

В настоящее время нами ведутся исследования по разработке эффективных технологий восстановления и защиты канализационных непроходных коллекторов с использованием керамических изделий отечественного производства.

1. Ellerhorst S., Schröder M., Woffen B. Wirtschaftlichkeit von Maßnahmen zur Schadenbehebung im öffentlichen Kanalnetz. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall. – 2000. – №5. – S. 674-680.

2. Reinhard W. Umweltauswirkung defekter Abwasserkanäle. Umwelt Technologie Aktuell. – 1996. – №2. – S. 118-121.

*Получено 11.01.2002*

УДК 691.327.3

Е.В. КОНДРАЩЕНКО, канд. техн. наук

*Харьковская государственная академия городского хозяйства*

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОСНОВАНИЮ ВЫБОРА СОСТАВОВ БЕТОНА ОБЫЧНОЙ И ЯЧЕЙСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ**

Дано теоретическое обоснование способов регулирования процессов гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих с целью получения на их основе изделий плотной и ячеистой структуры с повышенной прочностью.

Научно-теоретические основы получения и использования гипсовых вяжущих и гипсосодержащих составов и бетонов разработаны ведущими учеными в области физико-химии вяжущих веществ и нашли отражение в многочисленных публикациях, в которых теоретически обоснованы процессы термической обработки двуводного гипса и процессы гидратации и твердения полугидрата сульфата кальция [1-15].

Однако в последнее время появилось много работ, развивающих указанные выше представления, в частности по термодинамике реакций гидратации вяжущих веществ и расчету ионных и мембранных равновесий [16-20]. Вместе с тем в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  отдельные вопросы требуют дальнейшего изучения. Это касается прежде всего теоретического обоснования способов регулирования процессов гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих для получения гипсовых изделий с регулируемыми сроками схватывания и повышенной прочностью как обычного гипсобетона, так и гипсобетонов ячеистой структуры.

Для систем  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  теоретически возможно в водном растворе в контакте с твердыми фа-

зами наличие следующих видов частиц:  $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$ ,  $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ ,  $\text{HSO}_4^-_{\text{aq}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})^0_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4^0_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ ,  $\text{H}^+_{\text{aq}}$ ,  $\text{OH}^-_{\text{aq}}$ .

Проведенные нами термодинамические расчеты по определению процентного содержания различных форм извести и серной кислоты в зависимости от рН приведены в табл.1.

Таблица 1

№ п/п	Вид ионов и молекул	Величина рН					
		4	6	7	8	10	12
1	$\text{Ca}(\text{OH})^0_2$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01
2	$\text{Ca}(\text{OH})^0_{\text{aq}}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01	14,26
3	$\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$	100,0	100,0	100,0	100,0	99,99	85,73
4	$\text{H}_2\text{SO}_4^0_{\text{aq}}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	$\text{HSO}_4^-_{\text{aq}}$	1,34	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
6	$\text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$	98,66	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0

Ранее нами было установлено, что процесс взаимодействия  $\beta$ -полугидрата сульфата кальция с водой протекает по сквозьрастворному механизму и включает стадии, приведенные в табл.2.

Как видно из табл.2 (уравнение 1), для  $\beta$ -полугидрата первичной стадией процесса гидратации является реакция его растворения с образованием недиссоциированной молекулы  $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ , которая затем, подвергаясь гидролизу, переходит в ионы  $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}^+_{\text{aq}}$  и  $\text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$  с понижением рН до 5,47 и уже ион  $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$  в дальнейшем переходит в  $\text{Ca}^{2+}$ . То же самое имеет место при растворении двугидрата сульфата кальция.

Учитывая вышеизложенное, для управления процессами гидратации, а именно с целью замедления сроков схватывания и ускорения процессов кристаллизации двугидрата и увеличения прочности нами рекомендовано в состав исходных гипсоводных смесей вводить с водой затворения насыщенные растворы двухводного и полуводного сульфата кальция [21]. Это позволяет научно обосновать составы сырьевых смесей для производства прессованных и вибрированных гипсобетонных изделий. Учитывая, что конечными продуктами процесса гидролиза являются  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (см. табл.1, 2), для обеспечения ускоренного процесса кристаллизации в сырьевую смесь необходимо вводить кальций- и сульфатсодержащие химические добавки.

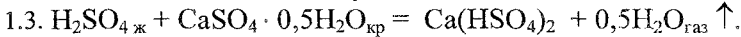
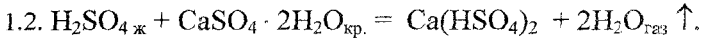
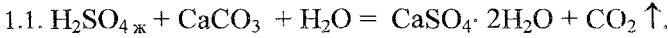
В связи с тем, что ячеистые бетоны приобрели в настоящее время большое значение, особенно в малоэтажном строительстве, при возведении стен с помощью передвижной опалубки в монолитном домостроении, изготовлении гипсобетонных ячеистых блоков для зданий

Таблица 2

№ п/п	Уравнения реакций	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	Kр	Равновесные концентрации ионов и молекул, г-ион/л, г-моль/л						рН			
				$\text{CaSO}_4^{\circ}$ аq		$\text{Ca}^{2+}$ аq		$\text{SO}_4^{2-}$ аq		расч.	эксп.	расч.	эксп.
1.	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaSO}_4^{\circ} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	+1,635	$6,3 \times 10^{-2}$	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	-	-	-	-
2.	$\text{CaSO}_4^{\circ} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ аq	+20,75	$0,62 \times 10^{-15}$	-	-	$0,34 \times 10^{-5}$	-	-	-	$0,34 \times 10^{-5}$	-	5,47	5,44
3.	$\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$	+1,67	$6,02 \times 10^{-2}$	-	-	$0,339 \times 10^{-5}$	-	$1,7 \times 10^{-7}$	-	-	-	7,23	7,2
4.	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} = \text{CaSO}_4^{\circ} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	+3,02	$6,16 \times 10^{-3}$	-	-	$1,53 \times 10^{-2}$	-	-	-	-	-	-	-
5.	$\text{CaSO}_4^{\circ} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}$	+20,75	$0,62 \times 10^{-15}$	$6,159 \times 10^{-3}$	-	$1,56 \times 10^{-6}$	-	-	-	$1,56 \times 10^{-6}$	-	5,8	-
6.	$\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$	+1,67	$6,02 \times 10^{-2}$	-	-	$1,41 \times 10^{-6}$	-	$1,56 \times 10^{-7}$	-	-	-	7,2	7,2

каркасного типа [24], нами было проведено теоретическое обоснование выбора добавок газо- и пенообразователей. В основу состава сырьевых смесей для получения поризованного гипса положено использование газообразующих добавок в виде сернокислого алюминия и серной кислоты. Проходящие при этом химические реакции приведены ниже.

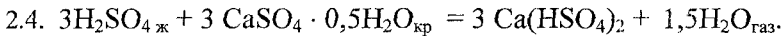
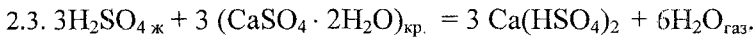
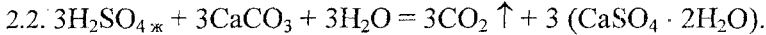
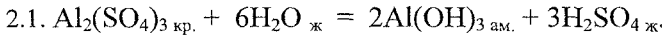
1. Добавка серной кислоты:



$\text{CaCO}_3$  – примесь, присутствующая во всех видах строительного гипса.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – остаточный необожженный гипс.

2. Добавка сернокислого алюминия:



Наиболее совершенным является получение газогипса на основе раствора серной кислоты. Соотношение гипса и серной кислоты (уд. вес 1,83) должен быть как 1 : (0,005-0,01). Сначала готовят текучую смесь из гипса и воды, а затем в смесь добавляют раствор кислоты. Образование газа и вспучивание смеси происходит через 30-45 с. Распалубку образцов производят через 1-1,5 ч с последующим выдерживанием в течение 1 суток в естественных условиях.

При обосновании состава сырьевой смеси для получения пеногипса основное значение имеет научно обоснованный выбор пенообразователей. Сейчас известен целый ряд пенообразователей: неопор, пеностром, морпен, натриевая соль вторичных алкосульфатов в воде полимерного связующего аминокформальдегидной смолы и загустителя – поливинилового спирта и ускорителя твердения полуводного гипса в виде сернокислого калия или натрия и многие другие.

Эти пенообразователи в Украине не производятся, все они многокомпонентные, технология их применения многостадийная, к тому же они очень дорогие. В связи с изложенным в качестве пенообразователя нами была выбрана смола древесная омыленная (СДО), выпускаемая Свалевским деревообрабатывающим комбинатом. Для обеспечения устойчивости пены в состав сырьевой композиции, кроме строительного гипса, дополнительно включили: сульфат алюминия и шламовый

отход производства концерна «Стирол». С целью обеспечения ускоренного набора прочности в воду затворения ввели полуводный гипс в количестве, обеспечивающем получение насыщенного раствора (до 7 г/л) в соответствии с заявкой на патент Украины (№ 2001107347 от 29.10.2001 г.). Добавка сернокислого алюминия в предлагаемой композиции выполняет функцию сшивающего агента между кислотными группами СДО. Поскольку ион алюминия трехвалентен, он может одновременно замещать три иона водорода в кислотных группах СДО и тем самым способствовать образованию трехмерной полимерной сетки, что создает предпосылки для стабилизации свойств пены по всему объему. В то же время добавка тонкодисперсного шламового отхода, содержащего гидроксид и карбонат кальция, обеспечивает повышенную плотность межпоровых перегородок пеногипса и способствует увеличению прочности пеногипса в целом.

Особое значение имеет затворение полуводного гипса не чистой водой, а насыщенным раствором полуводного гипса, что дает возможность, как уже отмечалось, несколько замедлить процесс схватывания, и вместе с тем способствует более быстрому образованию центров кристаллизации двуводрата, благодаря чему исключается необходимость введения в состав смеси ускорителя твердения.

Важной особенностью разработанного нами технологического процесса является применение так называемого метода «сухой» минерализации, когда сухие компоненты смеси вводят в готовый раствор пены. Приготовление пеногипсовой композиции осуществляется в следующем порядке. В смеситель с пропеллерной мешалкой заливают раствор пенообразователя СДО в количестве 0,12 ч и насыщенный раствор полуводного гипса – 0,06 ч (по сухому веществу), который используют вместо воды затворения при В/Г = 0,7. В течение 5 мин. взбивают пену до кратности 8-9. Затем методом «сухой» минерализации загружают в смеситель сухие компоненты смеси, а именно гипсовое вяжущее с добавками сульфата алюминия – 0,01 ч и шламового отхода концерна «Стирол» - 0,01 ч. Перемешивание композиции длится не более 1 мин. при скорости вращения мешалки 50-60 об/мин. После выгрузки смеси в формы смеситель промывают, а воду сливают в отстойник. Водой после отстаивания можно снова промывать смеситель или использовать ее в технологическом процессе, добавляя в замес в количестве до 25% от общего расхода воды.

Такое техническое решение позволяет весь процесс приготовления пены и сырьевой смеси проводить в одном смесителе, а также изготавливать поризованную сырьевую композицию не только в стационарных условиях для производства штучных изделий, но и непосред-

ственно на строительных площадках в передвижных установках для монолитного возведения стен и перекрытий с повышенной плотностью и прочностью межпоровых перегородок пеногипсобетона. Это придает пеногипсобетону высокую влагостойкость и обеспечивает снижение теплопроводности и сохранение всех физико-механических свойств материала [25, 26]. Характеристики пено- и газогипсобетона приведены в табл.3.

Таблица 3

Компоненты / свойства	Составы, вес. %		
	пеногипсобетон	газогипсобетон	
Гипс	54,2	66,18	55,5
Пенообразователь (СДО)	6,8	-	-
Сульфат алюминия	0,54	-	1,46
Шламовый отход	0,54	-	-
Серная кислота	-	0,74	-
Карбонат кальция	-	-	1,39
Животный клей	-	-	0,014
Вода	37,9	33,08	41,64
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	400	500	500
Предел прочности, МПа	0,9	1,6	1,2
Теплопроводность, Вт/м °С	0,09	0,12	0,075
Сорбционное увлажнение в течение 72 ч, %	1,5	-	-
Группа горючести	Не гор.	Не гор.	Не гор.

Как видно из табл.3, для составов с серноокислым алюминием при средней плотности газобетона 500 кг/м<sup>3</sup> граничные значения прочности при сжатии через 15 мин. после смешивания компонентов составили 0,1-0,5 МПа, а после высушивания – 1,3-1,5 МПа.

Для составов с использованием серной кислоты для плотности 500 кг/м<sup>3</sup> значение прочности при сжатии через 15 мин. равнялась 0,45-0,50 МПа, а после высушивания – 1,5-1,6 МПа.

Таким образом, свойства пено- и газогипсобетонов, составы которых приведены в табл.3, удовлетворяют требованиям ГОСТа 25485-89.

- 1.Рибиндер П.А. Физико-химическая механика. – М.: Знание, 1958.
- 2.Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. – М-Л.:Стройиздат, 1943. – 373 с.
- 3.Белянкин Д.С., Берг Л.Г. Гипс и продукты его обезвоживания // Местные материалы, №11. – М.,1949. – С.11-15.
- 4.Боженев П.И. Высокопрочный гипс. – Л.: Лениздат, 1945. – 100 с.
- 5.Волеженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. – М: Стройиздат, 1974. – 328 с.
- 6.Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. – М.: Стройиздат, 1966. – 210 с.
- 7.Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. –Л.: Стройиздат, 1974. – 79с.

8. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. – М.: Стройиздат, 1969. – 200 с.
9. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.
10. Вєдь Е.И., Бєлик Я.Г., Коротєшкє Л.Г. Варка гипса с солями // Будівельні матеріали і конструкції. – 1966. – №6. – С.32-35.
11. Капранов В.В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе. – Челябинск, 1976. – 191 с.
12. Печуро С.С. Производство гипсовых гипсобетонных изделий и конструкций. – М.: Высшая школа, 1971. – 224 с.
13. Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия. – М.: Стройиздат, 1983 – 200 с.
14. Алкснис Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. – Л.: Стройиздат, 1988. – 103 с.
15. Сєгалова Е.Е., Измайлова В.М., Ребиндер П.А. Исследование кинетики пересыщения в связи с развитием кристаллизационных структур при твердении гипса // ДАН СССР. – 1957. – №3.
16. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. Новые аспекты термодинамики вяжущих систем // Вестник ХПУ «ХПИ». Вып.18. – Харьков, 2001. – С.3-9.
17. Бабушкин В.И. О некоторых новых подходах к использованию методов термодинамики в решении проблем технологии вяжущих и бетона // Цемент и его применение. – 1998. – № 5-6. – С.50-56.
18. Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.В. Мембранные равновесия в коллоидных структурирующихся системах // Сб. научных трудов ОАО НИИОгнеупоров им.А.С.Бережного, №101. – Харьков, 2001. – С.66-76.
19. Кондращенко Е.В. Термодинамика и кинетика реакций гидратации  $\beta$ -полугидрата сульфата кальция // Сб. научных трудов ОАО УкрНИИОгнеупоров им.А.С.Бережного, №100. – Харьков, 2000. – С.111-120.
20. Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.В. Осмотический эффект объемных изменений в структурирующихся коллоидных системах // Сознание и физическая реальность. – Т.2. – №2. – М., 2002.
21. Бабушкин В.И. и др. Способ получения гипсового камня и гипсобетона. Патент Украины № 9561, 1996.
22. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. Сырьевая смесь для изготовления поризованного гипса. Заявка на патент России №2001129527/20(031690) от 2.11.2001.
23. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В., Кондращенко В.И. Сырьевая композиция и способ изготовления пеногипса. Подана заявка на патент Украины.
24. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. Можно ли построить одноэтажную Харьковщину? // Информ. бюл. Академии строительства Украины. – 2000. – №6. – С.68-72.
25. Баранов И.М., Реугова Н.А. Способ изготовления пеногипсовых изделий. Патент России № 2099305 от 20.12.97.
26. Нагибин Г.В., Павлов В.Ф., Элперн М.А. Технология теплоизоляционных и гипсовых материалов. – М.: Высшая школа, 1973.

*Получено 22.01.2002*