ситі А008 від 8,3 до 0,7 мас.%.

Таблиця 2.3 - Вплив ступеня помолу на властивості в'язучого з фосфогіпсу у вібраційному млині

Час помолу, хв	Питома поверхня, м ² /кг	Залишок на ситі А008, мас.%	В/Г, %	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності при стиску, МПа	
				поч	н	через 2 год	висушені до постійної маси
-	450	8,3	99	14	5	2,1	5,1
2	620	2,2	93	12	8	2,8	6,5
10	1160	0,7	78	7	0	3,6	8,0
15	1045	0,8	81	8	2	3,1	6,8

При подальшому домелюванні спостерігається спад питомої поверхні в'язучого і погіршення його реологічних та фізико-механічних властивостей.

Так як тонкодисперсні системи мають вищу водопотребу при приготуванні гіпсового тіста необхідної консистенції, а їх терміни тужавіння прискорюються. При цьому міцність гіпсових систем із зменшенням розмірів їх зерен, збільшенням дисперсності та руйнуванням первинної структури повинна зростати [7]. Разом з тим, при дослідженні в'язучих з фосфогіпсу їх водопотреба спочатку дещо знижується, а потім зростає внаслідок агрегації частинок. Питома поверхня в'язучого після домелювання в кульовому та вібраційному млинах спочатку зростає до критичної, а потім зменшується. Це свідчить, що тривалий помел матеріалу не є ефективним. При цьому міцність гіпсового каменю зростає на 10-15%, а марка в'язучого збільшується з ГВФ-2 до ГВФ-3...ГВФ-4. Таким чином, одним із технологічних факторів покращення якості гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу є його часткове домелювання у вібраційних млинах.

Разом з тим, домелювання в'язучого з фосфогіпсу не дає змоги досягнути високої міцності гіпсового каменю. Тому досліджено вплив додатків-модифікаторів на властивості гіпсових в'язучих з фосфогіпсу. Паралельно досліджено вплив використовуваних модифікаторів на реологічні і фізико-механічні властивості будівельного гіпсу марки ГВ Г-6-Б-П. Хімічні додатки-модифікатори вводились в гіпс як з водою замішування, так і в сухому вигляді.

Для дослідження впливу додатків-модифікаторів аналізувався вплив солей-електролітів на терміни тужавіння і міцність гіпсових в'язучих з фосфогіпсу та будівельного гіпсу. Результати досліджень (табл. 2.4 та 2.5) свідчать, що введення Na_3PO_4 сповільнює терміни тужавіння досліджуваних в'язучих, а використання солей Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCNS призводить до деякого прискорення термінів тужавіння [68]. Використання додатку ТНФ в кількості 0,2 та 0,4 мас.% в складі в'язучого на основі фосфогіпсу призводить до сповільнення початку тужавіння відповідно до 25 та 45 хв, а кінця тужавіння - до 45 та 80 хв. При введенні 0,2 та 0,4 мас.% ТНФ в будівельний гіпс терміни тужавіння відтягуються: початок - 29 та 44 хв., кінець - 57 та 90 хв відповідно.

Слід відзначити, що тринатрійфосфат виступає менш ефективним сповільнювачем для в'язучого, одержаного з фосфогіпсу у порівнянні з будівельним гіпсом. Це можна пояснити тим, що в'язуче з фосфогіпсу характеризується більш високою питомою поверхнею і для одержання стандартної консистенції в'язучого потрібно значно більше води, ніж, наприклад, для будівельного гіпсу.

Таблиця 2.4 - Вплив солей лужних металів на властивості в'язучого з фосфогіпсу

Хімічні добавки		В/Г, %	Терміни тужавіння, хв		Міцність зразків при стиску / вигині, МПа
вид добавки	кількість добавки, мас. %		початок	кінець	
б/д	0	92	7	13	2,8 / 1,2
Na ₃ PO ₄	0,05	92	16	24	2,9 / 1,2
	0,2	92	25	40	2,4 / 0,9
	0,4	92	45	80	2,1 / 0,8
	1,0	92	60	120	1,8 / 0,7
Na ₂ SO ₄	0,05	92	6	11	2,5 / 1,1
	0,2	92	5	10	2,4 / 0,8
	0,4	91	4	9	2,0 / 0,7
	1,0	88	3	8	1,8 / 0,7
Na ₂ S ₂ O ₃	0,2	90	6	11	2,7 / 1,1
	0,4	88	6	9	2,4 / 0,9
	1,0	86	5	8	2,0 / 0,8
	1,0	86	5	8	2,0 / 0,8
NaCNS	0,2	90	7	12	2,6 / 1,0
	0,4	89	6	11	2,4 / 0,9
	1,0	88	5	10	1,9 / 0,8

В результаті взаємодії гіпсового в'язучого з Na₃PO₄ на поверхні зерен гіпсу утворюється плівка, яка екранує зерна півгідрату сульфату кальцію і сповільнює процес їх гідратації [68]. Терміни тужавіння гіпсового в'язучого з фосфогіпсу прискорюються до 7-8 хв. На відміну від Na₃PO₄, введення натрію сульфату в кількості 0,4 мас.% до складу в'язучих сприяє незначному прискоренню термінів тужавіння [18, 24]. При дозуванні модифікаторів натрію тіосульфату і натрію роданіду в кількості до 1 мас.% спостерігається більш інтенсивне прискорення процесів гідратації в'язучих, що пов'язано з високою їх розчинністю в воді порівняно з Na₂SO₄. При цьому водогіпсове

відношення для Na_2SO_4 залишалось сталим, а при використанні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та NaCNS зменшувалось.

Таблиця 2.5 - Вплив солей лужних металів на властивості будівельного гіпсу

Хімічні добавки		В/Г, %	Терміни тужавіння, хв		Міцність зразків при стиску / вигині, МПа
вид добавки	кількість добавки, мас. %		початок	кінець	
б/д	0	60	12	17	6,6 / 3,2
Na_3PO_4	0,05	60	19	28	6,2 / 2,9
	0,2	60	29	44	5,7 / 2,8
	0,4	60	57	90	4,9 / 2,4
Na_2SO_4	0,05	60	10	15	6,0 / 2,5
	0,2	60	9	13	5,1 / 2,3
	0,4	60	8	12	4,8 / 2,1
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,2	58	9	12	5,8 / 2,7
	0,4	57	8	11	5,1 / 2,4
	1,0	56	7	10	4,5 / 2,2
NaCNS	0,2	59	9	14	5,6 / 2,6
	0,4	57	9	12	5,0 / 2,2
	1,0	57	8	11	4,4 / 2,1

Представлені дані фізико-механічних досліджень в'яжучих з добавками солей-електролітів свідчать про зниження міцнісних властивостей для всіх досліджуваних солей.

Найбільш ефективними і широко поширеними модифікаторами для гіпсових в'яжучих систем є суперпластифікатори різних типів, виготовлені на основі високомолекулярних поверхнево-активних речовин (ПАР). Ці добавки дають змогу керувати реологічними властивостями гіпсового тіста і забезпечувати задані властивості затверділого матеріалу, підвищувати його міцність, знижувати витрату в'яжучого при замішуванні із наповнювачами [18, 62]. Оскільки гіпсові в'яжучі на основі фосфогіпсу характеризуються високою водопотребою, більш ефективним для покращення їх фізико-механічних властивостей є використання додатків пластифікаторів, які б дали змогу знизити водогіпсове відношення [53].

Згідно з вищенаведених досліджень, міцність каменю на основі гіпсового в'яжучого з фосфогіпсу є низькою і недостатньою, щоб широко

використовувати його в будівельних роботах. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на вивчення впливу додатків-пластифікаторів різних типів на реологічні властивості гіпсового тіста та каменю на його основі. Поряд з традиційними пластифікаторами ЛСТ, С-3 у гіпсове в'язуче вводили суперпластифікатори нового типу на основі полікарбоксилатів Muraplast (FK) та Melflux (MF).

Встановлено (табл. 2.6), що введення ЛСТ підвищує розплив гіпсового тіста на 5-8%. Введення С-3 збільшує розплив на 25%. Найефективнішими пластифікаторами-розріджувачами для в'язучих з фосфогіпсу виступають добавки на основі полікарбоксилатів. Так, введення FK та MF приводить відповідно до збільшення розпливу гіпсового тіста 33 та 50%. Результати досліджень впливу досліджуваних суперпластифікаторів на реологічні властивості будівельного гіпсу підтверджують ефективність їх дії [26].

Таблиця 2.6 - Вплив додатків-пластифікаторів на рухливість гіпсового тіста [26]

Вид додатку	Вміст додатку, мас.%	В/Г, %	Розплив, мм
в'язучі з фосфогіпсу			
б/д	-	0,88	180
ЛСТ	0,5	0,88	192
С-3	1,0	0,88	240
FK	0,5	0,88	285
MF	0,5	0,88	360
в'язучі з природного гіпсового каменю			
б/д	-	0,61	180
ЛСТ	0,5	0,61	188
С-3	1,0	0,61	200
FK	0,5	0,61	240
MF	0,5	0,61	282

Порівняльними дослідженнями впливу пластифікатора на основі лігносульфонату технічного (ЛСТ), суперпластифікаторів на основі

сульфонафтальмінформальдегідів (С-3) та полікарбоксилатів Muraplast (FK) та Melflux (MF) встановлено, що найбільшим пластифікуючим і водоредукуючим ефектом характеризуються суперпластифікатори полікарбоксилатного типу. Так, введення 0,5 мас.% ЛСТ (табл. 2.7), знижує водопотребу в'язучого з фосфогіпсу лише на 9%, 1 мас.% С-3 – на 25%, в той час як суперпластифікатори FK та MF забезпечують зниження водопотреби відповідно на 29 та 40%. Слід відзначити, що досліджувані пластифікатори С-3, FK та MF спричиняють суттєве зростання міцності гіпсового каменю. Введення 0,5 мас.% ЛСТ приводить до зростання міцності гіпсового каменю на 5-10%. Сульфонафтальмінформальдегіди забезпечують збільшення міцності на 25–50%. Як свідчать результати проведених досліджень, полікарбоксилати забезпечують найбільше зростання міцності.

Таблиця 2.7- Вплив додатків-пластифікаторів на властивості гіпсових в'язучих [26]

Вид додатку	Вміст додатку, мас. %	Стандартна консистенція %	Терміни тужавіння, хв		Міцність зразків при стиску, МПа	
			початок	кінець	через 2 год	висушені до сталої маси
в'язучих з фосфогіпсу						
б/д	-	95	15	23	2,1	4,7
ЛСТ	0,5	84	12	26	2,8	5,2
С-3	1,0	69	10	15	4,9	8,3
FK	0,5	66	8	14	5,8	9,9
MF	0,5	52	8	12	9,0	18,6
в'язучих з природного гіпсового каменю						
б/д	0,5	60	11	16	6,8	12,3
ЛСТ	1,0	56	21	28	8,1	15,6
С-3	0,5	50	16	19	12,1	16,8
FK	0,5	48	13	18	13,9	20,1
MF	0,5	45	12	17	17,0	25,6

Так, через 2 год міцність гіпсового каменю з FK та MF зростає відповідно до 5,8 та 9,0 МПа, а в зразках, висушених до постійної маси, - до 9,9 та 18,6 МПа. Введення ЛСТ призводить до деякого сповільнення термінів тужавіння в'язучого. Суперпластифікатори на основі сульфонафталінформальдегідів (С-3) та полікарбоксилатів у досліджуваних кількостях дещо прискорюють терміни тужавіння. Це можна пояснити тим, що зниження водогіпсового відношення в тісті за рахунок дії ефективних суперпластифікаторів приводить до скорочення початку тужавіння. Слід відзначити, що суперпластифікатори полікарбоксилатів є більш ефективними для в'язучих з фосфогіпсу. Для визначення оптимального вмісту суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів Melflux (MF) та Muraplast (FK) встановлено залежності стандартної консистенції в'язучого з фосфогіпсу та міцності гіпсового каменю на його основі від вмісту додатку (рис. 2.2, 2.3).

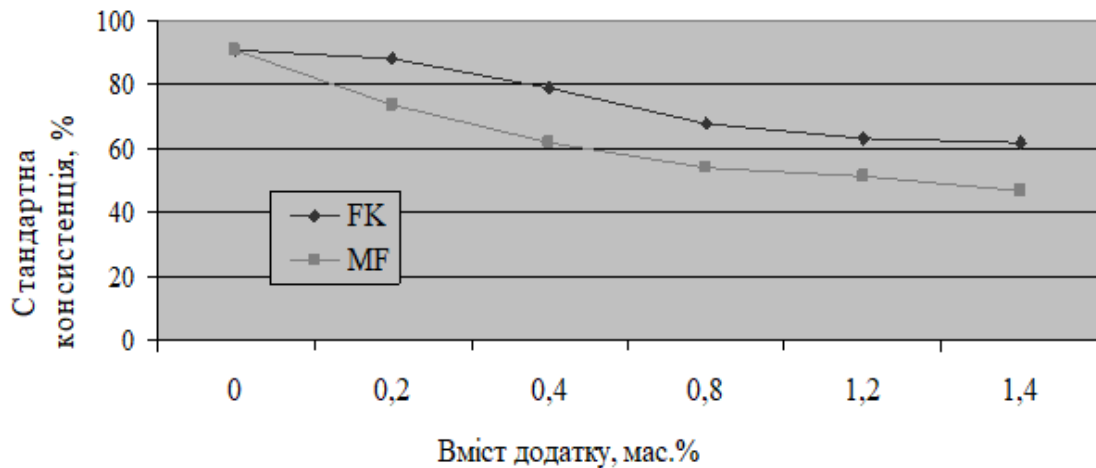


Рисунок 2.2 - Вплив суперпластифікаторів полікарбоксилату на стандартну консистенцію гіпсового тіста [26]

Стандартна консистенція в'язучого з додатком Muraplast та Melflux знижується відповідно на 25 та 40%. Як видно з рис. 2.3, оптимальний вміст додатків у в'язучому, при якому досягається максимальна міцність гіпсового каменю, становить для FK - 1,2 мас.%, а MF – 0,8 мас.%. Фізико-механічними дослідженнями встановлено, що більш ефективним додатком виступає полікарбоксилат типу Melflux (MF).

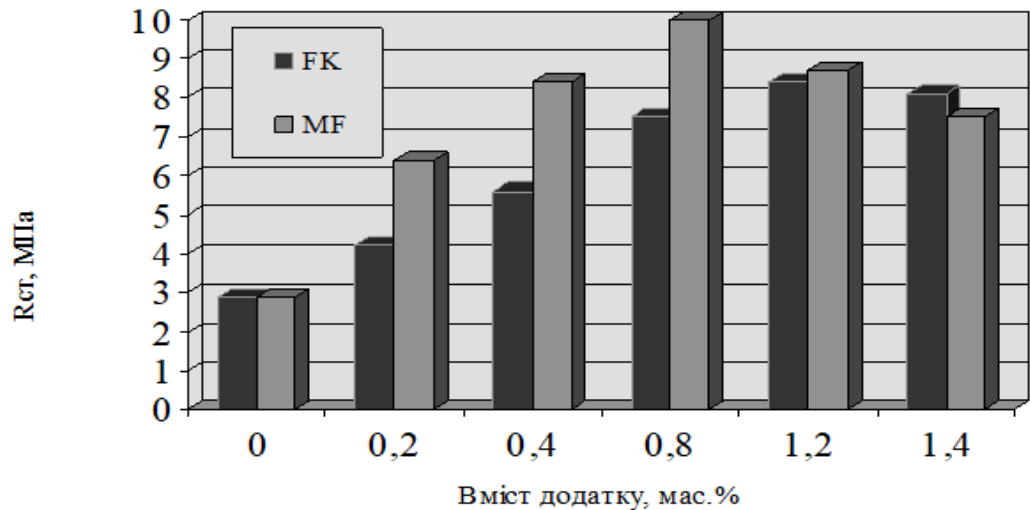


Рисунок 2.3 - Вплив суперпластифікаторів Muraplast та Melflux на фізико-механічні властивості гіпсового каменю [26]

Таким чином, використання суперпластифікаторів нового типу на основі полікарбоксилатів дає змогу знизити водопотребу в'язучого з фосфогіпсу та підвищити міцність гіпсового каменю від марки Г-2 – Г-3 до марки Г-5 – Г-10. Дослідженнями встановлено, що гіпсовий камінь на основі в'язучого без механоактивації та додатків-модифікаторів характеризується підвищеною пористістю (64%, в тому числі відкрита-43%) та підвищеним водопоглинанням ($W_m = 6,8\%$, $W_o = 42,9\%$). Для гіпсового каменю на основі модифікованого в'язучого пористість становить 38%, водопоглинання за масою - 39,2%, за об'ємом - 38,7% [26].

Характерною особливістю свіжовипаленого фосфогіпсового в'язучого - β -півгідрату кальцію сульфату є схильність до покращення міцнісних властивостей з часом внаслідок деякого зниження поверхневої енергії та регідратації активних обезводнених сполук типу ангідриту III.

В'язуче на основі фосфогіпсу після відповідного magazинування характеризується водопотребою за Суттардом 85-90% і середніми термінами тужавіння. При цьому спостерігається деяке зростання марочної міцності гіпсового каменю на 0,5...1,0 МПа.

Для більш глибокого розуміння суті модифікування гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу слід проаналізувати процеси взаємодії частинок

одержаного гіпсового в'язучого з водою в присутності додатків-пластифікаторів різних типів, в тому числі полікарбоксилатів. Пориста структура гіпсового в'язучого, яка залишилась після дегідратації фосфогіпсу, складається з частинок різної форми та розмірів. При цьому в середині частинок півгідрату переважає кристалічна структура, а зовні кристали оточені аморфною масою, в якій концентруються залишки солей та інші домішки [39, 51]. Ця аморфна маса перешкоджає переходу півгідрату сульфату кальцію в розчин. В результаті цього гідратація в'язучого, в більшій мірі, проходить в середині самих кристалів. Наявність аморфних залишків в системі утруднює формування кристалічної структури гіпсового каменю.

Внаслідок гідратації гіпсового в'язучого в розчині присутні поряд з крупними частинками і колоїдні, енергетичний стан яких визначається надлишком поверхневої енергії. Зниження надлишкової енергії системи відбувається за рахунок агрегування окремих частинок в'язучого з утворенням конгломератів (флокул). При цьому відбувається процес флокуляції частинок з переважанням сил молекулярного притягання. Значна частина води, яка адсорбується в порах гіпсових частинок поглинається. В результаті цього гіпсове тісто є неоднорідним, а система характеризується низькою рухливістю.

Для збільшення рухливості системи необхідно зменшити вплив флокулоутворюючих сил і збільшити сили відштовхування. Флокуляція частинок може бути зменшена при збільшенні кількості введеної води або введенням поверхнево-активних речовин (ПАР). Намагаючись зменшити свою поверхневу енергію, пористі гіпсові частинки притягають до себе значну кількість води. Тому ефективним методом зниження поверхневої енергії є модифікування гіпсових систем поверхнево-активними додатками, які забезпечують зменшення водопотреби системи за рахунок адсорбції молекул ПАР та їх визначеного орієнтування [13, 25].

Аналіз процесів взаємодії поверхнево-активних речовин і частинок в'язучого показує, що вони адсорбуються на частинках і утворюють

конденсаційну плівку на їх поверхні. При цьому ефективність дії ПАР залежить від типу пластифікатора [25, 53].

Використання дефлокуючих додатків таких як С-3, FK та MF в гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу забезпечує не лише пластифікуючий ефект, який дає змогу зменшити кількість води замішування для досягнення нормальної густоти гіпсового тіста, але і зменшує негативний вплив аморфних домішок.

Дослідженнями встановлено, що дефлокуючі добавки, адсорбуючись на частинках в'язучого з фосфогіпсу, „розщиплюють” їх, забезпечуючи кращий доступ води. В процесі гідратації гіпсового в'язучого ці добавки сприяють інтенсивному переходу частинок півгідрату в розчин та їх перерозподілу в суспензії.

Отже, внаслідок адсорбції молекул полікарбоксилатів на поверхні гіпсових частинок відбувається їх дефлокуляція, в результаті чого із флокул вивільняється частина води, що призводить до збільшення об'єму дисперсного середовища, зниження в'язкості та збільшення пластифікуючого ефекту [53].

Аналіз поверхнево-активних речовин на основі полікарбоксилатів свідчить, що вони характеризуються вищою поверхневою активністю, порівняно з традиційними додатками-пластифікаторами [25, 53]. Це пояснюється меншою кількістю полярних груп у молекулі полікарбоксилату, які здатні адсорбуватися на поверхні частинок, порівняно з традиційними суперпластифікаторами на основі нафталін- та меламінформальдегідів. Частина функціональних груп залишається вільною.

Ефективність дії полікарбоксилатів неможливо пояснити тільки силами електростатичного відштовхування. Ефективним фактором стабілізації гіпсових в'язучих систем є структурно-механічний ефект, зумовлений довгими бічними ланцюгами молекули полікарбоксилату.

У дифільній молекулі полікарбоксилату присутні гідрофільні полярні групи та гідрофобний вуглеводневий радикал. Адсорбуючись на поверхні гіпсових частинок, молекули полікарбоксилатів створюють

мономолекулярний шар (товщина шару полікарбоксилатів в 3 рази більша, ніж товщина шару, утвореного іонами нафталінформальдегідів), орієнтований вуглеводневими радикалами назовні. Гідрофобні розгалужені ланцюги полікарбоксилатів створюють двомірну плівку з покращеними структурно-механічними властивостями, забезпечуючи “стеричний” (структурно-механічний) ефект взаємодії.

Отже, пластифікація гіпсових систем додатками нового покоління на основі полікарбоксилатів реалізується завдяки адитивній дії електростатичного та структурно-механічного факторів. На рис. 2.4 зображено механізм модифікування гіпсових в'язучих з фосфогіпсу додатками полікарбоксилатів.

Адсорбція суперпластифікатора полікарбоксилату

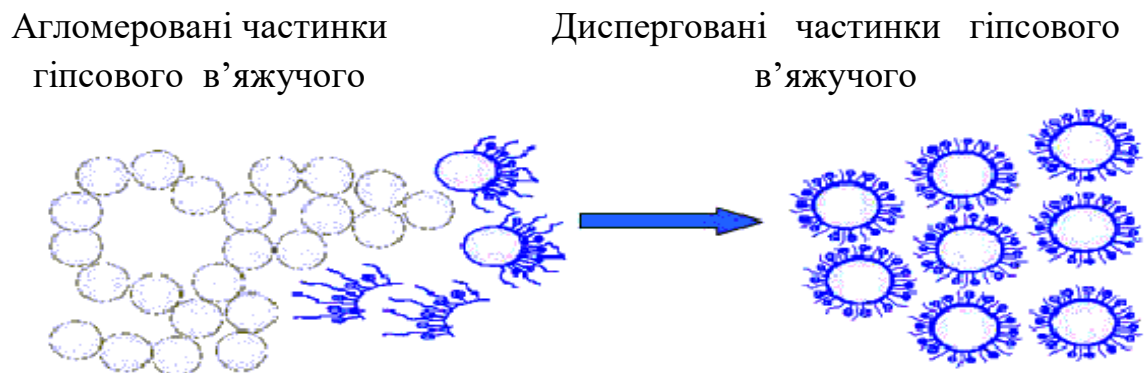


Рисунок 2.4 - Механізм дії полікарбоксилатних ефірів

Молекули полікарбоксилатів складаються з вуглецевих радикалів та ланцюгів із негативними зарядами, що оточені активними групами -ОН; -COO; -CHO; -C=O і адсорбуються на частинках гіпсового в'язучого та електронейтральних ланцюгів, які є витягнутими. Така структура молекули полікарбоксилату здатна пропускати молекули води, що є важливим при гідратації в'язучого. Внаслідок гомогенізації системи проходить утворення безпосередніх контактів між гіпсовими частинками. В процесі стабілізації гіпсова система обумовлюється новим енергетичним станом, пов'язаним з збільшенням дисперсності частинок та кількістю взаємних контактів між

ними. З'єднані таким чином частинки в'язучого не можуть близько наближатись одна до одної за рахунок електростатичних сил відштовхування, що дає змогу значно знизити водопотребу в'язучого без зміни консистенції гіпсового тіста.

Згідно вимог ДСТУ Б В.2.7-4-93, марка в'язучого на основі фосфогіпсу визначається через 2 год, однак, як показує світова практика, в більшості європейських країн цей показник є диференційованим в часі, і часто марка в'язучого визначається в зразках, висушених до постійної маси. Це є особливо актуальним для в'язучих з фосфогіпсу, оскільки в результаті високої водоутримуючої здатності гіпсового каменю з фосфогіпсу і наступного висихання його міцність зростає. Окрім того, розвиток будівельної хімії і різноманітних додатків, що покращують властивості гіпсових в'язучих, вимагає більш розширених нормативних документів, які повинні ставитись до них. У зв'язку з цим, міцність в'язучих на основі фосфогіпсу досліджувалась також у зразках, висушених до постійної маси.

Введення суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів в невеликих кількостях у в'язуче дає змогу також впливати на морфологію кристалів гіпсу. Просторова структура полікарбоксилатів, які адсорбуються на частинках в'язучого, на відміну від ЛСТ та С-3, суттєво не впливає на швидкість росту кристалів, однак змінює його форму і габітус. При значних концентраціях (1-2 мас.%) молекули полікарбоксилатів також створюють значний адсорбційний шар і частково сповільнюють процес гідратації [26].

Таким чином, використання хімічних модифікаторів є одним із найбільш раціональних шляхів модифікування гіпсових в'язучих. Вдало підібрані вид та кількість модифікатора, з врахуванням особливостей його дії, дозволяють направлено впливати на реологічні властивості та мікроструктуру гіпсового каменю.

2.3 Засоби підвищення якості гіпсових в'язучих

Важливе значення при формуванні мікроструктури гіпсового каменю має характер модифікування кристалів двогідрату кальцію сульфат. Як відомо, кінцевим продуктом гідратації низьковипалених гіпсових в'язучих є двогідрат кальцію сульфату.

В залежності від того, яка буде форма і габітус кристалів, утворюється різна структура гіпсового каменю. Використання додатків поверхнево-активних речовин (ПАР) дає змогу впливати на форму і габітус кристалів. Ці добавки, завдяки явищу адсорбційного модифікування, обмежують ріст кристалів гіпсу по їх активній грані. Характерно, що в умовах лужного середовища процеси блокування росту найбільш активної грані кристалів двогідрату гіпсу посилюються. В результаті такої взаємодії деякі грані кристалів стають домінуючими відносно інших і цим змінюють їх габітус. Утворені на поверхні двогідрату кальцію сульфату адсорбційні шари поверхнево-активної речовини адсорбуються на частинках в'язучого і тим самим сповільнюють процес росту зародків кристалів двогідрату [108]. Особливий інтерес представляють дослідження впливу кристалоутворюючого середовища з додатками полікарбосилатів на морфологію кристалів двогідрату кальцію сульфату.

Для моделювання впливу додатків-модифікаторів на процеси структуроутворення гіпсових в'язучих методом зустрічної дифузії у водних розчинах CaCl_2 і Na_2SO_4 вирощували монокристали двогідрату кальцію сульфату (рис. 2.5) [37, 56]. При цьому для вивчення особливостей модифікування кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в розчин вводили суперпластифікатори на основі полікарбосилату FK та кальцію гідроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В умовах лужного середовища внаслідок впливу ПАР утворюються пластинчаті кристали, які здатні зрощуватись між собою гранями.

За даними рентгенофазового аналізу, на дифрактограмах вирощених монокристалів як без додатків, так і з додатками (рис. 2.6) спостерігаються лише дифракційні максимуми $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 0,267; 0,286; 0,305; 0,379;$

0,427 та 0,756 нм). Це свідчить, що модифікатори суттєво не впливають на фазовий склад гіпсу.

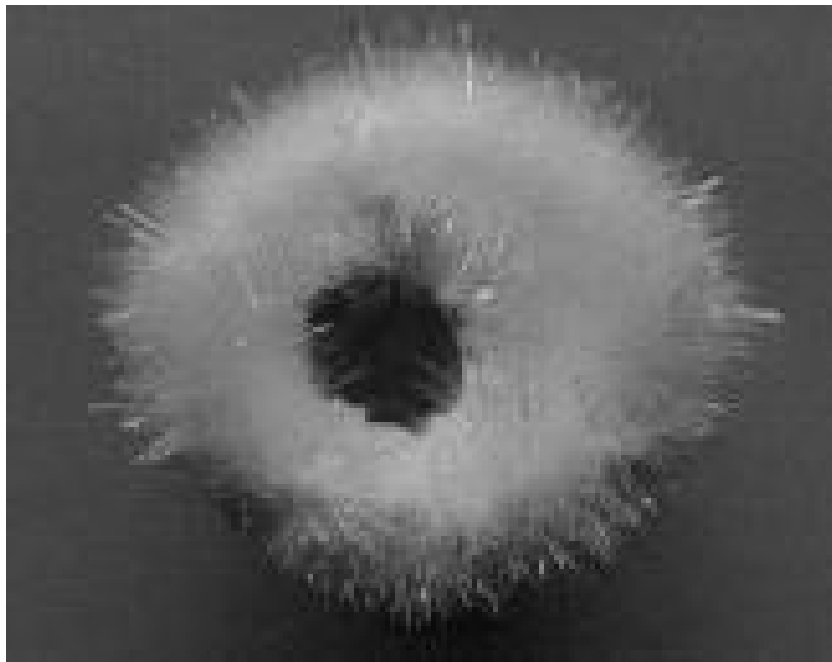


Рисунок 2.5 - Фотографії монокристалів, вирощених без додатків [26].

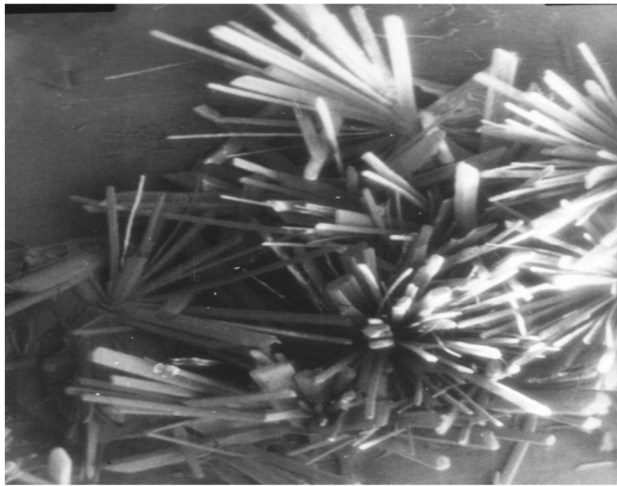
Разом з тим, в залежності від кількості і співвідношення введених додатків, морфологія вирощених кристалів змінюється. Як впливає з попередніх результатів досліджень, шляхом адсорбційного модифікування можна суттєво змінювати габітус і морфологію кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Це

приводить до ущільнення гіпсового каменю і сприяє підвищенню його міцності [108].

На рис. 2.6 представлено мікрофотографії монокристалів, вирощених без додатків. Переважна більшість вирощених монокристалів двогідрату кальцію сульфату без додатків мають голчастий та стовпчастий габітус, їх довжина становить 5-20 мм.

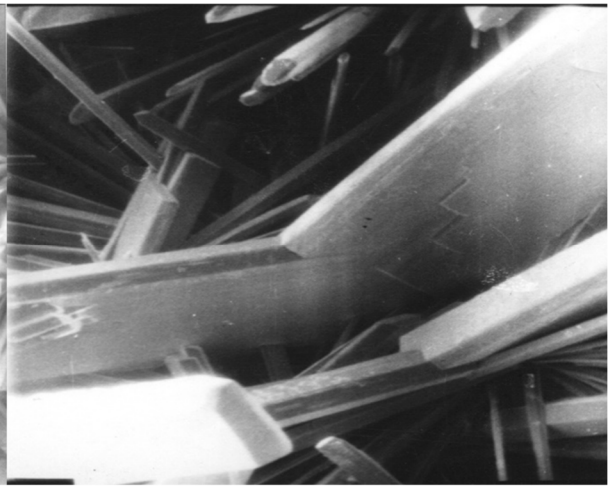
При застосуванні додатків-пластифікаторів переважно формуються кристали пластинчастої форми, коротші по довжині, але ширші. Різна адсорбція аніонної складової молекул полікарбонату на гранях монокристалу блокує її ріст, що приводить до зміни габітуса кристалу. При адсорбції на позитивно пересиченій грані кристалу гіпсу відбувається "екранування" цієї грані, що перешкоджає осадженню частинок і блокує ріст грані. Неоднакова адсорбція на гранях кристалу приводить до зміни його габітуса. Тому грані, в яких ріст зменшується, стають домінуючими, а грані з найбільшою швидкістю – заростають і розвиток отримує пластинчаста форма кристалів, що сприяє формуванню більш щільної структури і підвищенню міцності та водостійкості гіпсового каменю. Таким чином, при гідратації модифікованих гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу підтверджується механізм адсорбційного модифікування кристалів.

Необхідно зауважити, що ріст монокристалів гіпсу в середовищі додатків, в порівнянні з середовищем без додатків при всіх інших рівних умовах, є сповільненим у часі [10, 11]. Введення суперпластифікаторів на основі полікарбонату в невеликих кількостях у в'язуче, подібно до ПАР на основі ЛСТ та С-3, дає змогу суттєво змінювати габітус кристалів гіпсу, проте розгалужена структура полікарбонату, які адсорбуються на частинках в'язучого і здатні пропускати молекули води на відміну від ЛСТ та С-3, суттєво не впливає на швидкість росту кристалів. Разом з тим, при значних концентраціях (1-2 мас.%) молекули полікарбонату також створюють значний адсорбційний шар і частково сповільнюють процес росту кристалів.



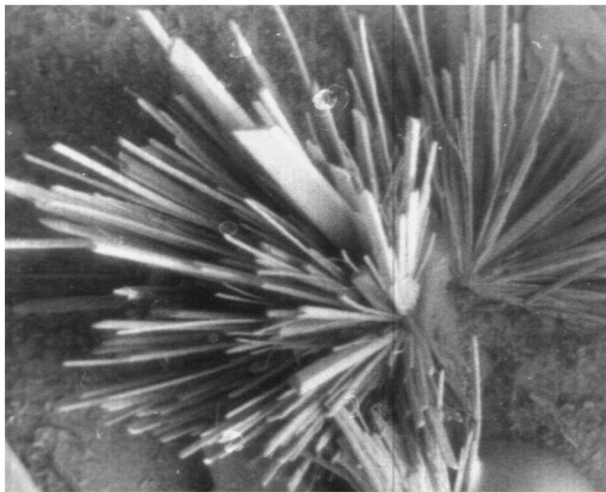
x 50

а)



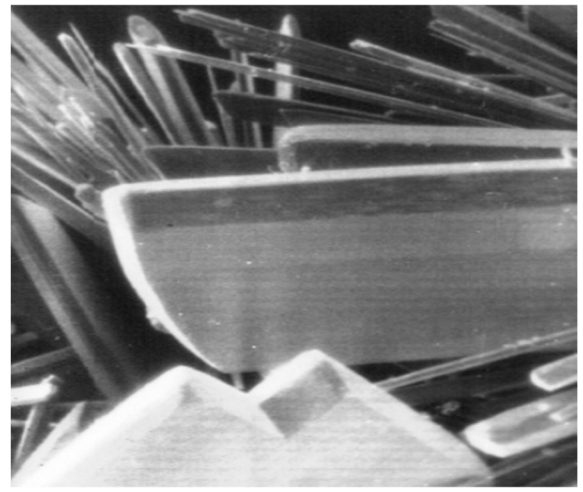
x 500

б)



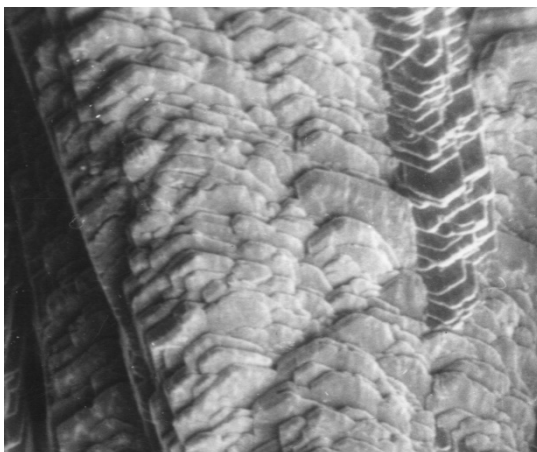
x 50

в)



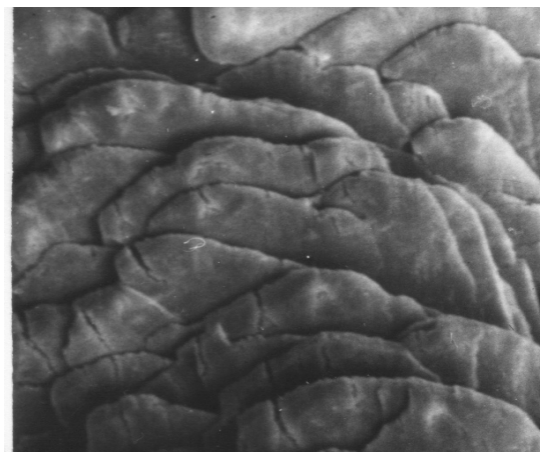
x 500

г)



x 250

д)



x 750

е)

Рисунок 2.6 - Фотографії монокристалів двогідрату кальцію сульфату, що виростили в середовищі: а), б), в), г) – без додатків; д), е) - з додатками 0,5 мас.% MF і 0,5 мас.% Ca(OH)₂

Монокристали формуються у вигляді структурних пакетів, які з'єднані між собою гранями за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Змінюються також умови утворення каркасу і створюється можливість керування процесом структуроутворення, тобто можна підійти до вирішення проблеми одержання модифікованих гіпсових в'язучих з фосфогіпсу із заданими будівельно-технічними властивостями.

Таким чином, добавки-модифікатори дають змогу змінювати морфологію кристалів, що позитивно впливає на властивості в'язучих і сприяє підвищенню їх міцності.

Мікроструктура гідратованого будівельного гіпсу із фосфогіпсу являє собою каркас, що складається із видовжених стовпчастих пелюсткових кристалів двогідрату кальцію сульфату, розміщених хаотично і переплетених між собою. Ці кристали зростаються в суцільну масу, яка пронизана сіткою крупних капілярних пор розміром 15...30 мкм і більше. Ці довгі пелюстки кристалів створюють так звані конгломерати з порами товщиною 0,1-0,5 мкм, в яких знаходиться вода. Із рис. 2.7 видно, що кристали двогідрату є сильно деформованими і відстань між ними є значною. Внаслідок високої пористої структури каменю його міцність є низькою.

При введенні хімічних додатків форма й розміри кристалів двогідрату кальцію сульфату видозмінюються і для мікроструктури каменю на основі модифікованого гіпсового в'язучого з фосфогіпсу характерним є наявність кристалів пластинчастої форми. Дослідження мікроструктури в'язучих з додатками полікарбосилатів показали, що кристали формуються у вигляді пластинок, які є коротші по довжині і ширші. Мікроструктура каменю модифікованого гіпсового в'язучого характеризується щільною структурою, а кристали в структурі розподілені більш рівномірно [26].

Для більш детального розуміння процесу формування полікристалічної структури гіпсового каменю слід проаналізувати процеси, які проходять при дегідратації сировинного фосфогіпсу. За даними авторів [39, 51], кристали фосфогіпсу після дегідратації зберігають форму материнського кристалу, хоча частина води відщеплюється від двогідрату і руйнує плівки

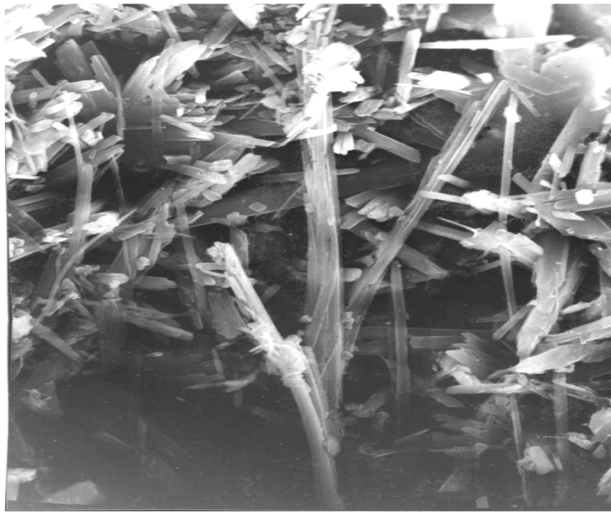
первинних структур (псевдоморфоз). При цьому псевдоаморфна маса в кристалі займає свій попередній об'єм і підвищує пористість кристалу.



Рисунок 2.7 - Мікроструктура каменю на основі бездобавочного гіпсового в'язучого з фосфогіпсу

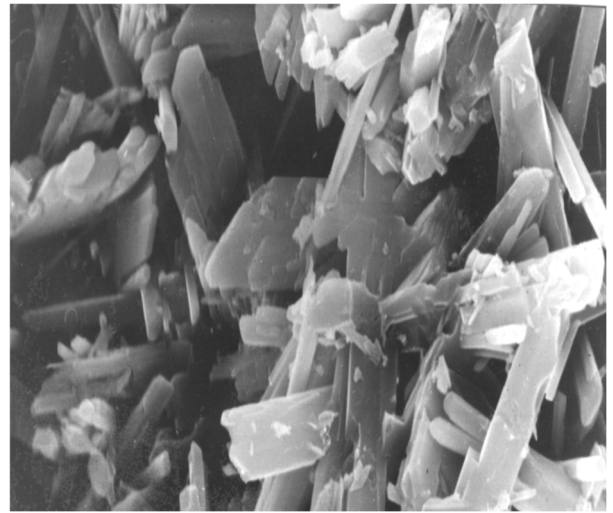
Гідратація в'язучого проходить швидко також внаслідок утворення розчинного ангідриту, однак кристалізація частинок двоводного гіпсу утруднюється через нестабільні контакти, спричинені впливом псевдоморфоз. В результаті цього різко зростає водопотреба в'язучого і знижується міцність. Основна маса кристалів вторинного кальцію сульфату утворюється не в просторі, а в середині материнської речовини.

Це і є основною причиною погіршення властивостей гіпсового каменю, оскільки зростання окремих уже гідратованих частинок двогідрату утруднене внаслідок присутності домішок (аморфної маси). Закристалізовані домішки, що знаходяться в фосфогіпсі, знижують активність сульфат-іонів, утруднюють утворення центрів кристалізації безпосередньо в розчині і перешкоджають переходу кальцію сульфату в міжкристалічний простір. Саме введення додатку полікарбоксилату сприяє стабілізації контактів між частинками двогідрату кальцію сульфату і тим самим створюється стабільна міцна структура гіпсового каменю (рис. 2.8) [26].



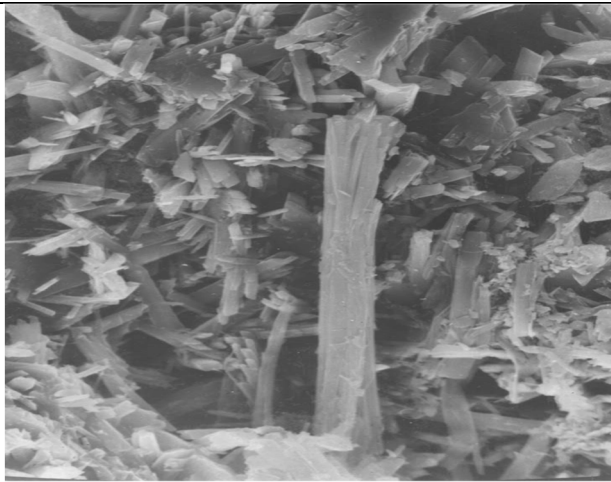
x 2000

а)



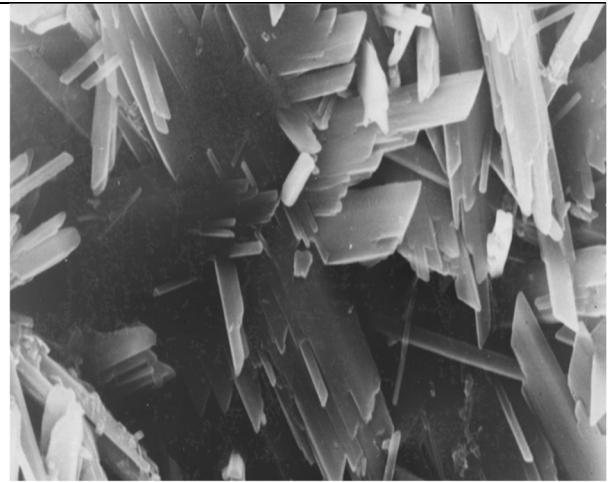
x 10000

б)



x 2000

в)



x 10000

г)

Рисунок 2.7 - Мікроструктура каменю на основі модифікованого гіпсового в'язучого з фосфогіпсу

Встановлено, що найефективнішим способом підвищення якості низьковипалених гіпсових в'язучих з фосфогіпсу є їх механо-хімічна активація в вібротлинах з одночасним введенням суперпластифікаторів нової генерації на основі полікарбоксилатів. Полікарбоксилати, завдяки своєї рідній дифільній структурі, здатні забезпечувати суттєве зниження водопотреби гіпсового в'язучого та впливати на структуроутворення гіпсового каменю.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ БАГАТОФАЗНИХ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ

3.1 Властивості модифікованих та композиційних гіпсових в'яжучих

Багато вчених [13, 14, 15, 25], надають велике значення вивченню будівельно-технічних властивостей гіпсового в'яжучого і можливості їх регулювання.

При розробці композиційних багатофазних гіпсових в'яжучих з фосфогіпсу значний практичний і науковий інтерес представляють дослідження високовипалених гіпсових в'яжучих [20, 31, 39]. До них відносять ангідритові в'яжучі та високовипалений гіпс (естрих-гіпс).

Широкі можливості використання модифікованих та композиційних гіпсових в'яжучих, одержаних на основі фосфогіпсу, для виробництва будівельних матеріалів та виробів в значній мірі визначаються будівельно-технічними властивостями матеріалів на основі цих в'яжучих та технологічними властивостями гіпсового тіста на стадії змішування з водою. Розглядаючи будівельно-технічні властивості гіпсових в'яжучих, необхідно зазначити, що вони пов'язані між собою і залежать від мікроструктури каменю, його щільності, вологості та параметрів гіпсового тіста.

У табл. 3.1 представлено фізико-механічні та будівельно-технічні властивості розроблених модифікованих гіпсових в'яжучих з фосфогіпсу.

Порівнюючи значення границі міцності при стиску в залежності від вологості та умов зберігання гіпсових зразків, необхідно зауважити, що на міцність гіпсового в'яжучого при стиску суттєво впливають умови зберігання, так як від цього залежить вологість матеріалу. Довготривале зберігання в'яжучих приводить до погіршення його властивостей і зниження міцності.

Таблиця 3.1 - Фізико-механічні та будівельно-технічні властивості гіпсових в'язучих з фосфогіпсу

В'язуче	Питома поверхня, м ² /кг	В/Г, %	Терміни тужавіння, хв		Міцність на стиск, МПа		Кр	W _m , %
			поч	кін	2 год	28 діб		
Гіпс з фосфогіпсу ГВФ-2	380	0,95	12	22	2,2	5,5	0,33	36,2
Модифіковане гіпсове в'язуче з фосфогіпсу	586	0,61	9	12	6,2	10,7	0,51	28,3
Композиційне гіпсове в'язуче з фосфогіпсу	488	0,48	8	12	4,6	13,3	0,58	21,2

Висока водопотреба гіпсових в'язучих з фосфогіпсу призводить до того, що вироби з них відрізняються підвищеною пористістю (до 55-65%). У зв'язку з цим, досліджено вплив водогіпсового відношення бездобавочного та модифікованого гіпсових в'язучих з фосфогіпсу на показники його міцності (рис 3.1).

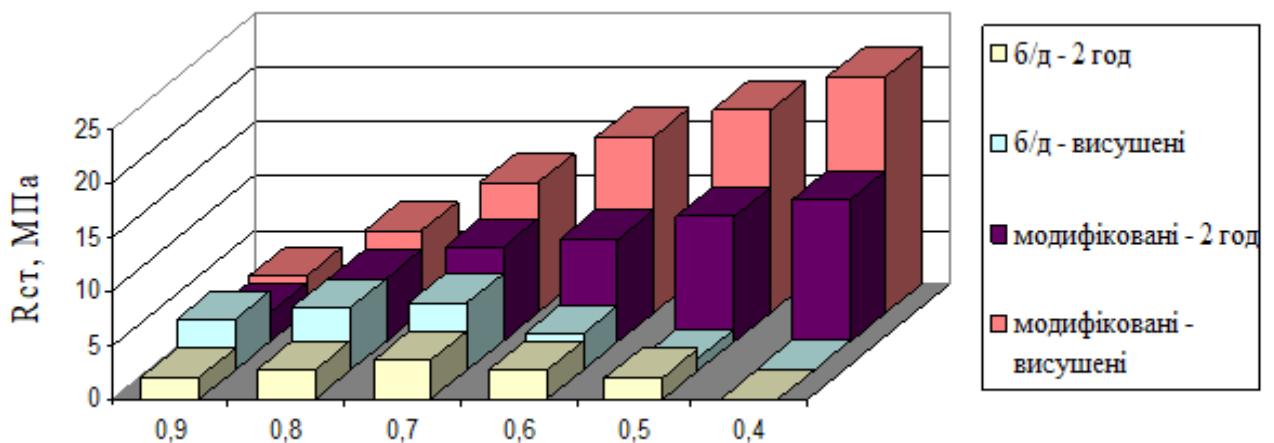


Рисунок 3.1 - Вплив водопотреби на міцність гіпсового каменю на основі бездобавочного та модифікованого в'язучих з фосфогіпсу

Встановлено, що при зменшенні водогіпсового відношення для в'язучих з фосфогіпсу без додатків не вдається досягти високої міцності. Разом з тим, для модифікованих низьковипалених гіпсових в'язучих з фосфогіпсу міцність гіпсового каменю сягає 20-25 МПа.

Будівельно-технічні властивості гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу представлені на рис. 3.2. В результаті проведених досліджень спостерігається підвищення середньої густини гіпсового каменю на основі модифікованого гіпсового в'язучого з 1120-1250 до 1655-1710 кг/м³ і зниження загальної пористості з 52 до 32%.

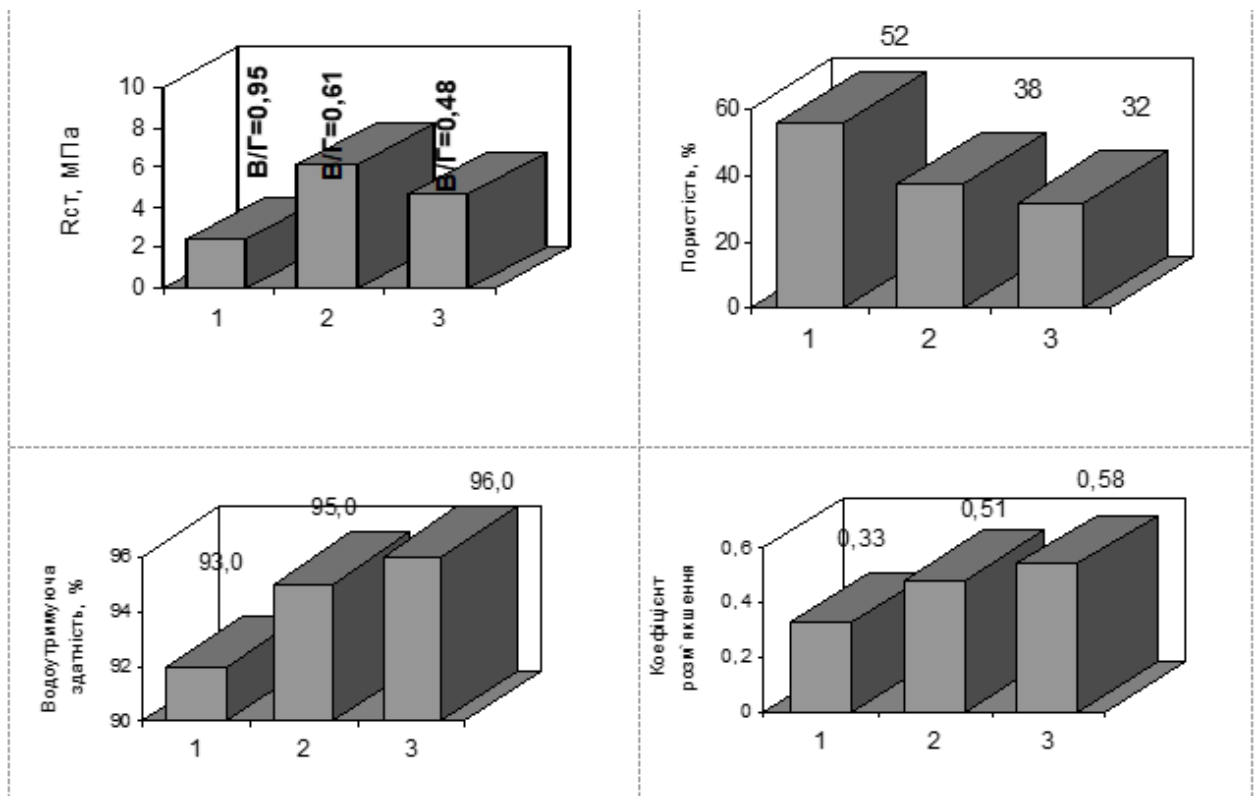


Рисунок 3.2 - Будівельно-технічні властивості гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу: 1 - бездодаткове; 2 - модифіковане; 3 – композиційне [26]

Гіпсові в'язучі характеризуються наступними показниками об'ємного розширення: камінь модифікованого гіпсового в'язучого – 0,18%; камінь з композиційного гіпсового в'язучого – 0,20%. Характеристика міцності матеріалу безпосередньо пов'язана з його структурою. Характер пористості визначає основні властивості матеріалу – міцність, водопроникність,

стійкість до зовнішніх впливів та довговічність матеріалів. При введенні комплексних хімічних додатків, що містять суперпластифікатори та активатори тверднення, зменшується кількість води замішування гіпсового тіста, знижується загальна пористість та ущільнюється структура гіпсового каменю. Отримані в результаті проведених досліджень показники будівельно-технічних властивостей модифікованих та композиційних гіпсових в'язучих свідчать про їх високу ефективність.

Таблиця 3.2 - Характеристики модифікованих та композиційних гіпсових в'язучих з фосфогіпсу [26]

Назва показників		Вид в'язучого	
		МГВФ - 6	КГВФ - 13
Марка в'язучого		Г - 6	Г - 13
Стандартна консистенція, %		61	48
Терміни тужавіння, хв	початок	7	8
	кінець	12	12
Границя міцності, МПа	при стиску	6,2 (2 год)	13,2 (28 діб)
	при вигині	2,1 (2 год)	2,8 (28 діб)
Залишок на ситі, мас. %	A008	0	0
	A02	0,8	1,2
Питома поверхня, м ² /кг		586	488
Об'ємне розширення, %		0,18	0,20
Водопоглинання, (Wm) %		28,3	21,2
Водостійкість (Кр)		0,51	0,58

При температурі 400°C проходить перебудова кристалічної ґратки півгідрату кальцію сульфату в кристалічну структуру ангідриту, проте властивості матеріалу суттєво не відрізняються. Кристали зберігають свою вихідну форму та розміри, що характерні для моноклінної сингонії [69]. При цьому відбувається псевдоморфне заміщення гіпсу ангідритом. Звідси випливає висновок про те, що морфологія фаз гіпсових в'язучих суттєво не змінюється. Перехід розчинного ангідриту в нерозчинний супроводжується

розкладом псевдоаморфних форм кристалів на невеликі кристалики ангідриту ромбічної сингонії. При $T=600-620^{\circ}\text{C}$ можна помітити незначний ендотермічний ефект, який відповідає переходу розчинного ангідриту в нерозчинний.

У [26] доведено, що продукти дегідратації фосфогіпсу та природного гіпсового каменю, одержані при $T=600^{\circ}\text{C}$, відповідають лініям ангідриту ($d/n = 0,164; 0,174; 0,186; 0,208; 0,220; 0,232; 0,246; 0,285$ та $0,349$ нм). Інтенсивності ліній ангідриту суттєво не відрізняються між собою, а ліній півгідрату та двогідрату не виявлено. При одержанні високовипаленого гіпсу з фосфогіпсу та природного гіпсового каменю на дифрактограмах, крім ліній ангідриту ($d/n = 0,164; 0,174; 0,186; 0,208; 0,220; 0,232; 0,246; 0,285; 0,349$), виявлено лінію з $d/n = 0,338$ нм. Слід відзначити, що на загальному фоні лінії ангідриту при $T = 900^{\circ}\text{C}$ з $d/n = 0,164; 0,174; 0,186$ та $0,285$ нм є більше інтенсивними в порівнянні з ангідритовим в'язучим з $T=600^{\circ}\text{C}$. Це свідчить про деякі морфологічні відмінності ангідритового в'язучого та естрих-гіпсу, що пов'язано з особливостями зернистої структури в'язучого. Суттєвих відмінностей між в'язучими з фосфогіпсу та з природного гіпсового каменю на дифрактограмах не спостерігається. Для одержання високовипалених гіпсових в'язучих згідно ДСТУ Б.В 2.7-2-93 використано кондиційний фосфогіпс, нейтралізований 2 мас.% негашеного вапна [45].

Встановлено (табл. 3.3), що після випалу фосфогіпсу до температури 900°C та використанні різних типів активаторів можна одержати високовипалене в'язуче з дещо вищими показниками міцності ($17...25$ МПа) у порівнянні з ангідритовим в'язучим ($15...20$ МПа). Терміни тужавіння ангідритових в'язучих у порівнянні з естрих-гіпсом є дещо коротшими.

Для дослідження впливу вільного CaO на гідратацію і властивості в'язучих додатково визначено його вміст. Кількість CaO у в'язучому не повинна перевищувати 1,5 мас.%, однак із збільшенням температури випалу кількість вільного CaO дещо зростає (табл. 3.4). Це пояснюється частковим розкладом ангідриту CaSO_4 з утворенням вільного CaO .

Таблиця 3.3 - Властивості ангідритових в'язучих та естрих-гіпсу з активаторами тверднення

Вид в'язучого	Вид активатора	Кількість активатора, мас.%	НГ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, через 28 діб
				початок	кінець	
ангідрит	Na ₂ SO ₄	1,5	48	1-50	3-00	12,3
ангідрит	K ₂ SO ₄	1,5	48	1-20	2-10	20,1
ангідрит	Na ₂ S ₂ O ₃	1,5	46	1-40	2-50	18,7
естрих-гіпс	Na ₂ SO ₄	1,5	31	2-00	3-40	16,5
естрих-гіпс	K ₂ SO ₄	1,5	31	1-00	2-40	21,7
естрих-гіпс	Na ₂ S ₂ O ₃	1,5	29	1-55	3-00	24,5

Таблиця 3.4 - Вплив температури випалу фосфогіпсу на властивості високовипалених гіпсових в'язучих

Температура випалу, °С	Питома поверхня, м ² /кг	Вміст СаОв, мас.%	НГ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності при стиску, МПа, через 28 діб
				поч	кін	
800	435	2,3	41	9-00	12-00	17,5
900	475	2,7	33	7-30	9-30	21,7
1000	460	3,8	28	7-00	8-00	28,5

У ході реакції гідратації перетворення ангідриту в двоводний гіпс протікає дуже повільно. В даному випадку, при одержанні в'язучого на основі естрих-гіпсу роль активатора відіграє оксид кальцію, який частково утворюється внаслідок дисоціації кальцію сульфату. Разом з тим, ступінь гідратації гіпсового в'язучого з фосфогіпсу є низьким.

Дослідження впливу активаторів - натрію тіосульфату і роданіду - на фізико-механічні та реологічні властивості естрих-гіпсу. Як видно з табл. 3.5, використання Na₂S₂O₃ та NaCNS прискорює початок тужавіння в 4-5 раз, а кінець тужавіння в 2-3 рази. Більш ефективнішим виступає додаток натрію тіосульфату.

Таблиця 3.5 - Вплив активаторів тверднення на властивості високовипаленого гіпсу [26]

Вид додатку	Кількість додатку, мас.%	НГ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності при стиску, МПа, через, діб		
			початок	кінець	1	7	28
б/д	-	33	7-30	9-30	1,6	11,7	18,3
Ca(OH) ₂	2,0	36	3-40	8-50	2,5	13,3	21,6
Na ₂ S ₂ O ₃	1,5	31	2-00	3-00	4,6	20,7	28,6
NaCNS	1,5	31	2-40	3-20	4,0	18,5	24,4

Для виявлення ефективності комплексного активатора тверднення, що містить натрію тіосульфат і натрію роданід, паралельно досліджено вплив сульфатів K₂SO₄ і Na₂SO₄ як базових активаторів тверднення (табл. 3.6). Встановлено, що K₂SO₄ виступає ефективним активатором на ранніх стадіях гідратації, однак, внаслідок утворення з гіпсом комплексної солі сингеніту, з часом його ефективність знижується. Високорозчинні добавки натрію тіосульфату і роданіду не утворюють комплексних солей і з часом їх ефективність не знижується.

Таблиця 3.6 - Вплив активаторів тверднення на властивості естрих-гіпсу (Твип=900°C)

Вид додатку	Кількість додатку, мас.%	НГ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Ступінь гідратації (28 діб), %	Границя міцності при стиску, МПа, через, діб		
			початок	кінець		1	7	28
б/д	-	33	7-00	9-10	46	3,3	8,6	18,4
K ₂ SO ₄	1,5	33	0-50	1-30	77	14,8	21,2	32,9
Na ₂ SO ₄	1,5	33	2-00	3-00	58	6,6	12,7	24,6
Na ₂ S ₂ O ₃ , NaCNS	1,5	31	1-40	2-30	74	9,8	17,1	34,8

Ступінь гідратації в'язучого через 28 діб при використанні комплексного активатора на основі натрію тіосульфату та роданіду в порівнянні з в'язучим без активатора зростає від 46 до 74%. Терміни тужавіння закономірно прискорюються.

Додатки натрію тіосульфату та роданіду суттєво інтенсифікують процеси тверднення високовипалених гіпсових в'язучих, що дає змогу використовувати їх в якості ефективних прискорювачів.

Встановлено, що введення активаторів тверднення призводить до зростання ступеня гідратації в'язучого на 25–30%. Так, введення до високовипаленого гіпсу 1,5 мас.% активатора на основі натрію тіосульфату і роданіду призводить до прискорення гідратації ангідриду через 1 та 7 діб відповідно на 35 та 42% [26].

При використанні цих активаторів спостерігається деяке зменшення нормальної густоти гіпсового тіста. Разом з тим, для зменшення води замішування в'язучого виникає необхідність вивчення впливу додатків-пластифікаторів на властивості естрих-гіпсу.

Таблиця 3.7 - Вплив пластифікаторів на властивості естрих-гіпсу

Вид додатку	Кількість додатку, мас.%	НГ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності при стиску, МПа, через, діб		
			початок	кінець	1	7	28
б/д	-	31	1-40	2-30	8,8	16,2	28,4
ЛСТ	0,2	27	2-20	3-20	7,6	14,3	19,6
С-3	1,0	25	2-00	3-00	8,1	15,8	29,3
FK	1,0	23	1-50	2-50	9,5	17,7	33,1

Для зниження нормальної густоти гіпсового тіста та підвищення міцності гіпсового каменю в його склад вводили пластифікатор

лігносульфонат технічний (ЛСТ), а також суперпластифікатори на основі сульфонафтальінформальдегіду (С-3) та полікарбоксилату (FK).

У [26] встановлено, що найвищими показниками міцності характеризується естрих-гіпс з додатком 1,0 мас.% полікарбоксилату. При введенні полікарбоксилату покращуються реологічні властивості естрих-гіпсового тіста та зростає міцність гіпсового каменю. Так, при нормальній густоті міцність гіпсового каменю становить 28,4 МПа, а при вмісті 1 мас.% FK зростає до 33,1 МПа.

При дослідженні впливу полікарбоксилату на властивості естрих-гіпсу отримано результати, які показали збільшення міцності гіпсового каменю. Встановлено (рис. 4.5), що із збільшенням кількості додатку від 0,5 % до 1,5 мас.% та зменшенням води замішування міцність гіпсового каменю зростає при В/Г=0,30 від 18,3 МПа до 25,4 МПа. Введення більш, ніж 2,0% додатку призводить до зниження міцності гіпсового каменю. Звідси випливає, що оптимальний вміст додатку полікарбоксилату становить 1,5 мас.%. Таким чином, при введенні активаторів тверднення на основі натрію тіосульфату і роданіду та суперпластифікатора полікарбоксилату досягаються кращі властивості в'язучого на основі естрих-гіпсу.

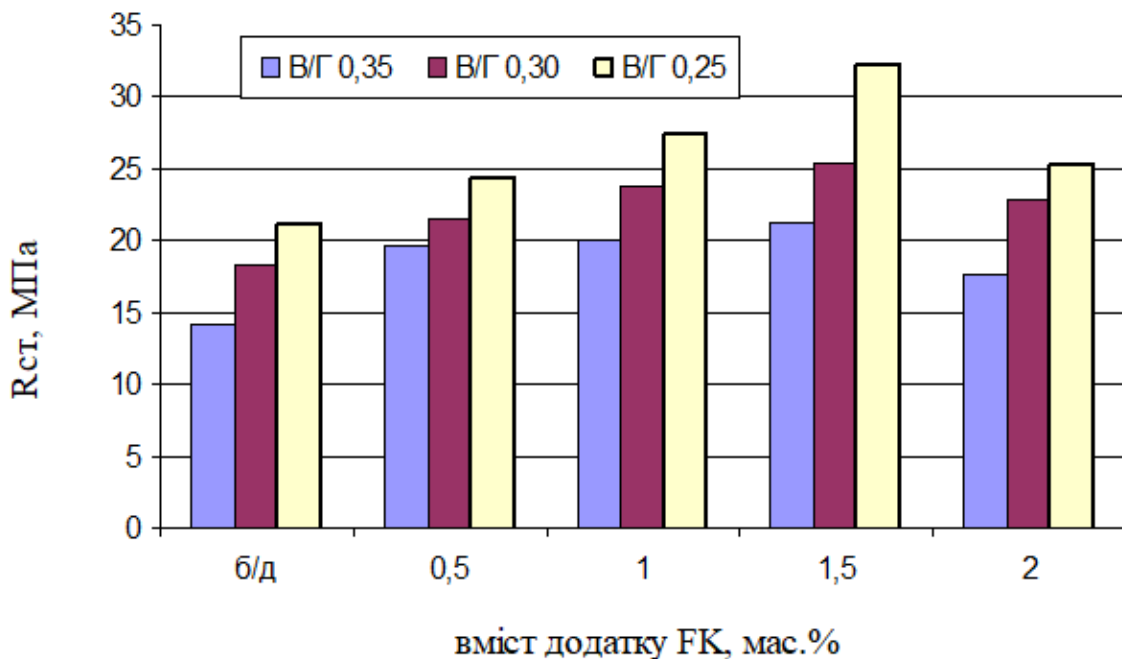


Рисунок 3.3 - Вплив полікарбоксилату FK на міцність гіпсового каменю на основі високовипаленого гіпсу

3.2 Покращення фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей високовипалених гіпсових в'язучих

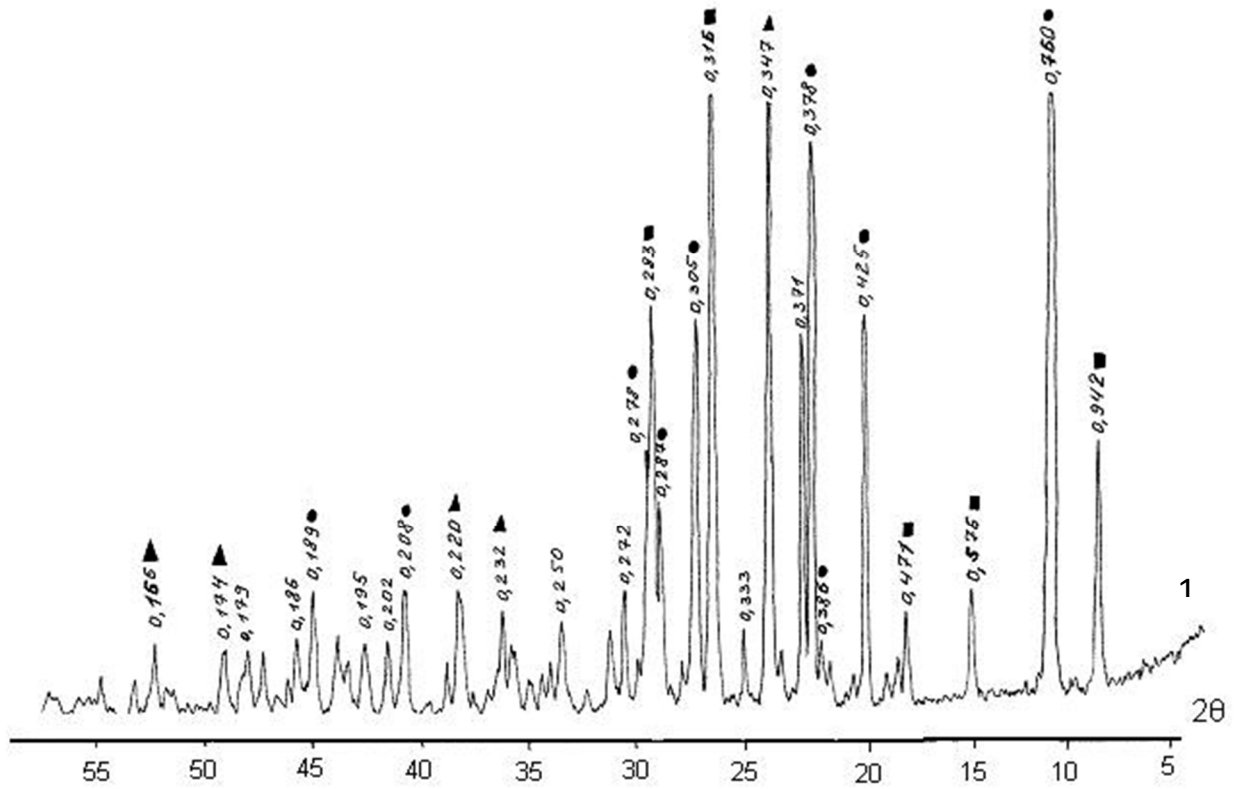
Суттєве покращення комплексу фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей високовипалених гіпсових в'язучих можна досягнути при використанні комплексних додатків поліфункціональної дії, які включають поверхнево-активні речовини і електроліти [30, 59, 60, 71].

При цьому електроліти забезпечують здатність в'язучого до гідратації та необхідні терміни тужавіння в'язучого, а суперпластифікатори збільшують рухливість гіпсового тіста.

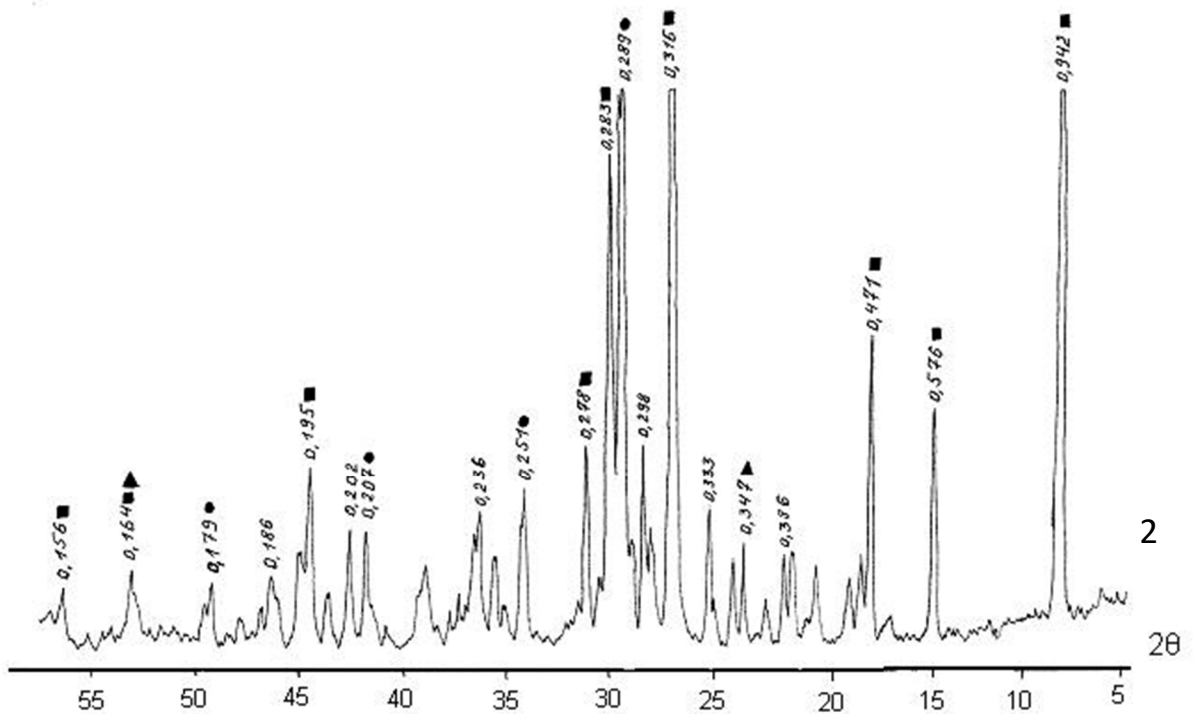
Для вивчення процесів гідратації високовипалених гіпсових в'язучих з активаторами різної активності досліджено їх взаємодію з утворенням двоводного гіпсу. Для цього в хімічно чистий ангідрит вводили активатори тверднення (калію і натрію сульфат та високорозчинні електроліти – натрію тіосульфат і роданід). Солі розчиняли в дистильованій воді в присутності в'язучих і через 24 год піддавали рентгенофазовому аналізу. При цьому використовували суспензію у співвідношенні 1:10 [22]. Так, лише при використанні Ca_2SO_4 виявлено утворення подвійної солі сингеніту $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Як видно з рис. 3.4, при надлишку активатора Ca_2SO_4 в модельній системі на дифрактограмах виявлено лінії, що відповідають сингеніту ($d/n = 0,195; 0,278; 0,283; 0,316; 0,471; 0,576$ та $0,942$ нм) та частині ангідриту ($d/n = 0,164; 0,186; 0,349$ нм) і калію сульфату ($d/n = 0,179; 0,251; 0,289$ нм). Це свідчить про те, що реакція гідратації ангідриту в присутності Ca_2SO_4 проходить швидко, а після утворення сингеніту – повільно.

При надлишку ангідриту в модельній системі на дифрактограмах виявлено лінії, що відповідають частині сингеніту $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 0,316; 0,471; 0,576; 0,942$ нм) та ангідриту ($d/n = 0,349$ нм). Разом з тим, реакція гідратації ангідриту проходить слабше, що підтверджують наявні лінії двоводному гіпсу ($d/n = 0,208; 0,267; 0,286; 0,305; 0,378; 0,427$ та $0,756$ нм). Калію сульфату в системі не виявлено [26].



▲- CaSO_4 ; ● - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■- $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



▲- CaSO_4 ; ● - K_2SO_4 ; ■- $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рисунок 3.4 - Дифрактограми продуктів з додатком калію сульфату: 1 – при недостатці Ca_2SO_4 ; 2 – при надлишку Ca_2SO_4 [26]

Це свідчить про те, що він зв'язується в сингеніт і реакція утворення двогідрату кальцію сульфату в присутності сингеніту проходить із затухаючим ефектом.

При дослідженні впливу активаторів тверднення - високорозчинних електролітів натрію тіосульфату і роданіду виявлено, що вони сприяють активації системи на протязі усього процесу гідратації.

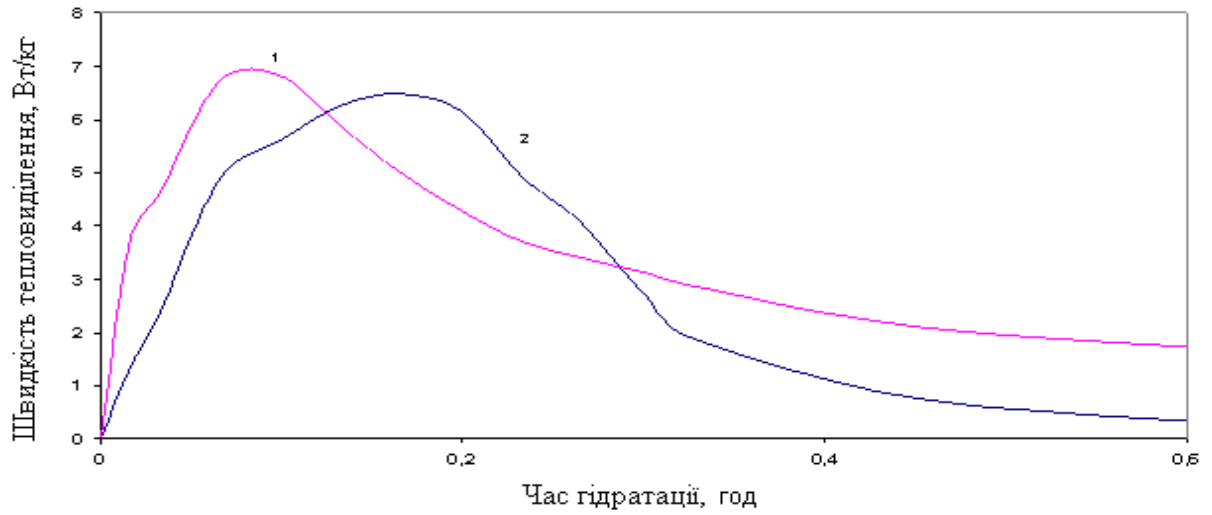
Такий активатор як K_2SO_4 виступає активним прискорювачем тверднення, сприяє утворенню центрів кристалізації, однак, через наступне швидке зв'язування в сингеніт, не є достатньо ефективним. Натрію тіосульфат та роданід, які володіють високою розчинністю та підвищеною водоутримуючою здатністю, не утворюють з $CaSO_4$ стабільних продуктів і продовжують свою дію як активатори.

Після дегідратації кальцію гідроксиду при $520^\circ C$, який частково міститься у нейтралізованому фосфогіпсі, виявляється активуючий вплив вільного CaO на міцність високовипалених гіпсових в'язучих. Разом з тим, міцність таких в'язучих є низькою.

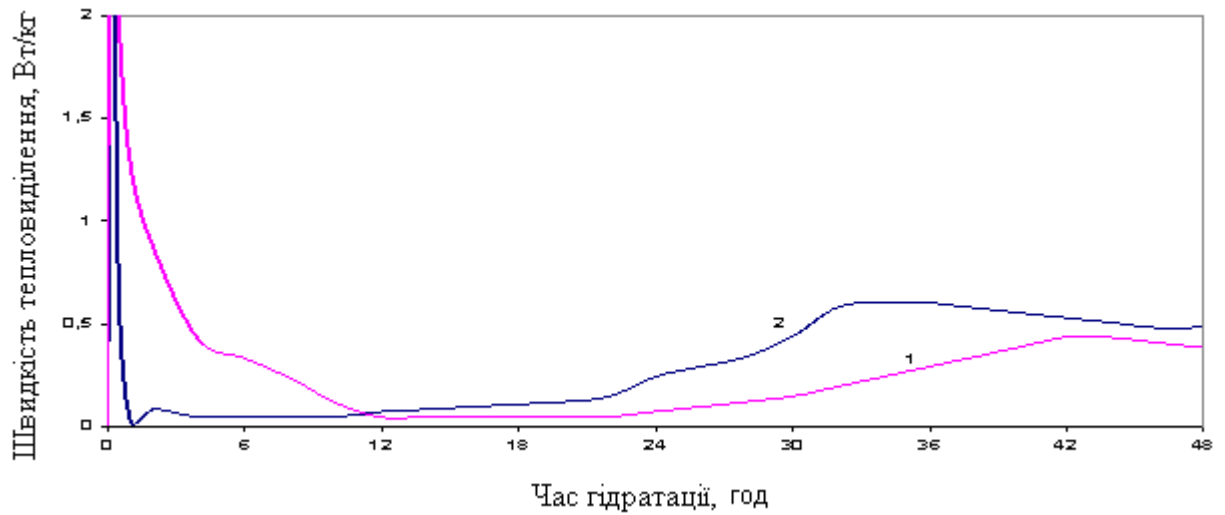
З метою вивчення особливостей гідратації високовипалених гіпсових в'язучих з фосфогіпсу, модифікованих поліфункціональними додатками, досліджено їх термодинамічні характеристики (табл. 3.8 та рис. 3.5).

Таблиця 3.8 - Термодинамічні характеристики гідратації зразків гіпсових в'язучих [26]

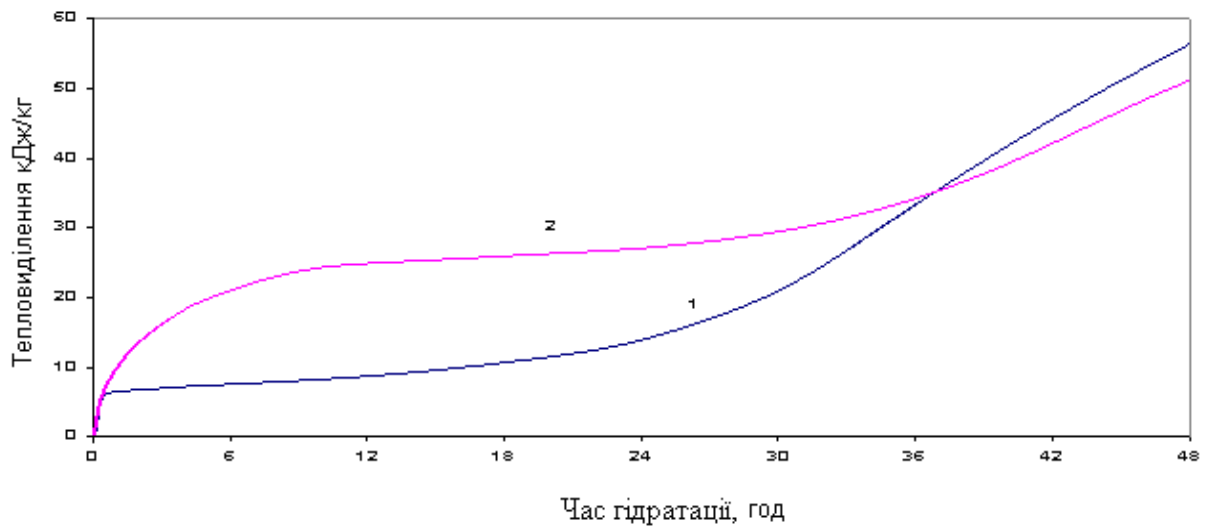
Вид гіпсового в'язучого з фосфогіпсу	Час досягнення максимуму швидкості тепло-виділення, τ , год-хв		Величина максимумів швидкості тепло-виділення, $dQ/dt=f(\tau)$, Вт/кг		Тривалість індукційного періоду t_{ind} , год	Повнота тепло-виділення, Q , кДж/кг, через	
	перший	другий	перший	другий		24 год	48 год
модифіковане ангідритове в'язуче	0-10	42-00	6,7	0,4	35	25	59
модифікований естрих-гіпс	0-17	34-00	6,5	0,8	22	13	54



а



б



в

Рисунок 3.5 - Швидкість (а, б) та повнота тепловиділення (в) при гідратації в'яжучих з фосфогіпсу: 1 - ангідрит; 2 - естрих-гіпс [26]

При гідратації ангідритового в'язучого, модифікованого КХД, перший екзоефект проявляється через 10 хв і досягає 6,7 Вт/кг. Тривалість індукційного періоду становить 35 год. Другий екзоефект (0,4 Вт/кг) спостерігається через 34 год. Теплота гідратації за першу та другу добу складає відповідно 25 та 59 кДж/кг. При твердненні естрих-гіпсу, модифікованого КХД, показник швидкості тепловиділення першого екзоефекту є дещо нижчим (6,5 Вт/кг) порівняно з ангідритовим в'язучим і проявляється через 17 хв. Другий максимум швидкості тепловиділення (0,8 Вт/кг) фіксується через 34 год. Тривалість індукційного періоду скорочується до 22 год. Теплота гідратації за першу та другу добу складає відповідно 13 та 54 кДж/кг.

Протягом 48 год гідратація в'язучого продовжується і не зафіксовано повноти проходження реакції. Слід відзначити, що в естрих-гіпсі, одержаному на основі фосфогіпсу, спостерігаються дещо прискорені початкові стадії гідратації в'язучого та вища повнота взаємодії, порівняно з ангідритовим в'язучим, однак при подальшій гідратації відбувається поступове зниження термодинамічних характеристик гідратації як естрих-гіпсу, так і ангідритового в'язучого.

Результати калориметричного вивчення гідратації модифікованих високовипалених гіпсових в'язучих з фосфогіпсу показали, що перший екзоефект обумовлений явищем змочування та часткового розчинення порошку в'язучого на поверхні частинок. Другий екзоефект характеризує пік гідратації в період утворення двогідрату кальцію сульфату на межі розподілу фаз ангідриту та двоводного гіпсу і формування його структури.

Таким чином, використання комплексного хімічного додатку прискорює гідратацію високовипалених гіпсових в'язучих на 1-2 порядки. Ефективність заміни традиційних активаторів тверднення на більш ефективні і дешевші типу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaCNS в поєднанні з сучасними суперпластифікаторами дає змогу одержати модифіковані високовипалені гіпсові в'язучі з високою міцністю та покращеними експлуатаційними властивостями [26].

3.3 Особливості процесів гідратації і структуроутворення гіпсового в'язучого

Процеси, які проходять при гідратації гіпсового в'язучого і формування мікроструктури каменю, визначають його основні будівельно-технічні властивості.

Дослідження особливостей гідратації і структуроутворення композиційних багатофазних гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу має важливе значення на практиці для виготовлення високоякісних будівельних матеріалів та виробів.

Ступінь гідратації композиційного гіпсового в'язучого визначався аналогічно як для низьковипаленого в'язучого. В якості аналітичної використано лінію двогідрату кальцію сульфату з $d/n = 0,756$ нм, що відповідає сумарній гідратації півгідрату кальцію сульфату та ангідриту з утворенням двоводного гіпсу. Встановлено, що гідратація композиційного багатофазного гіпсового в'язучого через 2 год проходить на 39,6%, а через 3 доби – на 65,2%. Ступінь гідратації композиційного багатофазного гіпсового в'язучого через 28 діб становить 82,5%.

Мікроструктура каменю на основі композиційного багатофазного гіпсового в'язучого (рис. 3.6) представляє собою конгломерат, що складається із кристалів двогідрату кальцію сульфату, які тісно переплетені між собою, та частин гідратованого естрих-гіпсу у вигляді зернин, які зрощені в суцільну масу.

Введення комплексного хімічного додатку впливає на форму та розміри кристалів гіпсового каменю і приводить до зміни його фізико-механічних властивостей. Для мікроструктури композиційного багатофазного гіпсового в'язучого в затверділому камені характерною є наявність кристалів зернистої та пластинчастої форми.

Вивчаючи реологічні і фізико-механічні властивості композиційних багатофазних гіпсових в'язучих із наперед заданими властивостями та їх

використання в різних галузях будівництва, проведено дослідження багатофазних гіпсових в'язучих з різною кількістю естрих-гіпсу.

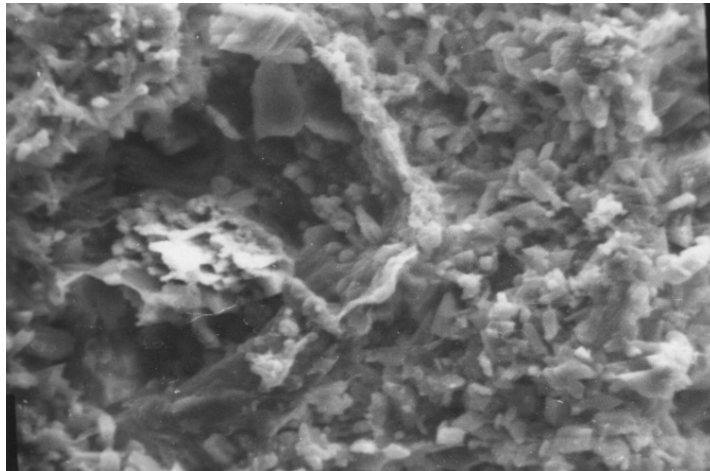


Рисунок 3.6 - Мікроструктура каменю модифікованого композиційного багатофазного гіпсового в'язучого, гідратованого 6 місяців

Таблиця 3.9 - Властивості модифікованих багатофазних гіпсових в'язучих

Склад модифікованого композиційного гіпсового в'язучого*, мас.%		Стандартна консистенція по Суггар-ду, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності при стиску, МПа, через			
β-пів-гідрат	естрих-гіпс		поч	кін	2 год	7 діб	28 діб	90 діб
100	0	61	0-08	0-14	6,2	7,5	9,6	9,6
90	10	57	0-08	0-14	5,3	9,8	12,2	12,3
80	20	55	0-08	0-14	4,1	10,6	12,6	14,8
70	30	52	0-08	0-14	3,7	11,3	14,5	15,4
50	50	48	0-09	0-15	3,1	11,8	15,2	16,1
25	75	43	0-12	0-17	1,7	12,4	16,1	18,3
5	95	38	0-15	0-24	-	12,8	18,4	24,2
0	100	26	2-30	3-20	-	14,3	28,1	31,5

* - 1,5 мас.% КХД

Комплексний хімічний додаток вводили в кількості 1,5 мас.% від маси в'язучого. Результати досліджень (табл. 3.9) свідчать, що введення частини естрих-гіпсу в композиційне гіпсове в'язуче суттєво знижує водогіпсове відношення (30-50 мас.%), порівняно з в'язучим без естрих-гіпсу, та підсилює міцність гіпсового каменю через 28 діб на 25...40%.

Таким чином, застосування в будівництві композиційних гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу з використанням естрих-гіпсу та комплексного хімічного додатку є ефективним шляхом підвищення міцності гіпсового каменю.

3.4 Підвищення водостійкості гіпсових в'язучих

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, Technocon, SikaPlast 520 на зміну водогіпсового відношення та властивості гіпсового в'язучого (табл. 3.10). 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 Wp знижують водопотребу гіпсу до 57 %. Введення хімічних добавок впливає на терміни тужавіння гіпсу.

Таблиця 3.10 - Характеристика хімічних добавок

Назва добавки	Властивості добавок					
	Колір	Густина, г/см ³	Вміст сухої речовини, %	pH	Вміст луку (Na ₂ Oекв)	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	4,5	≤0,2%	≤0,1%

Таблиця 3.11 - Вплив хімічних добавок на властивості гіпсового в'язучого

Добавка	Вміст добавки, мас. %	Водо-потреба (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 Wp	0,4	57	178	5,5	0,41
Technoson Wp	0,8	57	180	5,8	0,42

Залежність термінів тужавіння гіпсового тіста від вмісту добавки SikaPlast-520 наведено на рис. 3.7. 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 Wp прискорюють терміни тужавіння гіпсового тіста. Так, використання добавки DYNAMON Sp1 у кількості 1 та

1,5 мас.% та добавки Technoson Wp 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 [77].

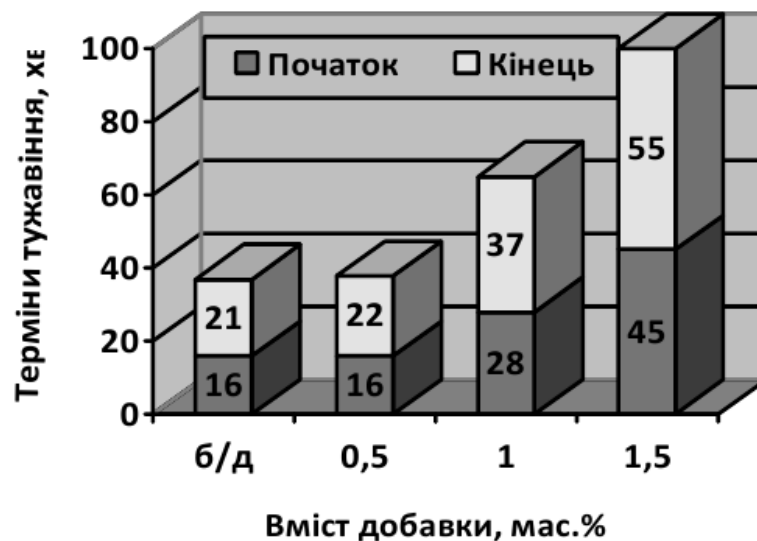


Рисунок 3.7 - Вплив добавки Sika Plast 520 на терміни тужавіння гіпсового тіста [77]

Коефіцієнт розм'якшення гіпсового каменю при цьому зростає до 0,49–0,51. Добавка Technoson Wp 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 винесення ТЕС. Різновидом в'язучих при виробництві гіпсобетонів є гіпсоцементнопуцо-ланові в'язучі композиції, застосування яких забезпечує поряд із підвищенням міцності зменшення питомої витрати в'язучих, інтенсифікування технологічного процесу виробництва виробів.

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 [77].

Досліджено вплив додавання золи винесення та портландцементу до гіпсу з метою підвищення його міцності та водостійкості. Для підвищення міцності гіпсоцементнопуцоланового в'язучого досліджували вплив механоактивації золи винесення з портландцементом на міцність та водостійкість одержаного гіпсоцементнопуцоланового в'язучого (ГЦПВ).

Механоактивацію золи винесення та портландцементу здійснювали у лабораторному вібротоліні МВ-25. Водов'язуче відношення при виготовленні ГЦПВ становило 0,59. Результати досліджень впливу золи винесення та портландцементу на міцність і водостійкість гіпсового каменю наведено на рис. 3.8.

Так, міцність ГЦПВ на основі неактивованих золи винесення 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 золюю винесення та портландцементом 0,72, тоді як на основі гіпсу – 0,38 ($\Delta K_p=89\%$) [77].

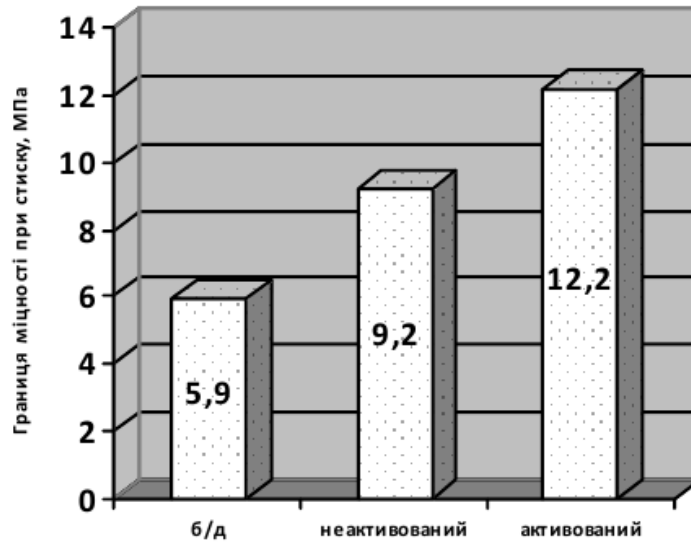


Рисунок 3.8 - Міцність гіпсоцементнопуцоланового в'язучого [77]

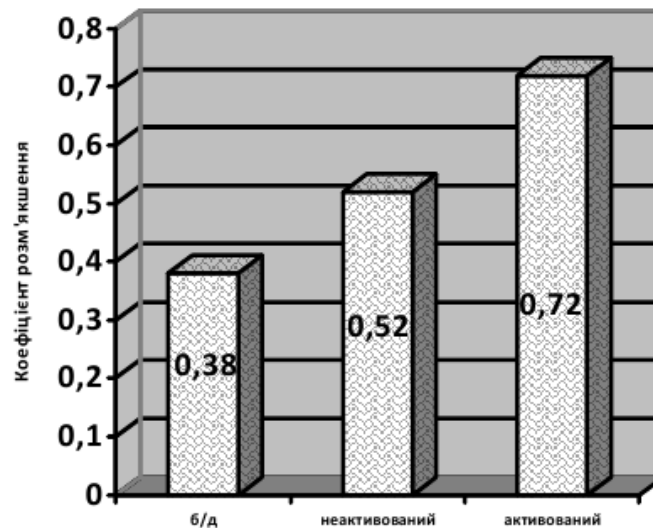


Рисунок 3.9 - Водостійкість гіпсоцементнопуцоланового в'язучого [77]

Таким чином, ефективним шляхом підвищення водостійкості гіпсу є одержання гіпсоцементнопуцоланового в'язучого на основі механоактивованих золи винесення та портландцементу.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Техніка безпеки, охорона навколишнього середовища при виробництві гіпсових в'язучих

Велике значення при виробництві гіпсового в'язучого мають питання охорони праці. При проектуванні, будівництві та експлуатації нових та реконструйованих діючих підприємств по виробництву будівельного гіпсу та інших в'язучих необхідно керуватися «Санітарними нормами промислових підприємств» та «Правилами по техніці безпеки в гіпсовій промисловості».

При виробництві гіпсу та виробів з нього несприятливі умови праці найчастіше обумовлюються підвищеною концентрацією пилу та вологи в повітрі приміщень, недостатньою тепловою ізоляцією печей, варочних котлів, сушильних барабанів, а також витіканням через щілини димо-вих газів в приміщення, що може призвести до опіків та отруєнню, ненадійним огороженням обертаючих частин окремих апаратів та механізмів, дробин, прямиків і т.д.

Щоб попередити пиловидалення, необхідні сучасні пиловловлюючі пристрої. Ефективні багатоступеневі системи очистки, в яких на першій стадії в пилоосаджувальних камерах та цикло-нах уловлюються крупні частинки, на другій – в циклонах та батарейних циклонах – більш дрібні і на третій – в електрофільтрах (гарантують очистку газів від пилу не менш чим на 98) – осідають найдрібніші фракції.

Для боротьби з пилом необхідно все технологічне та транспортне обладнання, в якому утворюється пил, заключати в герметичні суцільні металеві кожухи з щільно закритими наглядовими та ремонтними люками, дверцятами та іншими отворами.

В місцях утворення пилу та газів необхідно окрім загальної вентиляції місцеву аспірацію для видалення пилу та газів безпосередньо з точок їх утворення.

Труби, які підводять пар до варочних котлів, сушильних барабанів та інших агрегатів треба приєднати до пилоосаджувальної системи для уловлювання пилу.

Для покращення санітарних умов праці на гіпсових та інших заводах в'яжучих речовин особливе значення має заміна механічного транспорту пневматичним, використання для очистки запиленого повітря електрофільтри та герметизація обладнання, яке виділяє пил.

Всі частини приводів, які обертаються, та інших механізмів потрібно належним чином огородити. На підприємствах повинна бути звукова та світлова сигналізація, яка би попереджала обслуговуючий персонал про пуск того чи іншого обладнання, а також про неполадках на окремих технологічних переділах, які можуть призвести до аварії.

Всі струмопровідні частини повинні бути ізольовані, а металеві частини механізмів та апаратів заземлені на випадок пошкодження ізоляції.

Створення безпечних умов праці повинно забезпечуватися також подальшим вдосконаленням технології, повної механізації та автоматизації всіх виробничих процесів.

4.2 Вимоги безпеки і охорони навколишнього середовища

Камінь і щебінь, що використовуються для виробництва гіпсових в'яжучих матеріалів та при виготовленні цементу, відносяться до малонебезпечних речовин і відповідають IV класу згідно з ГОСТ 12.1.007.

Камінь і щебінь належать до групи негорючих матеріалів згідно з ГОСТ 12.1.004 і є пожежовибухобезпечними.

Камінь і щебінь повинні відповідати вимогам ДБН В. 1.4-0.01, ДБН В.1.4-1.01. ДСТУ Б В.2.7-104-2000 С.6

Ефективна сумарна питома активність природних радіонуклідів не повинна перевищувати 370 Бк/кг.

У кар'єрах з виробництва каменю і щебеню треба дотримуватись Правил безпеки при розробці, родовищ корисних копалин відкритим способом згідно з ДНАОП 1.2.90-1.01.

Освітлення кар'єру в темний час доби, природне і штучне освітлення території підприємства, виробничих та адміністративних приміщень повинне відповідати вимогам СНіП 11-4.

В адміністративних та виробничих приміщеннях необхідно дотримуватись вимог санітарної та пожежної безпеки приміщень згідно з ОНТП 24; ГОСТ 13.1.004 та електробезпеки згідно з ГОСТ 12.1.019.

Виробничі приміщення повинні бути обладнані системами припливно-втяжної вентиляції, аспірації та опалення за ГОСТ 12.4.021 та СНіП 2.04.05, освітлення - за СНіП 11-4, водопровідною системою та каналізацією - за СНіП 2.04.01, питною водою - за ГОСТ 2874, побутовими приміщеннями - за СНіП 2.09.04.

Мікроклімат у виробничих приміщеннях повинен відповідати вимогам ГОСТ 12.1.005 і СН №4088.

Технологічне обладнання та виробничі процеси повинні відповідати вимогам безпеки згідно з ГОСТ 12.2.003, ГОСТ 12.3.002 і СП 1042.

Рівні звукового тиску і рівні шуму на робочих місцях у кар'єрі, приміщеннях і на території підприємства не повинні перевищувати гранично допустимих величин згідно з ГОСТ 12.1.003.

Все стаціонарне обладнання і трубопроводи в кар'єрі, приміщеннях повинні бути заземлені відповідно до вимог ДНАОП 1.1.10-1.01, ДНАОП 0.00-1.21 та ГОСТ 12.1.030.

Вантажно-розвантажувальні роботи повинні здійснюватись відповідно до вимог ГОСТ 12.3.009 та СНіП III-4, а переміщення вантажів - згідно з ГОСТ 12.3.020.

До роботи на обладнанні та до виконання вантажно-розвантажувальних робіт допускаються особи не молодше 18 років, які пройшли навчання з правил експлуатації обладнання і мають посвідчення про складання іспитів із техніки безпеки та пройшли медогляд.

При виконанні робіт робітники повинні бути забезпечені засобами індивідуального захисту: спецодяг-згідно з ГОСТ 12.4.099, ГОСТ 12.4.100. ГОСТ 27574, ГОСТ 27575, спецвзуття - згідно з ГОСТ 28507, каски - згідно з ГОСТ 12.4.087, засоби індивідуального захисту очей-згідно з ГОСТ 12.4.013, засоби індивідуального захисту органів дихання - згідно з ГОСТ 12.4.034, респіратори ШБ-1 "Лепесток"; - згідно з ГОСТ 12.4.028, засоби індивідуального захисту від шуму-згідно з ГОСТ 12.4.051, засоби індивідуального захисту рук - згідно з ГОСТ 12.4.002 та ГОСТ 12.4.010.

ДСТУ Б В.2.7-104-2000 С.7

Можливе використання засобів індивідуального захисту імпортного виробництва, за умови забезпечення необхідного рівня безпеки працюючих.

Загальні вимоги захисту працюючих - згідно з ГОСТ 12.4.011.

4.3 Правила приймання

Камінь і щебінь приймаються і контролюються партіями.

Розмір партії встановлюється в залежності від річної потужності кар'єру:

4000 т - при річній потужності до 1000000 т;

8000 т - при річній потужності понад 1000000 т.

У залежності від умов виробництва виготовлювач може встановлювати інший розмір партії, але не більше наведених вище.

Кожна партія каменю і щебеню підлягає приймально-здавальним випробуванням.

Приймально-здавальні випробування виконуються за показниками:

- фракційний склад;

- вміст гіпсу.

Періодичні випробування проводяться за показниками радіаційного контролю не рідше одного разу на рік, а також у випадку зміни забою чи родовища.

За результатами приймально-здавальних та періодичних випробувань встановлюють сорт каменю і щебеню та їх клас з радіаційної безпеки.

Для проведення приймально-здавальних випробувань від кожної партії каменю і щебеню відбирають пробу: масою 50 кг- від партії щебеню і масою 300 кг - від партії каменю.

Порядок відбору проб. Загальну пробу складають не менше ніж з 10 разових проб, відібраних у рівній кількості.

Проби каменю і щебеню відбирають із транспортних засобів подачі на склад готової продукції.

Для контрольних перевірок споживачем якості каменю чи щебеню, відвантажених залізничним чи водним транспортом, проби відбирають не менше ніж з 10 місць у рівній кількості на різній глибині, при відвантаженні автомобільним транспортом - не менше ніж з 5 машин.

Маркування проб та протоколи відбору проб повинні містити:

- найменування кар'єру та заводу-виготовлювача;
- найменування та позначення проби каменю або щебеню;
- місце і дату відбору проб;
- посади та прізвища осіб, що відбирали проби.

Приймання каменю і щебеню здійснюється технічним контролем кар'єру або підприємства-виготовлювача за результатами періодичних та приймально –здавальних ДСТУ Б В.2.7-104-2000 С.8 випробувань, які документують за формою згідно з рекомендованим додатком А.

При незадовільних результатах випробувань хоча б за одним із показників, проводять повторні випробування за цим показником на пробі, відібраній від цієї самої партії. При незадовільних результатах повторних випробувань партія каменю або щебеню прийманню не підлягає.

Кожна партія каменю чи щебеню або її частина, що поставляється одному споживачеві, повинна супроводжуватися документом про якість, в якому наводиться:

- найменування кар'єру чи підприємства-виготовлювача;
- номер партії і дата;
- об'єм продукції, що відвантажується;
- найменування і умовне позначення продукції;

- сорт;
- клас радіаційної безпеки за ДБН В. 1.4-1.01;
- позначення даного стандарту.

На вимогу споживача на кожну партію поставки повинен видаватись паспорт радіаційної якості.

Споживач має право проводити контрольну перевірку якості каменю та щебеню згідно з вимогами даного стандарту.

Методи контролю. До випробувань проби каменю і щебеню, а також прилади повинні бути витримані не менше 3 год при температурі $(20\pm 3)^{\circ}\text{C}$. Відносна вологість у приміщенні повинна бути $(65\pm 10)\%$.

Загальну пробу, складену із проб, ретельно перемішують і ділять на дві рівні частини: одну використовують для випробувань, другу відкидають.

Визначення фракційного складу. Суть методу полягає у визначенні вмісту каменю чи щебеню, що виходить за межі встановлених розмірів.

Для визначення фракційного складу каменю і щебеню використовують:

- ваги з похибкою зважування не більше 1 г;
- набір сит з круглими отворами діаметром 5 і 60 мм;
- калібр з круглими отворами діаметром (300 ± 1) мм.

Визначення фракційного складу каменю.

Фракційний склад проби каменю розмірами до 300 мм визначають контрольними ситами, а каменю, розмірами рівними або більшими 300 мм, визначають за допомогою калібру.

Із загальної проби, підготовленої для випробувань, беруть 100 кг каменю.
ДСТУ Б В.2.7-104-2000 С.9

Пробу просіюють через сито з розмірами отворів 60мм, а кількість каменів розмірами більше 300мм визначають за допомогою калібру діаметром 300 мм. Куски породи, що пройшли через сито з отворами діаметром 60мм, а також розміром більше 300мм, виділені калібром, зважують.

ВИСНОВКИ

1. Доведено, що існують різні способи підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих, зокрема через використання мінеральних та хімічних добавок, які дозволяють оптимізувати формування структури гіпсового каменю та отримувати ефективні композити зі стабільною структурою.

2. Модифікування гіпсових в'язучих шляхом використання хімічних добавок на основі полікарбоксилатів забезпечує одержання з литих гіпсових сумішей гіпсового каменю з міцністю удвічі вищою, ніж міцність каменю без добавок. У такому разі створюється впорядкована та щільна мікроструктура гіпсового каменю за рахунок адсорбційного модифікування кристалів гіпсу, що забезпечує підвищення будівельно-технічних властивостей матеріалу, зокрема міцності та водостійкості.

3. Ефективним шляхом підвищення водостійкості гіпсу є одержання гіпсоцементнопуцоланового в'язучого на основі механоактивованих золи винесення та портландцементу.

4. Найбільш ефективними і широко поширеними модифікаторами для гіпсових в'язучих систем є суперпластифікатори різних типів, виготовлені на основі високомолекулярних поверхнево-активних речовин (ПАР). Ці добавки дають змогу керувати реологічними властивостями гіпсового тіста і забезпечувати задані властивості затверділого матеріалу, підвищувати його міцність, знижувати витрату в'язучого при замішуванні із наповнювачами.

5. Композиційні в'язучі на основі низько- та високовипаленого фосфогіпсу, модифіковані поліфункціональними хімічними додатками, в найбільш повній мірі забезпечують реалізацію потенційних можливостей багатофазної гіпсової системи з заданими будівельно-технічними властивостями.

6. Доведено, що із використанням 1,5 мас.% добавок SikaPlast-520 та DYNAMON Sp1 можна знизити водопотребу гіпсу від 60 до 52% ($\Delta ВП=15\%$), з використанням добавки Technoson Wp знижують водопотребу гіпсу до 57%. Введення хімічних добавок впливає на терміни тужавіння гіпсу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Алейнер О.Б. Низьковипалювальні гіпсові і змішані в'язучі із техногенних продуктів та композиційні матеріали на їх основі: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / НУ "КПІ". К., 1999. 18 с.
2. Алейнер О.Б., Сербін В.П. Моделирование процесса дегидратации гипсосодержащих отходов // Матер. XXXVI междунар. семинара по проблемам моделирования и оптимизации композитов. Одеса. 1997. С. 76-77.
3. Алейнер О.Б., Сербін В.П. Фізико-хімічні аспекти процесів дегідратації дигідрату сульфата кальція // Матер. науково-практ. семінару „Гіпс, техногенний гіпс, виробы на основі гіпсу та їх використання в житловому будівництві”. Київ.: 2004. С. 4-15.
4. Алтыкис М.Г., Крипкин И.Л., Кузнецов А.Т. Применение полимер-фосфогипсобетона для тротуарных плит / Теория и практика применения полимерцементов в производстве строительных материалов в строительстве.- Тбилиси. 1984. С. 58-63.
5. Атакузиев Т.А., Мирзаев Ф.М. Сульфоминеральные цементы на основе гипса и фосфогипса. - Ташкент.: изд-во “ФАН”, 1979. 62 с.
6. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы. - К.: Будивельник, 1989. 128 с.
7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 405 с.
8. Багдасаров А.С. Кинетика структурообразования и роста прочности пенобетона из фосфополугидрата // Строительные материалы и изделия. - 2002. № 1. С. 13.
9. Балдин В.П. Производство гипсовых вяжущих материалов. М.: Высш. шк., 1988. 168 с.
10. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны / Теория и практика. - 2 - е изд. М., 1998, 789 с.
11. Батраков В.Г. Теория и перспективные направления развития работ в области модифицирования цементных систем // Цемент и его применение.

1999. № 5-6. С. 14-19.

12. Бачаускене М.К. Дегидратация фосфогипса и технология его тепловой обработки для получения β -полугидрата сульфата кальция: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Каунас "КПП". К, 1985. 18 с.

13. Бачаускене М.К., Стонис С.М. Некоторые особенности процессов сушки и дегидратации фосфогипса Тез. докл. республ. конф. "Производство и применение вяжущих и изделий из фосфогипса" М.: 1983. С. 8-10.

14. Безгіпсовий портландцемент – швидкотверднуче в'яжуче для інтенсивних технологій будівництва / Х.С. Соболев, Н.І. Петровська, С.Ю. Терлига, А.С. Дрималик // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". „Хімія, технологія речовин та їх застосування". 2001. № 497. С. 137-140.

15. Богданович И.А. Высокопрочное гипсовое вяжущее для стоматологических целей // Труды Междунар. конф. "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности при производстве строительных материалов". Минск: БГТУ Белорусь. 2000. С. 201-203.

16. Богданович И.А., Кузьменков М.И. Высокопрочное гипсовое вяжущее как сырье для производства отделочных материалов // Труды Междунар. конф. "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности при производстве строительных материалов". - Минск: БГТУ Белорусь. 2000. С. 201-203.

17. Боднар П.С. Ресурсозберігаюча технологія переробки фосфогіпсів: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Вінниця: 2006. 19 с.

18. Брюкнер Х. Гипс: Пер. с нем. М.: Стройиздат, 1981. 223 с.

19. Будівельне матеріалознавство // П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, В.Б. Барановський та ін. – К.: ТОВ УВПК "ЕксОб", 2004. 704 с.

20. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. М.: Промстройиздат, 1954. 92 с.

21. Бурьянов А.Ф., Петраченко В.В. Влияние добавок на гидратацию ангидритового вяжущего // III всероссийский семинар с международным

участием “Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий”. Тула: 2006. С. 209-217.

22. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высш. школа, 1973. 499 с.

23. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Сычев М.М. Химическая технология вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.

24. Бутягин П.Ю. Механохимия. Катализ. Катализаторы // Кинетика и катализ. 1987. Т. XXVIII. Вып. 1. С. 5-18.

25. Василик П.Г., Голубев И.В. Особенности применения поликарбонат-ных гиперпластификаторов Melflux // Строительные материалы. 2003. № 9. С. 114-115.

26. Королько С.В. Модифіковані композиційні гіпсові в'язучі на основі фосфогіпсу: Дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Львів, 2007. 156 с.

27. Влезько В.П., Гелета И.А. и др. // Реф. инф. “Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих”. М.: ВНИИССМ, 1977. № 7. С. 25-26.

28. Влияние добавок на свойства безобжиговых гипсовых систем / В.Б. Петропавловская, С.В. Пунегов, Н.Ю. Курков та інші // III всероссийский семинар с международным участием “Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий”. Тула: 2006. С. 224-230.

29. Вознесенский В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов. К.: Будівельник, 1983. 114 с.

30. Волженский А.В. Эстрих-гипс. Его природа, применение и производство / Под. ред. М. Мирходжаева. М.: 1949. 154 с.

31. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. - М.: Стройиздат, 1974. 210 с.

32. Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия (зарубежный опыт) // М.: Стройиздат, 1983. 200 с.

33. Второв Б., Фишер Х.-Б. Подбор и оптимизация состава ангидритового вяжущего. Матер. к 40-му международному семинару по

моделированию и оптимизации композитов МОК 40. Одесса, 2001. С. 66-67.

34. Второв Б., Фишер Х.-Б., Штарк Й. Влияние многокомпонентных активаторов твердения на свойства природного ангидрита // Матер. всероссийского семинара “Повышение эффективности производства и применение гипсовых материалов и изделий”. М.: НИИСФ, 2002, С.115-121.

35. Гавриш О.М. Виробництво будівельного гіпсу в обертових печах // Матеріали науково-практичного семінару „Гіпс, техногенний гіпс, вироби на основі гіпсу та їх використання в житловому будівництві” Київ.: 2004 19-20.

36. Гасан Ю.Г., Старинская Н. Н., Дорошенко А.Ю. Структурообразование прессованного гипсополимерного композита // Материалы Междунар. семинара. "Структурообразование, прочность и разрушение композиционных материалов и конструкций". Одесса. 1994. С. 31-32.

37. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В.В.Илюхин, В.А.Кузнецов, А.Н.Лобачев, В.С.Бакшуттов. М.: Наука, 1979. 184 с.

38. Гонтарь Ю.В., Чалова А.И. Особенности применения гипсовых строительных вяжущих в сухих строительных смесях // Четвертая междунар. научно-техн. конф. “Сборник докладов Mix Build”. Санкт-Петербург.: 2002. С. 17-23.

39. Гордашевский П.Ф., Долгорев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. М.: Стройиздат. 1987. 105 с.

40. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. школа, 1981. 335 с.

41. Губская А.Г. Особенности получения высокопрочного гипсового вяжущего из фосфогипса // Строительные материалы и изделия. 2001. № 1. С. 27-28.

42. Державний стандарт України ДСТУ Б.А.2.7-97 Система стандартизації та нормування у будівництві. Гіпс та інші місцеві в'язучі. Гіпс сиромолотий. Терміни та визначення. К.: Держбуд України, 1997. 31 с.

43. Державний стандарт України ДСТУ Б.В.2.7-104-2000. Камінь і

щербінь гіпсові і гіпсоангідритові для виробництва в'язучих матеріалів. Технічні умови. К.: Держбуд України, 2000. 27 с.

44. Державний стандарт України ДСТУ Б В.2.7-1-93 Будівельні матеріали. Фосфогіпс рядовий. Технічні умови. К.: Держбуд України, 1994. 19с.

45. Державний стандарт України ДСТУ Б В.2.7-2-93 Будівельні матеріали. Фосфогіпс кондиційний для виробництва гіпсового в'язучого та штучного гіпсового каменя. Технічні умови. К.: Держбуд України, 1994. 7 с.

46. Державний стандарт України ДСТУ Б В.2.7-4-93 Будівельні матеріали. В'язуче гіпсове з фосфогіпсу. Технічні умови. К.: Держбуд України, 1994. 14 с.

47. Державний стандарт України ДСТУ Б В.2.7-82-99. В'язучі гіпсові. К.: Держбуд України, 1999. 17 с.

48. Долгорев А.В., Кошман Н.П., Долгорев В.А. Техногенные отходы – энергетические запасники, как основное качественное и доступное сырье для промышленности строительных материалов // III всероссийский семинар с международным участием “Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий”. Тула: 2006. С. 263-268.

49. Дорошенко А.Ю. Пресованный гипс модифицированный гидрофобными добавками / Тезисы Междунар. конф. „Ресурсосбережение и экология промышленного региона” Макеевка. 1995. С. 60-61.

50. Дорошенко О.Ю. Пресовані гіпсові модифіковані вироби підвищеної міцності і водостійкості: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / "КНУБА" К., 1997. 19 с.

51. Иваницкий В.В., Классин П.В., Новиков А.А. Фосфогипс и его использование М.: Химия, 1990. 136 с.

52. Карибаев К.К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов. Алма-Ата: Наука, 1980. 335 с.

53. Клименко В.Г., Балятинская Л. Н., Володченко А.Н. Ускоренный подбор активирующих добавок к ангидриту // Строительные материалы, 1990. № 3. С. 12-14.

54. Кожушко В.В. Экологически чистые строительные материалы на основе переработанного фосфодигидрата сульфата кальция: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Рівне, 1999. 19 с.

55. Козлова О.Г. Морфолого-генетический анализ кристаллов. М.: Изд-во. МГУ 1991. 78 с.

56. Кондращенко Е.В. Гипсовые строительные материалы повышенной прочности і водостойкости: Автореф. дис. докт. техн. наук: 05.23.05 / "ХНАГХ" Харків, 2004. 34 с.

57. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 221 с.

58. Королько С.В. Високоєфективне в'яжуче на основі естрих-гіпсу для наливних підлог // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Теорія і практика будівництва". 2004. № 520. С. 122-125.

59. Королько С.В. Оптимізація складів композиційного гіпсового в'яжучого з фосфогіпсу // Матер. 45-го міжнар. семінару "Моделювання і оптимізація в матеріалознавстві". Одеса, 2006. С. 137.

60. Корсуков В.Е. Зависимость прочности твердых тел от состояния их поверхности. Л.: Физика прочности и пластичности. 1986. С. 28-36.

61. Кривенко П.В. Будівельні матеріали. К.: Вища школа, 1993. 388 с.

62. Кривенко П.В. Современные проблемы долговечности бетона: состояние и перспективы // Будівельні конструкції. Вип. 56. К.: НДІБК. 2002. 24 с.

63. Кровяков В.Ф. Перспективы применения водостойких гипсовых вяжущих в современном строительстве // Матер. Всероссийского семинара "Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий" М.: РААСН, 2002. С. 51-56.

64. Ліпянін В.А. Пресовані будівельні матеріали на основі дигідратного фосфогіпсу: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Рівне, 1999. 18 с.

65. Лучко Й.Й., Королько С.В., Новосад П.В. Вплив дегідратації на структуру монокристалів гіпсу // Збірник праць (Вісник) Фізико-механічного інституту „ім. Г.В. Карпенка” НАН України. 2005. № 7. С. 134-137.

66. Мазурак О.Т. Портландцементи з комплексними модифікаторами на основі полікарбоксилатів: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / НУ "Львівська політехніка". Львів, 2006. 18 с.

67. Михеенков М.А. Особенности кристаллического строения прессованного кислого фосфогипса // III всероссийский семинар с международным участием "Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий". Тула: 2006. С. 151-155.

68. Модифіковані гіпсові в'язучі тонкого помелу / М.А. Саницький, Х.-Б. Фішер, Р.А. Солтисік, С.В. Королько / Вісник Національного університету "Львівська політехніка", "Теорія і практика будівництва". 2002. № 462. С. 42-46.

69. Модифицированные композиционные гипсовые вяжущие на основе фосфогипса / М.А. Саницький, В.В. Венчак, Б.М. Галечко, Б.В. Федунь, С.В. Королько // III всероссийский семинар с междунар. участием "Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий". Тула: 2006. С. 139-144.

70. Мокин А.А., Межов О.Б. Кнауф расширяет возможности технологии применения гипсовых сухих смесей // Строительные материалы. 2001. № 4. С. 2-4.

71. Мюллер М., Фишер Х.-Б. Влияние тонкости помола на процесс растворения и гидратации сульфатов кальция // III всероссийский семинар с междунар. участием "Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий". Тула: 2006. С. 195-204.

72. Назим О.А. Зололужні цементы та бетони, модифіковані штучними цеолітами: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / КНУБА. К., 2004. 20 с.

73. Несин В.Р. Сухие строительные смеси "Керамикс" // Строительные материалы и изделия. 2001. № 1. С. 12-13.

74. Новосад П.В., Федунь Б.В., Королько С.В. Одержання високовипаленого гіпсового в'язучого з фосфогіпсу // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". 2003. № 488. С. 279-282.

75. Номан Мохамед А.А. Фосфогіпсозолоцементні в'язучі та вироби на їх основі: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / „КНУБА”. К., 2001. 18 с.
76. Організація будівельного виробництва: ДБН А.3.1-5-2009. - [Чинний від 2012–01–01]. – Офіц. вид. – К.: Мінрегіонбуд України, 2012. – 61 с. : табл. – (Державний стандарт України).
77. Оптимізація складів та властивостей ГЦПВ з використанням фосфогіпсу / П.В. Новосад, С.В. Королько, Н.М. Скляр, Т.П. Кропивницька // Матер. 42-го між нар. семінару “Моделювання і оптимізація в матеріалознавстві”. Одеса, 2003. С. 109.
78. Склад та зміст проектної документації на будівництво: ДБН А.2.2-3-2012. [Чинний від 2012–07–12]. – Офіц. вид. – К.: Мінрегіонбуд України 2012. – 32 с. : табл. – (Державний стандарт України).
79. Якимечко Я.Б., Баранець Г.М., Назарова А.В. Композиційне в'язуче на основі випаленого фосфогіпсу // Строительные материалы и изделия. - 2005. № 1(29). С. 7-9.
80. Einfluß der Lagerungs- und Ferarbeitungstemperaturen auf das Erhärtungsverhalten von Fließestrichen aus REA-Gipsen / Böttger K.G., Schiffer A., Komm U., Knöfel D. // IBAUSIL 13. Internationale Baustofftagung. – Band 1. – Weimar (Germany), 1997. P. 653-666.
81. Fischer H.-B., Koelman W., Müller W. / Rechnergestützte Dehn- und Schwindmessungen an Fließestrichen auf Calciumsulfat Basis // IBAUSIL 13. Internationale Baustofftagung. Band 1. Weimar (Germany), 1997. P. 269-283.
82. Fischer H.-B., Krivenko P.V., Sanitsky M.A. Zum Altern von Gipsbindemitteln. IBAUSIL 15. Internationale Baustofftagung. - Band 2. - Weimar (Germany), 2003. P. 1127-1138.
83. Fischer H.-B., Leidigkeit G., Vtorov B. Theoretische Überlegungen zur Ermittlung der optimalen Korngrößen des Anhydrits // Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar (Germany), - Beitrage zur Baustoff Forschung 2001. Baustoffkunde 5/6. P. 166-171.
84. Fischer H.-B., Müller M., Nowak S. Alterung von Calciumsulfaten // IBAUSIL 16. Internationale Baustofftagung. Band 1. Weimar (Germany), 2006.

P. 717-732.

85. Fischer H.-B.: Zum Einfluss chemischer Zusätze auf die Hydratation von Branntgips – Konduktometrische Untersuchungen. Dissertation Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1992. 19 p.

86. Fosfogips apatutowy – Surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu. / Kujkowska R., Kowalczyk J., Mazanek C., Pawłowska-Rzyska D. - Wyb. Geologiczne, Warszawa, 1988. 28 s.

87. Galos K., Szlagaj J., Wyszomirski P. / Krajowa baza naturalnych i syntetycznych syrowców siarczanowych // Cement-wapno-beton. 2002. № 5. S. 220–223.

88. Kociers S., Dembinska E. Fosfogips apatutowy “Chemie PRZ”. № 7. 1978. S. 222-225.

89. Kucharska L. Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej // Cement, wapno, beton. 2000. № 2. S. 46-61.

90. Kurdowski W. Fazy siarczany wapniowego // Cement-wapno-beton. 2002. № 5. S. 206 – 210.

91. Łukowski P. Domieszki do zapraw i betonów. - Kraków: Polski Cement.- 2003. 64 s.

92. Middendorf B., Budelmann H. Calciumsulfatgebundene Fließstriche mit verbessertem Feuchtwiderstand // IBAUSIL 13. Internationale Baustofftagung. – Band 1. Weimar (Germany), 1997. P. 875-888.

93. Miyamoto M. // Phosphogypsum. Proc. of the Intern. Symp. on Phosphogypsum. Lake Buena Vista, Florida. 1980. P. 583-614.

94. Müller M., Fischer H.-B. Zur mechanischen Aktivierung von Calciumsulfatdihydrat // IBAUSIL 16. Internationale Baustofftagung. Band 1. Weimar (Germany), 2006. P. 817-827.

ВІДГУК

керівника кваліфікаційної роботи

здобувача рівня вищої освіти «другий (магістерський)» Горстка Арсенія Александровича
(П.І.Б.)Кваліфікаційна робота на тему: «Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу»Виконана згідно до завдання, відповідає темі, містить 10 листів
(не) згідно (не) відповідаєграфічного матеріалу і пояснювальну записку з 86 сторінок, підписана консультантами і має рецензію.1. Актуальність теми, наявність замовлення роботи підприємством (організацією)

Слід визначити, що тема магістерської роботи є актуальною тому що сьогодні в нашій країні та в усьому світі все більше уваги звертають на екологічність виробництва і максимальну ефективність використання природних ресурсів. Тому, дослідження, спрямовані на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками є актуальними.

2. Глибина обґрунтувань прийнятих рішень (повнота розрахунків, наявність багато-варіантності)

У кваліфікаційній роботі наведені сучасні методи підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу. Гіпсові в'язучі речовини характеризуються низькою водостійкістю, недостатньою міцністю, особливо в умовах підвищеної вологості. Розширення сфери застосування таких в'язучих потребує поліпшення фізико-механічних характеристик гіпсу. Існують різні способи підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих, зокрема через використання мінеральних та хімічних добавок, які дозволяють оптимізувати формування структури гіпсового каменю та отримувати ефективні композити зі стабільною структурою.

3. Загальний рівень підготовки та ерудиції здобувача ступеня вищої освіти «магістр»

відповідає прийнятим вимогам4. Творчий потенціал і ступінь самостійності студента у вирішенні поставлених задач на достатньому професійному рівні 5. Науковий рівень (для робіт дослідницького характеру) та глибина експериментальних досліджень виконано у повному обсязі та відповідає вимогам

6. Застосування сучасних системних та інформаційних технологій, фізичного або математичного моделювання, наявність обґрунтування вибору типу ЕОМ, застосування стандартних та оригінальних програм, наявність аналізу результатів та їх використання у роботі кваліфікаційна робота магістра виконана за допомогою сучасних комп'ютерних технологій та сучасних нормативних документів

7. Відповідність оформлення до вимог діючих стандартів оформлено згідно норм та стандартів

8. Дотримання студентом графіка виконання роботи дотримано

9. Наукова цінність роботи, практична значимість _____

Наукова цінність роботи одержаних результатів полягає в виявленні закономірностей, кількісних залежностей впливу технологічних факторів і поліфункціональних модифікаторів на перебіг процесів гідратації та структуроутворення модифікованих композиційних в'язучих.

Практичне значення одержаних результатів. Висновки і пропозиції, викладені у кваліфікаційній роботі, мають характер науково-методичних розробок та прикладних рекомендацій, які можуть бути використані у практичній діяльності. Рекомендовано до застосування ефективну технологію модифікованих композиційних багатофазних гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу із заданими будівельно-технічними властивостями.

Виконаний аналіз відомих у світовій практиці методів, які направлені на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками.

10. У кваліфікаційній роботі магістра можна відмітити такі недоліки: _____

Як побажання слід висловити наступне: бажано було б доповнити роботу техніко-економічним обґрунтуванням проектних рішень різних способів підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих, але приведені зауваження не впливає на якість виконання роботи

Кваліфікаційна робота магістра у цілому виконана на відповідальному рівні і при відповідному захисті заслуговує на оцінку:

кількість балів 91 національною Відмін. ЕКТС A

Керівник К.Т.Н., проф. _____ Бичевий П.П.
(посада, науковий ступінь) (підпис) (ПІБ)

Рецензія

здобувача рівня вищої освіти «другий (магістерський)» Горетка Арсенія Александровича
(ПІБ.)

Кваліфікаційна робота на тему: «Підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу»

Кваліфікаційна робота магістра виконана згідно до завдання відповідає темі,
(не) згідно (не відповідає)

містить 10 листів графічного матеріалу і пояснювальну записку з 86 сторінок.

1. Актуальність теми (повнота постановки проблеми, формування проблеми та її значимість, постановка завдань досліджень) Тема магістерської роботи є актуальною тому що сьогодні в нашій країні та в усьому світі все більше уваги звертають на екологічність виробництва і максимальну ефективність використання природних ресурсів. Дослідження, спрямовані на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками є актуальними.

2. Ступінь науковості роботи (широта вивчення результатів досліджень за проблемою, методика дослідження, наявність елементів наукової новизни та ступінь їх розробки)

У кваліфікаційній роботі наведені сучасні методи підвищення властивостей гіпсових в'язучих модифікуванням їхнього складу. Гіпсові в'язучі речовини характеризуються низькою водостійкістю, недостатньою міцністю, особливо в умовах підвищеної вологості. Розширення сфери застосування таких в'язучих потребує поліпшення фізико-механічних характеристик гіпсу. Існують різні способи підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих, зокрема через використання мінеральних та хімічних добавок, які дозволяють оптимізувати формування структури гіпсового каменю та отримувати ефективні композити зі стабільною структурою.

Наукова цінність роботи одержаних результатів полягає в виявленні закономірностей, кількісних залежностей впливу технологічних факторів і поліфункціональних модифікаторів на перебіг процесів гідратації та структуроутворення модифікованих композиційних в'язучих.

3. Якість подачі матеріалу роботи (ступінь взаємозв'язку розділів роботи, застосування комп'ютерних технологій, чіткість і технічна грамотність оформлення роботи, науковий стиль викладення матеріалу)

Магістерська робота виконана за допомогою сучасних комп'ютерних технологій. Усі розділи магістерської роботи оформлені згідно норм та відповідають вимогам, що висуваються до кваліфікаційних робіт магістра. Розділи взаємозв'язані один з одним, чітко та технічно грамотно оформлені. Науковий стиль викладення матеріалу – виконано у повному обсязі та відповідає вимогам, що висуваються до кваліфікаційної роботи магістра.

4. Практична значимість результатів роботи (рівень реальності результатів та пропозицій, техніко-економічні показники запропонованих рішень, наявність публікацій за темою роботи)

Практичне значення одержаних результатів. Висновки і пропозиції, викладені у кваліфікаційній роботі, мають характер науково-методичних розробок та прикладних рекомендацій, які можуть бути використані у практичній діяльності. Рекомендовано до застосування ефективну технологію модифікованих композиційних багатофазних гіпсових в'язучих на основі фосфогіпсу із заданими будівельно-технічними властивостями.

Виконаний аналіз відомих у світовій практиці методів, які направлені на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками.

5. Недоліки кваліфікаційної роботи магістра: в роботі відсутнє техніко-економічне обґрунтування проектних рішень різних способів підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих. Приведене зауваження не впливає на якість виконання роботи.

6. Кваліфікаційна робота магістра у цілому виконана (ний) на відповідальному рівні і заслуговує оцінки:

кількість балів 90

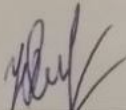
за національною шкалою відмінно

за шкалою ЄКТС A

Рецензент к.т.н., доцент кафедри промислового та цивільного будівництва

Запорізького національного університету

(посада, місце роботи)


(підпис)

Юхименко А.І.
(П.І.Б.)