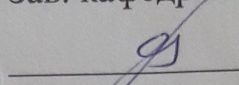


**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»**

К защите

Зав. кафедрой СММиГ

 Г.И. Яковлев  
« 22 » 06 2019 г.

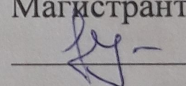
**Рузина Наталия Сергеевна**

Активация техногенных продуктов для модификации гипсовых композиций

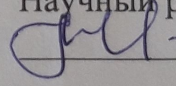
08.04.01 направление «Строительство»

**Выпускная квалификационная работа**

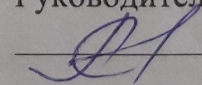
Магистрант

 Н.С. Рузина

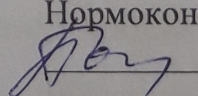
Научный руководитель

 А.Ф. Гордина

Руководитель направления

 Г.Н. Перушин

Нормоконтроль

 И.С. Полянских

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Обзор методов модификации гипсовых вяжущих и способов активации техногенных модификаторов.....	7
1.1 Добавки и технологические подходы к получению высокоэффективных гипсовых вяжущих.....	7
1.2 Методы повышения водостойкости гипсовых вяжущих .....	10
1.3 Применение техногенных продуктов в качестве модификаторов свойств гипсового вяжущего.....	12
1.4 Способы активации техногенных продуктов .....	17
1.5 Выводы по главе 1 .....	22
Глава 2. Материалы и методы исследований.....	24
2.1 Характеристика исходных компонентов.....	24
2.1.1 Свойства гипса .....	24
2.1.2 Свойства цемента .....	25
2.1.3 Свойства гиперпластификатора.....	26
2.1.4 Свойства металлургической пыли.....	27
2.1.5 Свойства металлургического шлака.....	29
2.2 Краткая характеристика используемых приборов .....	30
2.3 Методы испытаний .....	31
2.3.1 Физико-механические методы исследования композиций .....	32
2.3.2 Методика приготовления активированной добавки .....	33
2.3.3 Физико-химические методы исследований составов и компонентов композиционных материалов.....	34
2.4 Выводы по главе 2 .....	37
Глава 3. Исследование влияния методов активации техногенных продуктов на физико-технические характеристики гипсового вяжущего .....	39
3.1 Оптимизация состава гипсового вяжущего.....	39
с металлургической пылью .....	39

3.2	Исследование состава и структуры гипсовых композиций с техногенным модификатором .....	42
3.3	Функционализация техногенного модификатора пластифицирующей добавкой .....	43
3.4	Квантово-химическое моделирование взаимодействия добавок с гипсовой матрицей .....	49
3.5	Исследование влияния химической добавки на эффективность техногенного модификатора.....	53
3.6	Исследование состава и структуры гипсоцементных композиций.....	56
3.7	Исследование микроструктуры гипсоцементных композиций .....	58
3.8	Оптимизация состава гипсовой композиции с металлургическим шлаком.....	60
3.9	Исследование влияния портландцемента на эффективность металлургического шлака.....	62
3.10	Исследование состава гипсовых композиций .....	64
3.11	Выводы по главе 3 .....	66
Глава 4. Разработка производственной линии гипсовых пазогребневых плит и расчет технико-экономических показателей .....		68
4.1.	Разработка производственной линии и подбор оборудования .....	68
4.2.	Технико-экономическая эффективность .....	72
4.3	Выводы по главе 4.....	77
Выводы .....		78
Заключение.....		80
Апробация работы.....		81
Список литературы .....		82

## Введение

В настоящее время изделия на основе гипса применяют при изготовлении перегородочных панелей и плит, элементов заполнения перекрытий и покрытий здания, деталей инженерного оборудования, отделочных, акустических и огнезащитных материалов, а также штукатурных растворов. Обширность номенклатуры гипсовых материалов и изделий связана с рядом положительных свойств гипсового вяжущего: хорошими звукоизолирующими и теплозащитными свойствами, огнестойкостью, простотой и экономичностью производства изделий на основе гипса, а также экологичностью. В то же время область применения гипсового вяжущего ограничивается из-за существенных недостатков, таких как невысокая прочность и низкая водостойкость, в связи с чем возникает необходимость модификации гипсовых вяжущих с целью улучшения их физико-технических характеристик. Перспективным направлением является разработка гипсовых вяжущих с применением в качестве модификаторов техногенных отходов.

В настоящее время в России производство 1 т черного металла сопровождается получением от 5 до 17 тонн отходов, таких как шлаки, керамический лом, сухая окалина, шламы и пыль. Переработке подвергается только 15-20% вышеперечисленных отходов, 20-30% из которых применяется в строительной сфере. Применение техногенных продуктов производства при разработке вяжущих позволит получить материал с улучшенными физико-техническими характеристиками, а также способствовать решению проблем энерго- и ресурсосбережения и экологичности, являющихся актуальными на сегодняшний день.

В течение длительного хранения химический состав и дисперсность техногенного продукта могут изменяться вследствие окисления и агрегации частиц. В связи с этим происходит снижение эффективности отхода как модификатора свойств вяжущего и возникает необходимость дополнительной активации отхода.

## **Цель и задачи**

Целью выпускной квалификационной работы является подбор эффективного способа активации техногенного продукта металлургической промышленности для получения гипсовой композиции с улучшенными характеристиками.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. На основе анализа современных исследований произвести подбор способов активации техногенного продукта;
2. Оптимизировать составы композиционного вяжущего с целью улучшения физико-технических характеристик;
3. Изучить влияние способа активации на эффективность техногенного продукта;
4. Изучить влияние добавок на структуру и состав новообразований композита;
5. Разработать технологическую линию производства изделий на основе полученного вяжущего;
6. Произвести расчет технико-экономических показателей.

## **Научная новизна**

1. Установлено влияние различных способов активации техногенного продукта на его эффективность в качестве модификатора свойств гипсового вяжущего.

2. Установлены закономерности изменения прочностных характеристик гипсовой композиции при функционализации и дополнительной активации техногенной добавки.

3. Установлены закономерности изменения физико-технических свойств и состава гипсовой композиции при введении техногенного продукта металлургического производства и портландцемента. Комплексное введение модификаторов ускоряет процессы гидратации и твердения, приводя к уплотнению структуры композита малорастворимыми новообразованиями на

основе гидросиликатов кальция, что обеспечивает рост прочностных характеристик, особенно на начальных этапах.

### **Практическая значимость**

1. Разработаны рецептуры гипсовых композиций, включающих портландцемент (2,5%) и металлургическую пыль (0,8%), которые позволяют получить вяжущее со следующими физико-техническими характеристиками:

предел прочности на сжатие – 13,11 МПа (прирост прочности составляет 29,8%);

плотность композита – 1106 кг/м<sup>3</sup>;

водопоглощение – 32,31%.

2. Разработаны рецептуры гипсовых композиций, включающих портландцемент (3%) и металлургический шлак (0,2%), которые позволяют получить вяжущее со следующими физико-техническими характеристиками:

предел прочности на сжатие – 12,06 МПа (прирост прочности составляет 19,2%);

плотность композита – 1226 кг/м<sup>3</sup>;

водопоглощение – 27,63%.

3. Разработана технологическая линия производства изделий на основе исследуемых композиций.

## **Глава 1. Обзор методов модификации гипсовых вяжущих и способов активации техногенных модификаторов**

### **1.1 Добавки и технологические подходы к получению высокоэффективных гипсовых вяжущих**

Путем термической обработки сырья при температуре 140-190°C возможно получение строительного гипса. В качестве сырья традиционно выступают гипсовый камень, ангидрит, а также гипсосодержащие отходы химической промышленности [1].

Для образования пластичной массы необходимо затворение гипса водой, после чего происходит превращение массы в камневидной тело, пористость которого достигает 40-60%. При твердении происходит гидратация полуводного гипса с преобразованием в двухводный. Теоретически для процесса гидратации достаточно 18-20% воды от массы вяжущего, однако практически для получения теста нормальной густоты по ГОСТ 23789-79 требуется до 50-70% воды [2, 3].

В настоящее время гипсовые вяжущие применяют при изготовлении перегородочных панелей и плит, элементов заполнения перекрытий и покрытий зданий, деталей инженерного оборудования, отделочных, акустических, декоративных и огнезащитных материалов а также гипсовых штукатурных растворов и клеев. Обширность номенклатуры гипсовых материалов и изделий связана с рядом положительных свойств гипсовых вяжущих. К таким свойствам относят, прежде всего, высокую экологичность материала, хорошие звукоизолирующие и теплозащитные свойства и огнестойкость, а также простоту и экономичность производства [4]. Однако область применения гипсовых вяжущих ограничивается из-за их существенных недостатков, среди которых быстрые сроки схватывания, низкая прочность, появление значительных деформаций под нагрузкой (ползучесть) и низкая водостойкость (материалы на основе гипса можно применять в помещениях с влажностью воздуха не более 60%). Для повышения эффективности гипсовых вяжущих применяют различные

добавки и модификаторы [5].

Быстрое схватывание гипса обеспечивает высокую технологичность процесса производства, так как способствует ускорению формооборота и увеличению объемов производимой продукции. Однако в ряде случаев быстрое схватывание нежелательно. Для изменения сроков схватывания и повышения физико-механических характеристик гипсовых вяжущих применяют добавки, по способу действия делящиеся на несколько групп [6].

К первой группе относятся добавки, изменяющие растворимость вяжущего вещества, но не вступающие с ним в химическую реакцию. Такие добавки, в свою очередь, делятся на следующие виды [8]:

добавки, содержащие сульфат-ионы и являющиеся сильными электролитами (сульфат кальция, сульфат натрия и др.);

добавки, не содержащие сульфат-ионы, являющиеся сильными электролитами (хлориды натрия и калия, нитрат натрия, соли бромоводородной кислоты и др.). Особенностью данных добавок является то, что при различных концентрациях они могут выступать как ускорителями, так и замедлителями процесса схватывания;

слабые электролиты и неэлектролиты, способствующие замедлению сроков схватывания (аммиак, этиловый спирт и др.);

вещества, образующие с гипсом труднорастворимые соли (фториды натрия и калия и др.).

Вторую группу представляют добавки, влияющие на процесс структурообразования посредством формирования на поверхности защитной пленки из малорастворимых образований. К таким добавкам относят борную кислоту, фосфат натрия и др.

К третьей группе добавок относятся вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации. Такие добавки – сильные ускорители процесса схватывания, а их эффективность зависит от дисперсности и концентрации их в вяжущем. В качестве таких добавок могут выступать природный



двуводный гипс, а также углеродные нанотрубки.

Четвертая группа добавок – поверхностно-активные вещества (ПАВ), влияющие на реологические особенности гипсового вяжущего и снижающие водопотребность гипса. Такими веществами являются, к примеру, известково-клеевой и кератиновый замедлители схватывания. Введение до 0,3% ПАВ в гипсовое вяжущее способствует повышению прочности изделий вследствие уменьшения водогипсового отношения.

Для регулирования сроков схватывания и повышения прочности гипсовых вяжущих применяют также комплексные добавки, состоящие из веществ, относящихся к разным группам (некоторые исследователи выделяют эти добавки как отдельную пятую группу). Так при совместном введении электролитов и ПАВ на первом этапе твердения гипсовое тесто обладает пластичностью, но не происходит набор прочности. Далее наблюдается ускоренное твердение гипса, характеризующееся резким набором прочности. Таким образом, комплексные добавки способны расширить номенклатуру выпускаемых изделий, создав оптимальные условия при твердении [7].

Основным свойством, влияющим на прочность гипсовых изделий, является влажность. На прочность влияет сорбционное увлажнение, представляющее поглощение материалом влаги из окружающего воздуха при отсутствии разности температур материала и воздуха. Такое увлажнение до 1% объема образца, находящегося на воздухе с содержанием паров воды до 90%, снижает прочность на 60-70% по сравнению с абсолютно сухим образцом. Полное водонасыщение приводит к потере прочности на 30-40%. Такое влияние воды на прочность объясняется растворением двуводного гипса в местах соприкосновения кристаллических сростков в его структуре [8, 9].

Зависимость прочности гипса от содержания влаги в помещении является основным недостатком гипсовых изделий. Эта зависимость определяется коэффициентом размягчения, зависящим от показателей

прочности образцов в водонасыщенном и сухом состоянии и колеблющимся в пределах от 0,25 до 0,4 в зависимости от состава гипсового вяжущего. Из-за низкой водостойкости применение гипсовых изделий невозможно в конструкциях и помещениях, подверженных значительному воздействию влаги [10].

К настоящему времени разработано несколько основных способов повышения водостойкости гипсовых вяжущих, что позволит значительно расширить область применения изделий на их основе.

## 1.2 Методы повышения водостойкости гипсовых вяжущих

Выделяют несколько основных причин, обуславливающих низкую водостойкость гипсовых вяжущих: высокая растворимость гипса, высокая проницаемость, адсорбция влаги в дефектах структуры и возникающее при этом расклинивающее действие воды. Кроме того, влага легко проникает в межплоскостные полости структуры, что приводит к ослаблению и разрушению связей кристаллов и вымыванию двуводного гипса [11, 12].

Современными исследователями предложено множество способов повышения водостойкости гипсового вяжущего, основанных на уплотнении структуры гипса, уменьшении растворимости, пропитке веществами, препятствующими проникновению влаги в изделие. Каждый способ имеет ряд достоинств и недостатков.

Интенсивные способы уплотнения, такие как вибропрессование и трамбование, способствуют повышению плотности (и соответственно, уменьшению пористости) строительного гипса, приводя к увеличению водостойкости. Однако снижение пористости гипсового камня ведет к увеличению коэффициента теплопроводности, что ограничивает применение изделий на основе уплотненного гипса в качестве теплоизолирующих материалов. Также данная технология ведет к увеличению требуемого количества вяжущего, что ведет к экономической нецелесообразности ее применения [13].

Одним из самых распространенных способов повышения

водостойкости гипсовых изделий является гидрофобизация – введение в состав материала гидрофобных веществ или пропитка готового изделия специальными составами, препятствующими проникновению влаги в его структуру, но оставляющими паро- и газопроницаемость изделия на прежнем уровне [14]. Различают два основных способа гидрофобизации:

1. Поверхностная гидрофобизация;
2. Введение гидрофобных добавок.

Первый способ представляет собой нанесение гидрофобизирующего состава непосредственно на поверхность готового изделия. Гидрофобизатор образует на поверхности тонкую (в некоторых случаях – мономолекулярную) пленку, тем самым препятствуя проникновению влаги. В качестве таких веществ применяют кремнийорганические и фторорганические соединения, соли жирных кислот и некоторых металлов (медь, цирконий и т.д.), катионоактивные ПАВ и др. Основным недостатком данного способа является высокая стоимость [15].

Доказано [4], что наиболее эффективным является второй способ, заключающийся во введении в состав гипсового вяжущего веществ, вступающих в химическое взаимодействие с сульфатом кальция с образованием нерастворимых продуктов. Такими веществами являются молотые гранулированные доменные шлаки, известь и портландцемент в сочетании с активными минеральными добавками [10].

В настоящее время накоплен исследовательский опыт по созданию гипсовых композиций с различными модификаторами, позволяющими изменять свойства гипсовых вяжущих для повышения их технических и экономических параметров.

Наиболее распространенным методом повышения прочности гипсового вяжущего является введение в него до 15% извести, однако материал по-прежнему остается неводостойким. Стремление повысить водостойкость гипсоизвестковых смесей явилось стимулом к введению в них различных гидравлических добавок [16, 27].

И.Е. Гайсинским [17] и Г.Д. Копелянским [18] предложен способ повышения водостойкости посредством введения в состав гипсового вяжущего 6-30% доменного шлака и 2-10% извести. Данные исследования были продолжены А.В. Волженским [19], который предложил вводить в состав вяжущего 15-40% шлака и 10-15% извести и хранить образцы в воде. Данный метод привел к повышению прочности образцов.

Исследования, проводимые В.Б. Петропавловской [20], показали, что повышению водостойкости и прочностных характеристик материала способствует сочетание в его составе следующих компонентов: двухводный вторичный гипс 70-80%, микрокремнезем 15,5-16,5%, гашеная известь в виде насыщенного раствора 0,0135-0,019%.

Т.Ю. Сафоновой [21] был предложен следующий состав вяжущего: гипс 60-70%, известь 12,5%, метакралин 15-25%. Метакралин связывает гидроксид кальция, что приводит к снижению концентрации последнего в жидкой фазе до такого уровня, при котором высокоосновные гидроалюминаты кальция становятся нестабильными, переходя в низкоосновные, благодаря чему достигается повышение водостойкости.

Данные составы предполагают наличие 15-30% добавки, что увеличивает стоимость готовых изделий.

В связи с развитием промышленности возникает проблема утилизации отходов производства, поэтому актуальной на сегодняшний день является модификация структуры и свойств вяжущих техногенными продуктами производства. Содержание в данных веществах соединений металлов оказывает положительный эффект на физико-технические свойства модифицируемого материала, а также позволяет снизить стоимость изделий.

### 1.3 Применение техногенных продуктов в качестве модификаторов свойств гипсового вяжущего

В настоящее время исследуются возможности утилизации техногенных отходов производства с дальнейшим применением при производстве строительных материалов с улучшенными характеристиками. Наиболее

перспективными в данной области являются отходы металлургической промышленности, а также стекольного производства, угледобычи, горнорудных предприятий, деревообрабатывающей и химической промышленности [22]. Данные отходы также находят применение при производстве изделий на основе гипса.

На основе отходов стекольного производства (в основном, стеклобоя) изготавливают теплоизоляционные и кровельные материалы, искусственный шифер и мрамор. Тонкомолотые отходы стеклобоя являются эффективными модификаторами свойств гипсового вяжущего, позволяющими повысить прочность и водостойкость материала, а также придать ему дополнительные свойства [51]. Исследования [32] показали, что возможно получение материала на основе гипса с повышенной прочностью и способностью защищать помещение от ионизирующего излучения при следующем составе: гипсовое вяжущее 40-50%, отход производства оптического стекла 30-40%, молочная сыворотка 1-3%. Сложность представляет отбор фракции дробленого стекла, что приводит к усложнению технологического процесса и повышению стоимости готовой продукции.

При производстве вяжущих широкое применение находят отходы химической промышленности. Гипсосодержающие отходы, такие как борогипс, фосфогипс, титаногипс, фторогипс и др., получили применение при производстве гипсовых вяжущих. Наиболее широко применяемым является фторогипс (отход получения плавиковой кислоты) в связи с практически полным отсутствием необходимости очистки и нейтрализации вредных примесей [2]. Данные отходы применяются как в качестве вяжущего, так и в качестве добавок к гипсовому вяжущему [47, 48]. Применение отходов химической промышленности значительно снижает стоимость готовой продукции, однако данный вид отходов требует предварительной обработки, что усложняет процесс производства.

В настоящее время производятся и широко применяются изделия из гипсовых композиций с содержанием отходов деревообрабатывающего и

целлюлозно-бумажного производств. К таким изделиям относят гипостружечные и гипсоволокнистые плиты и гипсокартон. В составе гипсокартона традиционно содержится 90-95% гипса, 6-8% картона и 1-2% добавок, позволяющих регулировать свойства композиции. Для изготовления гипсоволокнистых плит применяют строительный гипс и бумажную макулатуру; после сушки такие плиты приобретают необходимые свойства, таких как повышенная ударная прочность, высокая влагостойкость и хорошая гвоздимось. В 1982 г. впервые были представлены гипсовые композиции для производства гипостружечных плит, включающие 80-85% гипса и 15-20% древесной фибры. Такие плиты являются экологичными, обладают высокой прочностью и хорошей звукоизоляцией [26]. На основе гипсового вяжущего и отходов переработки мягколиственной древесины (березовой дробленки) получают эффективный теплоизоляционный материал. При использовании ультразвуковой обработки отходов повышается прочность гипсодревесного композита, что позволяет применять материал для изготовления конструктивных элементов [44].

Исследовательский опыт показывает, что применение шлаков топливной и металлургической промышленности также способствует улучшению физико-технических характеристик гипсового вяжущего. Применение золошлаковых отходов теплоэлектростанций позволяет получить материал с повышенными прочностными показателями, а также регулировать реологические характеристики растворов. Кроме того, наличие кремнеземсодержащих компонентов в составе отходов ведет к повышению водостойкости гипсового вяжущего [23]. Рядом ученых [29, 30] было предложено введение в гипсовое вяжущее комплексной добавки, содержащей 20-30% керамзитовой пыли, до 30% молотых доменных шлаков, известь и суперпластификатор, что позволило получить материал с плотной структурой, отличающейся повышенной водостойкостью.

К.Б. Васнецовой [31] предложен способ повышения физико-технических характеристик гипсового вяжущего путем введения 15-25 %

феррохромового шлака и 1-5% негашеной извести. Результатом явилось повышение водостойкости на 10-30% и ускорение твердения композиции.

Введение в состав гипсового вяжущего активированного карбонатного шлама в количестве 15% приводит к повышению коэффициента размягчения до 0,86, а также улучшению структурно-физических и технико-эксплуатационных характеристик исходной вяжущей системы [53].

Широкое применение при производстве строительных материалов наряду с топливными и металлургическими шлаками находят шлаки электротермического производства фосфора. Химический состав фосфорных шлаков позволяет частично заменить ими глинистую составляющую цементного клинкера. Применение фосфорных шлаков при производстве керамических изделий повышает прочность на сжатие. Также данный вид шлаков эффективен в качестве минеральной добавки к гипсовому вяжущему в связи с возможностью повысить прочность и водостойкость готовых изделий [26].

Применение шлаков способствует улучшению физико-технических характеристик гипсового вяжущего, однако шлак содержит в своем составе различные кислоты и серосодержащие соединения, для полного удаления которых необходимо выдерживать шлак на воздухе в течение 6-12 месяцев в зависимости от его вида [44]. Наличие указанных соединений влияет на экологические показатели изделий.

Широкое применение при создании сульфатного вяжущего находят горелые породы (глиежи). В состав сульфатно-глинитных вяжущих входят двухводный гипс 55-65%, горелая порода 20-40% и портландцемент 10-15%. Длительный и интенсивный рост прочности образцов наблюдается во влажных условиях, также прочность повышается посредством тепловлажностной обработки [33]. В.А. Долгоревым [34] разработан гипсобрекчевидный материал, состоящий из следующих компонентов: гипсовое вяжущее 50-60%, горелый авантюрин 20-35%, известь 1-7% и пластификатор из группы карбоксилатов 0,18-1,25%. Данный материал

обладает повышенной прочностью, водостойкостью, а также декоративной выразительностью.

Обожженные породы легко измельчаются, поэтому добавку можно получать с помощью сухого помола. Однако в связи с большим количеством образующейся пыли необходимо наличие пылеосадительных систем, что усложняет процесс производства.

При производстве цемента образуется большое количество цементной пыли, улавливаемой электрофильтрами. Введение цементной пыли, содержащей достаточное количество свободных оксидов кальция, в состав гипсового вяжущего позволяет улучшать физико-механические характеристики композиции [26].

Доказано [49], что использование торфяных отходов также способствует повышению водостойкости гипсовых вяжущих. Исследователями [35] был разработан состав гипсового вяжущего с применением в качестве модификатора болотной железной руды. Состав характеризуется повышением коэффициента размягчения с 0,3 до 0,55 и увеличением предела прочности на сжатие на 10%.

В настоящее время разрабатываются строительные материалы с использованием растительных отходов сельского хозяйства, к которым относятся хлопковая шелуха, костра льна, подсолнечная лузга и др. А.С. Кирсанов [36] предложил следующий состав гипсового вяжущего: гипс 70-80%, отход, образующийся при шелушении овса, 1-5%, вода – остальное. Введение отхода позволило замедлить сроки схватывания гипсового вяжущего, а также повысить прочность готовых изделий на 10-15%.

Применение отходов промышленности при производстве строительных материалов способствует улучшению экологической ситуации и снижению материалоемкости, что приводит к повышению экономической эффективности вследствие замены дорогостоящих компонентов техногенными продуктами. Однако при хранении на воздухе возможно изменение химического состава и дисперсности техногенного продукта,



которое снижает эффективность отхода как модификатора свойств минерального вяжущего. Для повышения эффективности необходима активация техногенного продукта.

#### 1.4 Способы активации техногенных продуктов

Вследствие длительного хранения на воздухе происходит снижение эффективности отходов промышленности как модификаторов свойств гипсового вяжущего. В данный момент существуют методы и технологические приемы активации техногенных продуктов.

Одним из наиболее эффективных способов активации техногенного продукта является привитие функциональных групп. В качестве модификатора свойств гипсового вяжущего применяют отход производства совместно с пластифицирующей добавкой. Молекулы полимеров, входящих в состав пластификатора, вступая в реакцию с частицами отхода, приводят к дополнительной диспергации отхода. Так при введении наномодификатора, в состав которого входят микрокремнезем и гиперпластификатор, прирост прочности вяжущего достигает 50-60% при одновременном росте коэффициента размягчения до 0,75 [58]. Существуют разработки [59] с применением пластификатора при введении в гипсовое вяжущее биокремнезема (5,7-9,7%) и карбидного ила (10,1-15,7%), позволяющие получить вяжущее с повышенными прочностными показателями и коэффициентом размягчения выше 0,8. Также при введении пластификатора удалось добиться повышения эффективности керамзитовой пыли, что привело к получению вяжущего с повышенными прочностными характеристиками и водостойкостью, а также способствовало снижению расхода гипса [67]. Данный способ повышает эффективность модификатора, однако приводит к удорожанию готовых изделий вследствие применения дорогостоящих компонентов.

Кроме функционализации техногенных продуктов эффективным способом активации является механическая активация, позволяющая уменьшить средний размер частиц добавки и увеличить площадь удельной

поверхности. С помощью механоактивации повышают эффективность гипсосодержащих [60], золошлаковых отходов [61, 62], отходов металлургической промышленности [63]. Механоактивированный отход позволяет заполнить микропоры гипсового камня, приводя к уплотнению структуры и повышению прочностных характеристик.

Также эффективными являются термические способы активации. За счет применения высокотемпературных методов возможно изменение химического состава техногенного продукта и придание необходимых свойств. Так после термической активации отхода сахарной промышленности и дальнейшем его применении при модификации гипсового вяжущего достигается прирост прочности на сжатие в 2,3 раза [64]. Термической активации также подвергают шлаки различного происхождения и отходы горной промышленности для изменения состава и получения необходимых характеристик при модификации свойств вяжущих на основе сульфата кальция [68, 69]. Однако термическая активация приводит к усложнению технологической линии производства продукции и, как следствие, удорожанию готовых изделий.

Наиболее эффективным и экономичным способом активации является введение химических добавок (химическая активация). Введение добавки совместно с техногенным продуктом приводит к формированию новообразований, способствующих улучшению характеристик материала.

Способ химической активации применяют при производстве асфальтобетона: в процессе совместного помола минерального порошка и нефтешлама происходит активация поверхности отхода, что приводит к уменьшению пористости, битумоемкости и снижению водонасыщения [65].

В качестве химической добавки может также выступать техногенный продукт. Так повышения прочностных характеристик и снижения водопоглощения гипсового вяжущего удалось добиться посредством совместного введения керамзитовой пыли и доменного шлака [66].

Для улучшения характеристик гипсового вяжущего исследователями

была рассмотрена возможность введения в качестве добавки портландцемента [8]. Однако образующийся при твердении высокоосновный гидросульфоалюминат кальция приводит к разрушению вяжущего, так как кристаллизуется со значительным увеличением объема.

Волженским и другими исследователями [16, 18] было разработано смешанное вяжущее, состоящее из гипса (50-70%), портландцемента (15-25%) и активной минеральной добавки (10-25%), названное гипсоцементно-пуццолановым вяжущим (ГЦПВ). Данные вяжущие обладают свойствами гипса, такими как быстрые сроки схватывания и набор прочности, и способны к гидравлическому твердению подобно цементам.

В ходе дальнейших исследований А.В. Ферронской и В.Ф. Коровяковым [10, 37] были созданы водостойкие материалы нового поколения – гидравлические композиционные гипсовые вяжущие (КГВ), состоящие из гипсового вяжущего (60-80%), портландцемента, тонкодисперсной кремнеземистой добавки и суперпластификатора. В качестве добавки могут выступать микрокремнезем, керамзитовая пыль, стеклобой, керамический порошок и др.). Данный способ модификации гипсового вяжущего позволяет регулировать сроки схватывания, повышать долговечность и физико-технологические свойства, а также влияет на процессы структурообразования. Однако широкого применения данные материалы не нашли в связи с наличием дорогостоящих компонентов и сложностью технологии производства.

Присутствие активных гидравлических добавок, содержащих кремнезем в активной форме, приводит к снижению концентрации гидроксида кальция и возникновению гидросульфоалюмината кальция не на поверхности цементных зерен, а в водной среде, благодаря чему происходит упрочнение структуры композита и значительное снижение напряжений, способствовавших разрушению. Также гидравлические добавки приводят к связыванию сульфатов и алюминатов кальция в малорастворимые в воде комплексные соединения, в первую очередь, гидросиликаты кальция, которые

обуславливают водостойкость [7].

В качестве пуццолановых добавок применяют трепел, диатомит, опоки, обожженные породы и активные золы [16]. Наиболее характерной добавкой являлся трепел; последние исследования в данной области показали, что уменьшение содержания полуводного гипса и увеличение содержания трепела ведет к снижению прочности кристаллизационной структуры. В связи с этим наиболее эффективным является применение добавок, представляющих собой аморфный кремнезем: белой сажи, силикагеля и др. Исследования, проводимые Т.П. Косулиной [38], показали, что смесь, состоящая из 55-60% гипса, 25-30% портландцемента и 15-18% силикагеля, является водостойкой с коэффициентом размягчения 0,81-0,86, что на 10% больше, чем при применении трепела. В.Т. Ерофеевым и В.А. Спириным [39] был предложен следующий состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего: полуводный гипс 45-50%, портландцемент 13-15%, диатомит 13-15%. Результатом явилось повышение прочности материала и приобретение фунгицидных свойств.

В настоящее время проводятся исследования по применению в качестве модификаторов свойств гипсового вяжущего техногенных отходов производства совместно с портландцементом. Применение отходов позволяет повысить водостойкость изделий до 0,7-0,8, а также способствует решению проблем утилизации отходов промышленности [16, 26]. При этом содержание цемента снижается до 3-5% от массы гипса, благодаря чему изделия на основе полученного вяжущего обладают меньшей стоимостью по сравнению с изделиями из ГЦПВ.

Кроме того, с помощью портландцемента возможна химическая активация техногенного продукта, повышение эффективности модификатора за счет формирования новообразований на основе гидросиликатов кальция, приводящих к уплотнению структуры гипса и улучшающих физико-технические характеристики.

Наиболее распространено применение отходов топливной

промышленности (зола-уноса, шлак, отходы мокрой магнитной сепарации) совместно с портландцементом. Применение данных отходов в количестве 10-15% и 5-10% портландцемента позволяет повысить предел прочности вяжущего до 25 МПа, а также ведет к увеличению коэффициента размягчения до 0,68-0,72 [50]. В ходе исследований, проведенных рядом ученых [40, 41], было доказано, что введение отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов и отсеков дробления кварцитового песчаника совместно с портландцементом в гипсовое вяжущее приводит к повышению прочности на сжатие до 30 МПа и коэффициента размягчения до 0,8-0,85.

Рядом исследователей [42] был предложен состав вяжущего, включающий 70% гипса, 5% цемента, 13% термически активированного мергеля и микрокремнезем. Разработка позволила получить вяжущее с пределом прочности на сжатие до 40 МПа и коэффициентом размягчения 0,96.

Большинство образующихся техногенных продуктов требует предварительной обработки: нейтрализации вредных примесей, очистки, дробления, просеивания. Эффективным является применение тонкодисперсных отходов производства, не требующих обработки. Исследователями [52] разработано композиционное гипсовое вяжущее, отличающееся повышенной прочностью и водостойкостью. В качестве добавок применялись портландцемент (5%), керамзитовая и перлитовая пыль (5-10%) и отходы мелкозернистого бетона (10%), выступающие в качестве центров кристаллизации и способствующие повышению прочностных характеристик изделий.

Существуют исследования [54], доказывающие возможность применения в составе комплексного модификатора пыли электродуговых сталеплавильных печей. Благодаря наличию оксидов металлов в составе пыли возможно улучшение физико-механических показателей гипсового вяжущего. Кроме того, данный отход может применяться в качестве цветообразующей добавки. Также эффективным модификатором свойств

вяжущего при совместном введении с портландцементом является угольная пыль.

Все разработки представляют собой сложные многокомпонентные композиционные системы, включающие клинкерные вяжущие и пуццолановые добавки, многие из которых требуют дополнительной очистки, сепарации или помола. В связи с этим перспективным является использование тонкодисперсных техногенных продуктов, образующихся на предприятиях региона, требующих минимальной дополнительной обработки и имеющих относительно невысокую стоимость, совместно с портландцементом для улучшения физико-технических характеристик гипсового вяжущего.

### 1.5 Выводы по главе 1

Обзор литературных источников и существующих исследовательских работ по созданию модифицированных гипсовых композиций показал следующее:

1. Изделия из гипса обладают рядом положительных свойств, таких как высокие экологические показатели, технологичность, звукоизолирующие и теплозащитные свойства, огнестойкость. Вместе с тем такие изделия характеризуются низкой прочностью и водостойкостью, что значительно сужает область применения. Для устранения этих недостатков используют технологические приемы, а также различные добавки.

2. Одним из самых распространенных способов модификации гипсовых вяжущих является введение тонкодисперсных минеральных добавок, позволяющих улучшать физико-технические свойства вяжущего и влияющих на процессы структурообразования. В настоящее время исследуются возможности применения техногенных отходов производств в качестве добавок. Распространено применение металлургических, топливных и других видов шлаков, шламов и зол; также находят отходы стекольной, горнорудной, деревообрабатывающей и химической промышленности и растительные отходы сельского хозяйства. Однако в

связи с изменением химического состава техногенных продуктов вследствие длительного хранения необходима дополнительная активация отхода.

3. Наиболее распространенными методами активации техногенных модификаторов являются термические методы, привитие функциональных групп, механоактивация и введение химических добавок. Метод введения химических добавок является наиболее экономичным, так как не требует переоснащения существующих линий производств и дорогостоящего оборудования.

4. В качестве химических добавок применяют соли, техногенные продукты или портландцемент. Эффективным способом повышения прочности и водостойкости гипсовых вяжущих является введение портландцемента совместно с техногенным модификатором. Получающееся смешанное вяжущее обладает высокой прочностью за счет уплотнения структуры и высокой водостойкостью, обусловленной образованием малорастворимых соединений на основе гидросиликатов кальция.

## Глава 2. Материалы и методы исследований

### 2.1 Характеристика исходных компонентов

Для получения исследуемых композиций в качестве вяжущего применялся гипс «Гипсополимер» (г. Пермь) и гипс ЗАО «Самарский гипсовый комбинат» (г. Самара). Для повышения прочности и водостойкости гипсового вяжущего в состав вводились комплексные добавки, включающие металлургическую пыль и портландцемент. Для затворения смеси использовалась недистиллированная вода, соответствующая ГОСТ 23732-2011.

#### 2.1.1 Свойства гипса

Для приготовления композиций применялся гипс ЗАО «Самарский гипсовый комбинат» (г. Самара), изготовленный из природного гипсового камня. Физико-механические характеристики гипсового вяжущего приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

**Физико-механические характеристики гипса**

Степень помола (остаток на сите 0,2 мм, %)	Водопогребность, %	Сроки схватывания, мин	Предел прочности в возрасте 2 ч		Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
			на изгиб, МПа	на сжатие, МПа		
9	46	начало не ранее 4 мин., конец не позднее 6 мин.	2	4	21,9	0,3

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что в исследованиях применяется быстротвердеющий гипс средней степени помола марки Г-4 А II, в соответствии с ГОСТ 125-79.

Также применялся гипс «Гипсополимер» (г. Пермь). Физико-механические характеристики гипса приведены в таблице 2.2.



Таблица 2.2

**Физико-механические характеристики гипса**

Степень помола (остаток на сите 0,2 мм, %)	Водопогребность, %	Сроки схватывания, мин	Предел прочности		Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
			на изгиб, МПа	на сжатие, МПа		
9	60	начало не ранее 16 мин., конец не позднее 24 мин.	2	4	34,4	0,27

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что в исследованиях применяется нормальнотвердеющий гипс средней степени помола марки Г-4 Б II, в соответствии с ГОСТ 125-79.

**2.1.2 Свойства цемента**

Одним из самых распространенных способов повышения водостойкости гипсовых вяжущих является введение в состав цемента [8]. Для приготовления исследуемой композиции применялся цемент производства ОАО «Магнитогорский цементно-огнеупорный завод» г. Магнитогорск. Физико-механические характеристики цемента представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

**Физико-механические характеристики портландцемента**

Водопогребность, %	Сроки схватывания, мин	Предел прочности		Массовая доля активных минеральных добавок, %
		на изгиб, МПа	на сжатие, МПа	
33	начало не ранее 45 мин., конец не позднее 10 ч.	2,5	30,4	5-20

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что в исследованиях применяется портландцемент ЦЕМ II 42,5А (ПЦ400-Д20) в соответствии с ГОСТ 31108-2016.

### 2.1.3 Свойства гиперпластификатора

В качестве модифицирующей добавки использовался гиперпластификатор на основе поликарбоксилата «Stachement 2060». По строению полимер поликарбоксилатного пластификатора имеет гребенчатую структуру (рис. 2.1.) и состоит из основной цепи – поликарбоксильной кислоты и боковых алкиленоксидных ответвлений различной молекулярной массы. Чтобы эти молекулы стали эффективными диспергаторами, их необходимо перенести к поверхности частицы вяжущего.

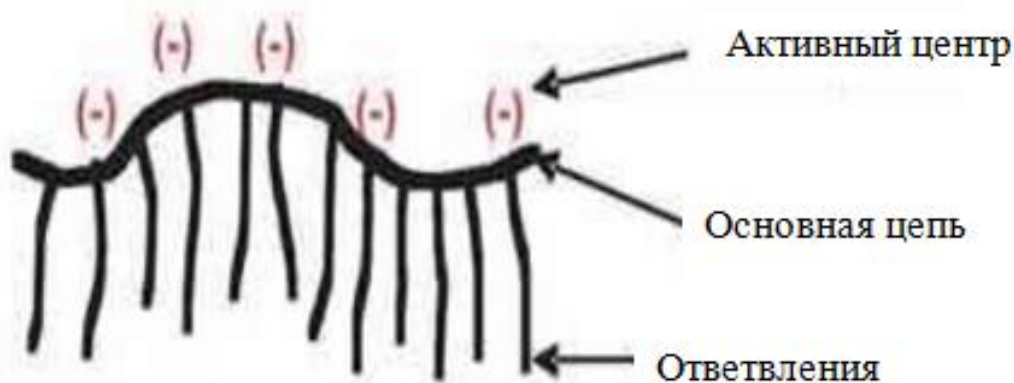
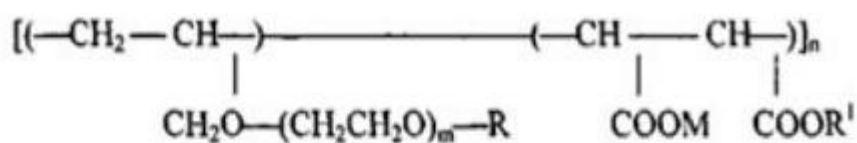


Рис 2.1. Гребнеобразные поликарбоксилатные полимеры

Основная цепь молекулы поликарбоксилата (рис. 2.2) обычно выполняет две функции: место размещения точек связывания (с поверхностью частицы вяжущего) и предоставление точек закрепления для боковых цепей молекулы. Подвесные боковые цепи являются стерическими, или физическими, преградами для повторного группирования рассеянных частиц фторангидрита.



где R – H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>– ;

K<sup>1</sup> - H,  $\text{Ba}^+$ ,  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{BH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{---CH}_3$   
M - H,  $\text{Ba}^+$ ,  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{BH}^+$ .

Рис. 2.2. Формула карбоксилсодержащего сополимера

Технологические особенности применения данного пластификатора – рекомендованная дозировка для вяжущих на основе сульфата кальция составляет 0,25 – 0,75% от массы вяжущего. Сухой остаток – 32,3%, плотность пластифицирующей добавки – 1,09 кг / м<sup>3</sup>.

#### 2.1.4 Свойства металлургической пыли

На предприятиях металлургической промышленности образуется большое количество отходов, в том числе металлургическая пыль. Для улавливания частиц пыли применяют пылеуловители, работающие по «сухому» и «мокрому» принципу. Часть отходов применяют при производстве металлов, большая же доля отходов поступает в шлаконаливники и не перерабатывается. В то же время возможно применение металлургической пыли в качестве модифицирующей добавки при производстве строительных материалов, благодаря ее химическому составу и высокой дисперсности.

Для получения композиционного материала применялась металлургическая пыль с предприятия ОАО «Ижсталь» г. Ижевск. Пыль просеивалась через сито 0,08. Для оценки возможности использования металлургической пыли были проведены рентгеноспектральный и дисперсионный анализы ее состава.

Анализ химического состава пыли, возраст которой составлял 1 месяц,

показал, что преобладающими компонентами являются оксид железа (III) – 54%, оксид магния – 14%, оксид кальция – 12%, а также в составе присутствуют оксиды никеля и хрома, сульфаты кальция и магния, карбид железа. Средний размер частиц добавки составлял 20-30 мкм, при этом более 50% частиц находились в диапазоне размеров менее 18 мкм.

По данным рентгенофазового анализа пыли в возрасте 4 лет (рис. 2.3), видно, что оксид железа III при хранении на воздухе переходит в комплексный оксид, а оксиды кальция и хрома – в соответствующие гидроксиды металлов. Частично происходит разрушение компонентов металлургической пыли с образованием аморфной фазы.

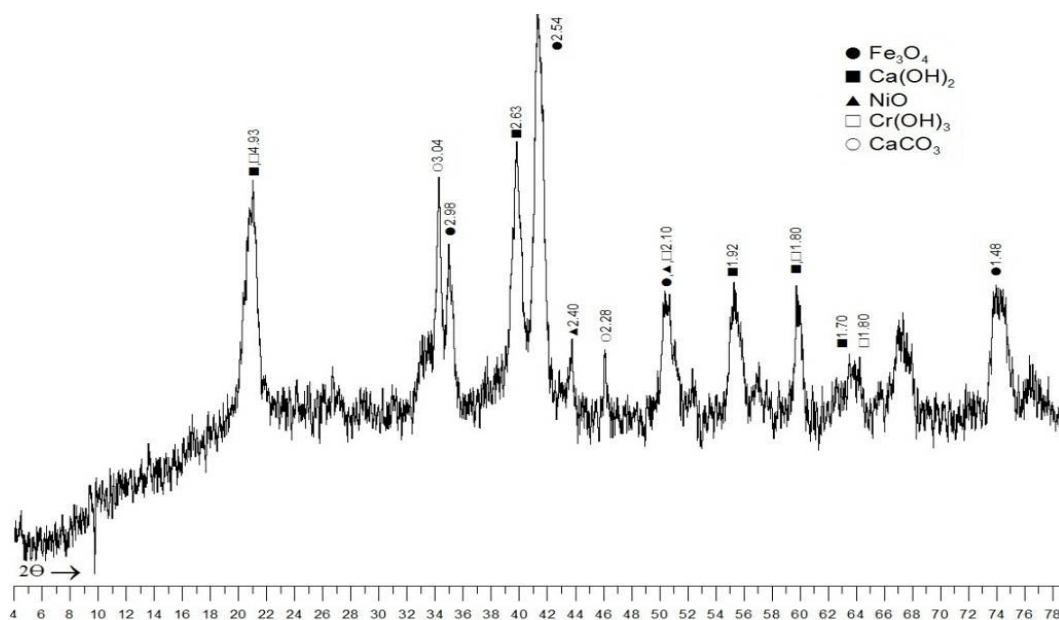
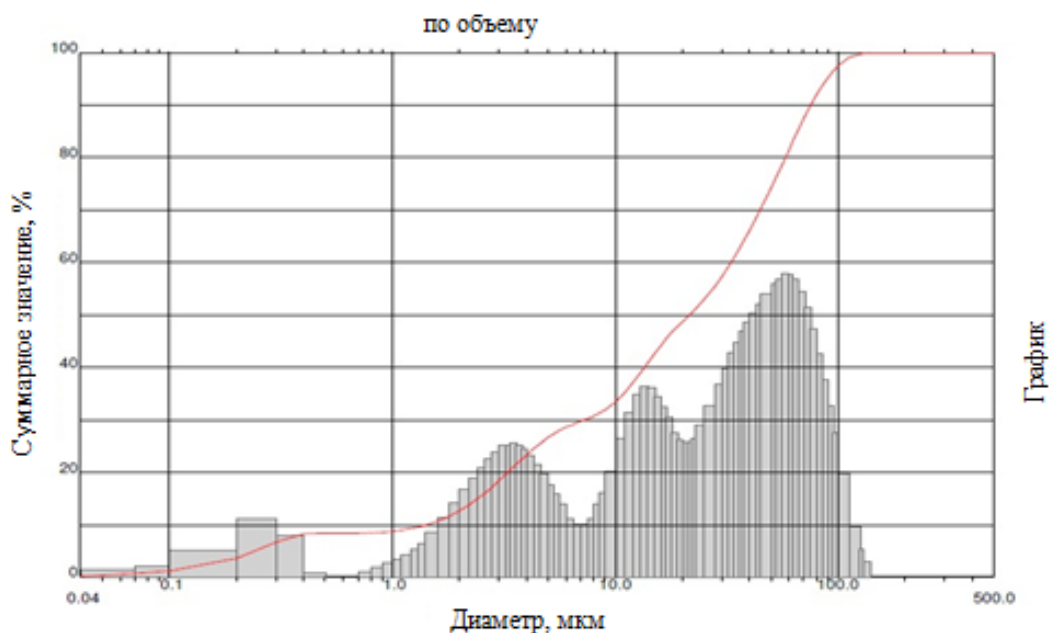


Рис. 2.3. Рентгенофазовый анализ металлургической пыли

На основании дисперсионного анализа металлургической пыли в возрасте 4 лет (рис. 2.4) можно сделать вывод, что средний размер частиц добавки составляет 50-70 мкм, что в 2 раза больше первоначального размера; при этом более 50% частиц добавки находятся в диапазоне размеров менее 25 мкм.



**Рис. 2.4. Дисперсионный анализ металлургической пыли**

Процессы окисления и агрегации, а также появление аморфной фазы будут оказывать значительное влияние на эффективность добавки как модификатора структуры гипсоцементного вяжущего.

### 2.1.5 Свойства металлургического шлака

Для приготовления композиции в состав гипсового вяжущего добавлялся металлургический гранулированный шлак «Надеждинского металлургического завода». Химический состав шлака представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4

#### Химический состав гранулированного шлака

Вид шлака	Содержание оксидов, %					
	FeO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Гранулированный шлак «Надеждинского металлургического завода» (НЗ)	51,94	4,07	35,40	3,10	1,59	3,90

Минералогический состав гранулированного шлака (рис. 2.5) представлен фаялитом (железистым оливином). Шлак наряду с кристаллической фазой имеет аморфную составляющую. Размер частиц добавки составляет 1–3 мм. Гранулированный шлак предварительно

измельчался до максимального размера частиц 0,08 мм.

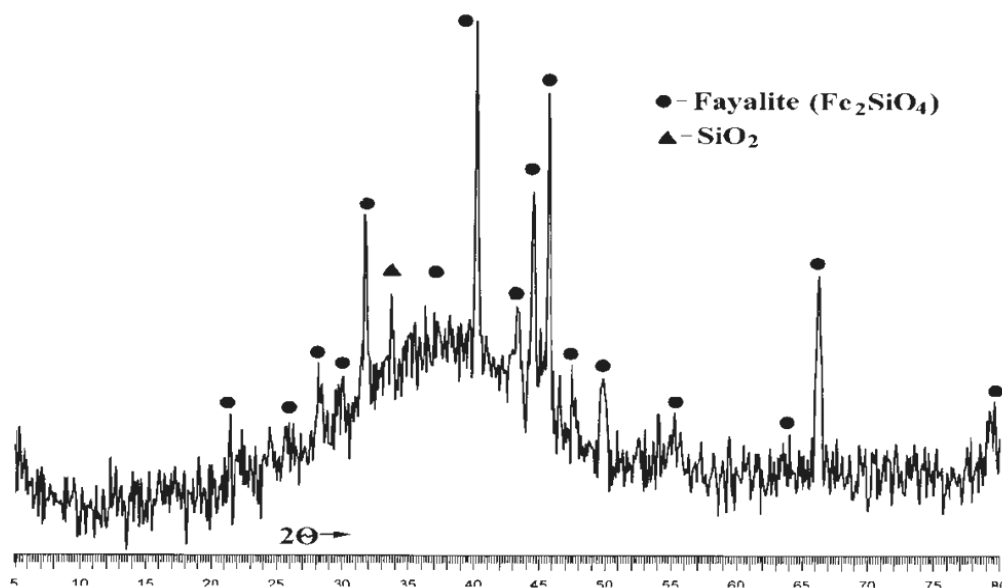


Рис. 2.5. Рентгенограмма гранулированного отвального шлака НЗ

Также рентгенофазовый анализ показывает присутствие в составе шлака оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

После просеивания через сито №008 средний размер частиц добавки составил 50-70 мкм (рис. 2.6).

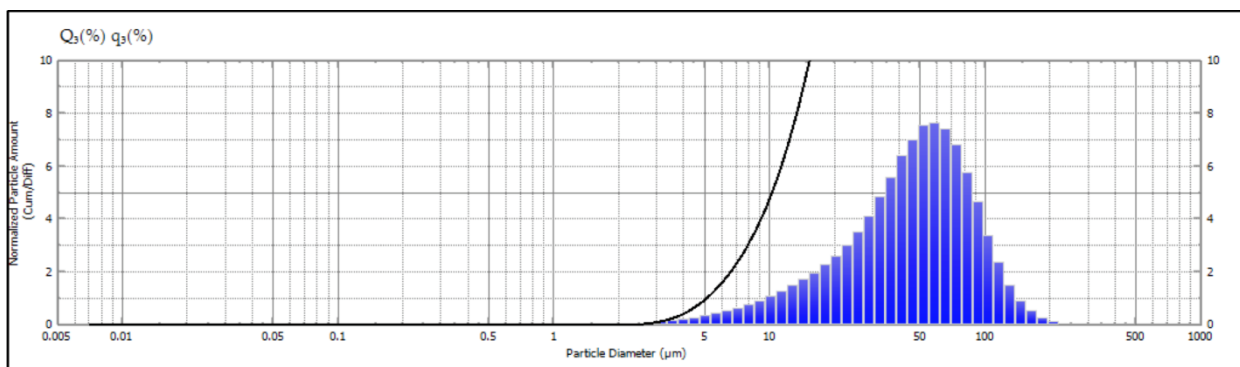


Рис. 2.6. Дисперсионный анализ металлургического шлака НЗ

При этом более 90% частиц находятся в диапазоне размеров менее 95 мкм.

## 2.2 Краткая характеристика используемых приборов

Испытательный пресс ПГМ-100МГ4 предназначен для испытаний на сжатие образцов из ячеистого бетона и раствора с размером грани до 10 см по ГОСТ 10180, ГОСТ 28570, цементных и гипсовых балок по ГОСТ 310.4 на сжатие и изгиб. Пресс ПГМ-100МГ4 дополнительно обеспечивает

возможность испытаний асфальтобетонных образцов по ГОСТ 12801. Погрешность 1 %. Технические характеристики прессы ПГМ-100МГ4 приведены в таблице 2.5.

Испытательные прессы (испытательные машины) снабжены электрическим приводом (сеть 220 В, 50 Гц) и тензометрическим силоизмерителем. Индикация результатов испытаний цифровая (графический дисплей с подсветкой шкалы). Пульт управления прессов (испытательных машин) обеспечивает ввод исходных данных (размер образца, скорость нагружения, номер серии), поддержание установленной скорости нагружения и вычисление прочности бетона по результатам нагружения.

Таблица 2.5

**Технические характеристики прессы ПГМ-100МГ4**

<b>Наименование характеристик</b>	<b>Значение</b>
Диапазон нагрузок, кН	2...100
Погрешность измерения нагрузки, %	1
Максимальная высота рабочего пространства, мм	155
Ход винтовой подачи, мм	115
Размер рабочего пространства в плане, мм	140x140
Ход поршня рабочего цилиндра, мм	10
Размер опорных плит, мм	110x110
Диапазон поддержания скорости нагружения, МПа/с – бетон, раствор, МПа/с – гипс на изгиб/сжатие, МПа/с – цемент на сжатие/изгиб, кН/с - щебень на дробимость, кН/с	0,6±0,4 1/2 2,4/0,05 -
Скорость деформирования асфальтобетонных образцов, мм/мин	3±0,3
Масса, кг, не более	60

Получаемые в процессе испытаний результаты автоматически архивируются и маркируются датой и временем измерения.

### 2.3 Методы испытаний

С целью обеспечения всестороннего изучения физико-механических свойств и структуры композиционных материалов на основе сульфата

кальция применялся комплексный подход к планированию экспериментов и проведению испытаний. В исследованиях использовались стандартные методики согласно ГОСТ и современные методы физико-химического анализа: качественный и количественный рентгенофазовый анализы, инфракрасная спектроскопия, электронная растровая микроскопия, дисперсионный анализ.

### 2.3.1 Физико-механические методы исследования композиций

Для определения прочностных характеристик исследуемых составов использовались образцы-балочки размерами 40×40×160 мм. Распалубка образцов производилась через 20-30 минут. Образцы до момента испытания хранились при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 60 %. Испытания производились в возрасте 7 и 28 суток на лабораторном прессе ПГМ-100МГ4, скорость нагружения 1 МПа/с. Балочки испытывались на изгиб, а полученные половины балочек использовались при определении предела прочности при сжатии.

Для определения водостойкости материалов и величины водопоглощения использовались серии образцов-балочек. Серия образцов состояла из 2 балочек одинакового состава. Испытания проводились в возрасте 7 и 28 суток на лабораторном прессе ПГМ-100МГ4. Балочки выдерживались в воде в течение 48 часов.

Согласно ГОСТ 125-79 также определялись следующие характеристики: тонкость помола гипсового вяжущего, нормальная густота вяжущего, сроки схватывания теста стандартной консистенции и средняя плотность.

Для определения нормальной густоты в воду всыпалась навеска из 300 г гипсового вяжущего, перемешивалась в течение 45 секунд с момента засыпания, после чего гипсовым тестом заполнялся цилиндр, установленный на стекло (вискозиметр Суттарда). Через 15 секунд цилиндр поднимался, и измерялся диаметр расплыва в двух взаимно перпендикулярных



направлениях. Испытание повторялось с измененной массой воды до тех пор, пока расплав не составил 180 мм.

Сроки схватывания определялись с помощью прибора Вика. Кольцо прибора, установленное на пластинку, заполнялось гипсовым тестом нормальной густоты; после установки кольца игла прибора свободно опускалась в тесто через каждые 30 секунд. За начало схватывания принималось число минут, прошедшее с момента всыпания гипса в воду до момента, когда игла не доходит до дна пластинки на 0,5 мм. За конец схватывания принималось число минут, прошедшее с момента всыпания гипса в воду до момента погружения иглы в гипсовое тесто не более чем на 1 мм.

### 2.3.2 Методика приготовления активированной добавки

Для функционализации добавки применялся гиперпластификатор на основе поликарбоксилата «Stachement 2060». Для определения необходимой концентрации гиперпластификатора проводились испытания на прочность гипсовых образцов-балочек размерами 40×40×160 мм. Концентрация добавки изменялась в диапазоне 0,25 -1% и не превышала концентрации, рекомендуемой производителем. Распалубка образцов производилась через 20-30 минут. Образцы до момента испытания хранились при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 60 %. Испытания производились в возрасте 2 часов и 7 суток на лабораторном прессе ПГМ-100МГ4, скорость нагружения 1 МПа/с. Балочки испытывались на изгиб, а полученные половины балочек использовались при определении предела прочности при сжатии.

После определения необходимой концентрации гиперпластификатора изготавливался раствор с оптимальным содержанием добавки, рассчитываемым от массы воды, после чего проводилась поверхностная обработка металлургической пыли раствором с помощью пульверизатора. Обработанная металлургическая пыль хранилась на воздухе в течение

48 часов, затем применялась в качестве модифицирующей добавки или подвергалась механической активации в зависимости от типа исследований.

Механическая активация пыли производилась следующим образом: добавка подвергалась измельчению в агатовой ступке в течение 5 минут, после чего просеивалась через сито №008.

### 2.3.3 Физико-химические методы исследований составов и компонентов композиционных материалов

Анализ структуры и свойств компонентов разрабатываемых материалов проводился с использованием современных физико-химических методов исследования. Совокупность современных методов анализа позволяет в полном объеме исследовать состав и структуру композиционного материала.

" "

Основной задачей, решаемой при использовании рентгенофазового анализа, является проведение качественного (фазового) анализа исходных компонентов и новообразований.

Рентгенофазовый анализ при исследовании металлургической пыли проводился на дифрактометрах общего назначения ДРОН-3 и SmartLab (от фирмы Rigaku) с использованием метода порошка с применением съемки с дифрактометрической регистрацией. Запись сигнала производилась в цифровой форме для обеспечения возможности автоматизированной обработки полученных спектров. В последующем данные обрабатывались вручную с использованием графического редактора "Grapher" (версия 7.0). В качестве катода рентгеновской трубки при исследовании металлургической пыли использовали железо или медь. Для проведения анализа отбиралась навеска металлургической пыли массой менее 1 г.

Алгоритм расшифровки рентгенограмм включает следующую последовательность. После получения дифрактограммы для анализа выбираются наиболее интенсивные линии (пики) на рентгенограмме исследуемого материала. Для каждого пика рассчитывают межплоскостное

расстояние  $d$  по формуле Вульфа-Брегга с учетом угла отражения  $2\theta$ . Для пика с наибольшей интенсивностью, в соответствии со справочными данными, находят вещество (фазы), имеющее аналогичную интенсивную линию с идентичным значением межплоскостного расстояния  $d$ . Затем выбирают еще 2-3 интенсивные линии и в случае их совпадения сопоставляют все остальные линии. Соединение считается найденным, если определенные линии рентгенограммы исследуемого материала совпадают со справочными данными без существенных противоречий в их относительной интенсивности. Из оставшихся на рентгенограмме линий выбирают наиболее интенсивную и повторяют всю операцию. Анализ продолжается до тех пор, пока все линии рентгенограммы не будут отнесены к определенным соединениям. Идентификация фаз считается надежной, если на рентгенограмме исследуемого материала совпадает, по крайней мере, 3-5 наиболее интенсивных линий данного соединения из справочных данных. Чувствительность метода составляет 2-3 %.

”

Для достоверной интерпретации данных, полученных в результате физико-механических испытаний, необходимо исследовать композиции с использованием инфракрасного спектрометра. Инфракрасные спектры позволяют определить групповые движения в молекулах, связанные с различными характеристическими частотами, и, таким образом, становится возможным оценивать смещения частот при изменении внутримолекулярного окружения группы. При этом частоты поглощения и их интенсивность позволяют судить о наличии соединения. Таким образом, данный метод дает точные сведения о строении веществ.

Анализ материалов методом инфракрасной спектроскопии проводился на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 в области частот  $4000-400 \text{ см}^{-1}$  в проходящем свете. Материалы перед исследованием подвергали измельчению и просеиванию для получения тонкодисперсного порошка.

После исследуемый материал смешивался с КВг в пропорции 1:8 и таблетировался.

При прохождении ИК излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными и вращательными частотами молекул. В результате интенсивность ИК излучения на этих частотах падает – образуются полосы поглощения. Поглощение излучения веществом количественно описывается законом Бугера–Ламберта–Бера.

При построении ИК-спектров по оси ординат откладывают интенсивность поглощения или отражения, по оси абсцисс – волновое число или длину волны. Интерпретация инфракрасных спектров проводится с использованием понятия характеристических частот, присущих определенным ионам или молекулам.

Степень поглощения инфракрасного излучения исследуемыми веществами оценивали по 100 %-ной шкале.

" "

Структура строительных материалов на микро- и нанометровом уровнях может быть достоверно исследована с использованием больших увеличений. Для анализа новообразований используется растровый электронный микроскоп. При изучении микроструктуры в зависимости от поставленных задач исследования используется увеличение от 300 до 20000 крат. С помощью РЭМ решаются следующие основные задачи:

изучение морфологии новообразований;

определение линейных размеров новообразований;

выявление изменений межфазной поверхности в процессе гидратации, схватывания и твердения составляющих композиции;

определение структуры новообразований (кристалличность, аморфность).

Последовательность работы растрового электронного микроскопа следующая: электронный пучок направляется на анализируемый образец и после их взаимодействия генерируются различные сигналы, которые собираются детектором. Для получения снимка поверхности используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации. В результате столкновения появляется электрический сигнал на выходе детектора. Интенсивность электрического сигнала зависит от топографии образца и его природы в области взаимодействия.

Исследования структуры модифицированных гипсовых композиций проводились на растровом электронном микроскопе JSM 5600 фирмы «JEOL».

”

Лазерный анализатор позволяет определять распределение частиц по размерам в широком диапазоне. Для дисперсионного анализа добавок применялся лазерный анализатор SAL-7500nano, диапазон измерений от 0,007 до 800 мкм в мокром и сухом режимах.

Методика измерений заключается в следующем: лазерный луч с помощью линз фокусируется в плоскость детектора, при этом проходя через кювету, в которой помещается образец. Детектор регистрирует рассеянное частицами излучение и получается индикатриса рассеивания, которая отражает зависимость между размером частицы и длиной волны лазера. Последующая программная обработка результатов позволяет получить график распределения частиц по размерам.

## 2.4 Выводы по главе 2

1. Для разработки композиционного гипсового вяжущего применялись минеральные дисперсные добавки, включающие металлургическую колошниковую пыль, металлургический шлак и портландцемент.

2. Для обработки металлургической пыли применялся гиперпластификатор на основе карбоксилатов, на основе которого изготавливался раствор. Раствором проводилась поверхностная обработка металлургической пыли, после чего производилась механическая активация.

3. В исследованиях использовались стандартные методики согласно ГОСТ, а также современные методы физико-химического анализа: качественный и количественный рентгенофазовые анализы и инфракрасная спектроскопия. Испытания проводились на проверенном и аттестованном оборудовании с достаточной воспроизводимостью результатов, что обеспечило достоверность результатов экспериментов.

### **Глава 3. Исследование влияния методов активации техногенных продуктов на физико-технические характеристики гипсового вяжущего**

Из анализа литературных источников и современных научных исследований установлено, что наиболее эффективными способами активации техногенных отходов являются диспергирование, механическая активация, привитие функциональных групп и методы, основанные на химическом взаимодействии между компонентами композиции.

Проводилась оптимизация состава гипсового вяжущего, модифицированного комплексными добавками, включающими отходы производства, с целью установления закономерностей влияния методов активации техногенного продукта на свойства и структуру гипсового композита. Проводилось изучение физико-технических свойств модифицированного вяжущего, а также анализ изменений состава и структуры композита.

#### **3.1 Оптимизация состава гипсового вяжущего с металлургической пылью**

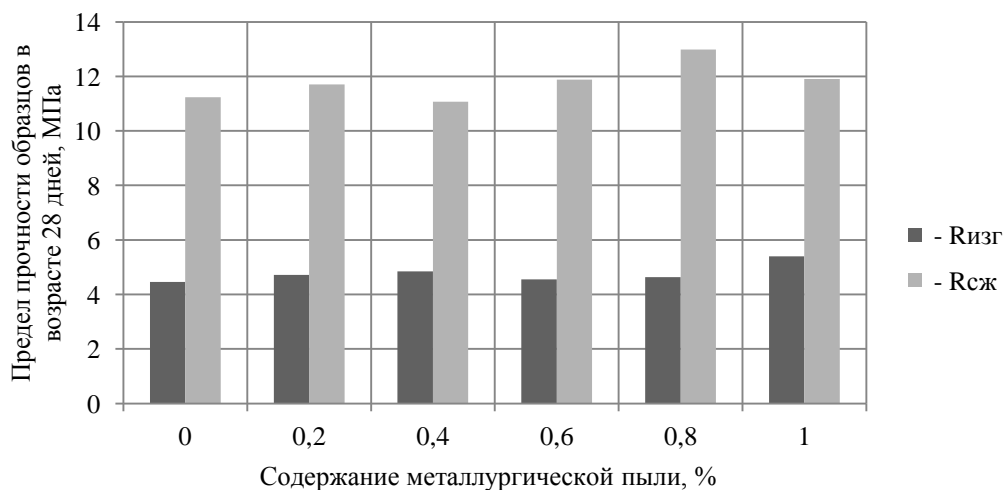
В ранее проведенных исследованиях [43] для модификации гипсового вяжущего применялась металлургическая пыль, срок хранения которой составлял 1 месяц. Оптимальная концентрация пыли составила 0,4%, при этом предел прочности на сжатие увеличился на 40,5%, а коэффициент размягчения повысился с 0,38 до 0,85. Высокие показатели водостойкости композита связаны с образованием малорастворимых в воде продуктов гидратации на основе комплексных соединений железа и кальция. В то же время происходит формирование матрицы повышенной плотности, что обуславливает прирост механических характеристик. Металлургическая пыль в возрасте 1-3 месяцев является эффективной добавкой, введение которой в количестве 0,4% в гипсовое вяжущее позволяет добиться повышения прочности и водостойкости композиции.

Повторные исследования проводились с металлургической пылью в возрасте 1 года. Рост прочностных характеристик наблюдался при

оптимальной концентрации добавки 0,5% и составил 30,9%.

В составе металлургической пыли преобладают оксиды металлов, переходящие при длительном хранении на воздухе в соответствующие гидроксиды. Кроме того, происходит агрегация частиц ультрадисперсного отхода, вследствие чего средний размер частиц добавки увеличивается в 2-3 раза (20-30 мкм до 50-70 мкм). Процессы окисления и агрегации частиц оказывают существенное влияние на эффективность отхода как модификатора свойств гипсового вяжущего.

Для исследования влияния процессов «старения» на эффективность модификатора были проведены исследования гипсовых композиций, модифицированных металлургической пылью в возрасте 4 лет. Для определения оптимальной концентрации добавки изготавливались образцы-балочки размером 40×40×160 мм с содержанием пыли 0-1%. В ходе экспериментов была установлена зависимость прочности гипсового вяжущего от содержания металлургической пыли (рис. 3.1).



**Рис. 3.1. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с металлургической пылью**

На основании приведенной зависимости можно сделать вывод, что при введении в состав гипсового вяжущего металлургической пыли в количестве 0,8% достигается максимальное значение предела прочности на сжатие.

Для контрольного образца предел прочности на сжатие составил



10,57 МПа; предел прочности образца, модифицированного металлургической пылью в количестве 0,8%, – 12,98 МПа в возрасте 28 дней. Прирост предела прочности на сжатие при оптимальной концентрации металлургической пыли составил 22,79% по сравнению с образцом без добавки. Незначительное повышение механических показателей, вероятно, связано с процессами агломерации частиц модификатора. Установлено [43], что введение металлургической пыли приводит к интенсификации процессов структурообразования, однако в силу увеличения среднего размера частиц концентрация добавки увеличивается в 2 раза.

В ходе эксперимента также были определены физико-технические характеристики композиции. Данные представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

**Физико-технические характеристики гипсовых композиций**

№ п/п	Содержание металлургической пыли, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение через 4 ч, %	Коэффициент размягчения
1	0	1365	21,86	0,3
2	0,2	1294	22,52	0,32
3	0,4	1344	21,84	0,37
4	0,6	1338	21,90	0,35
5	0,8	1342	21,65	0,37
6	1	1371	21,81	0,3

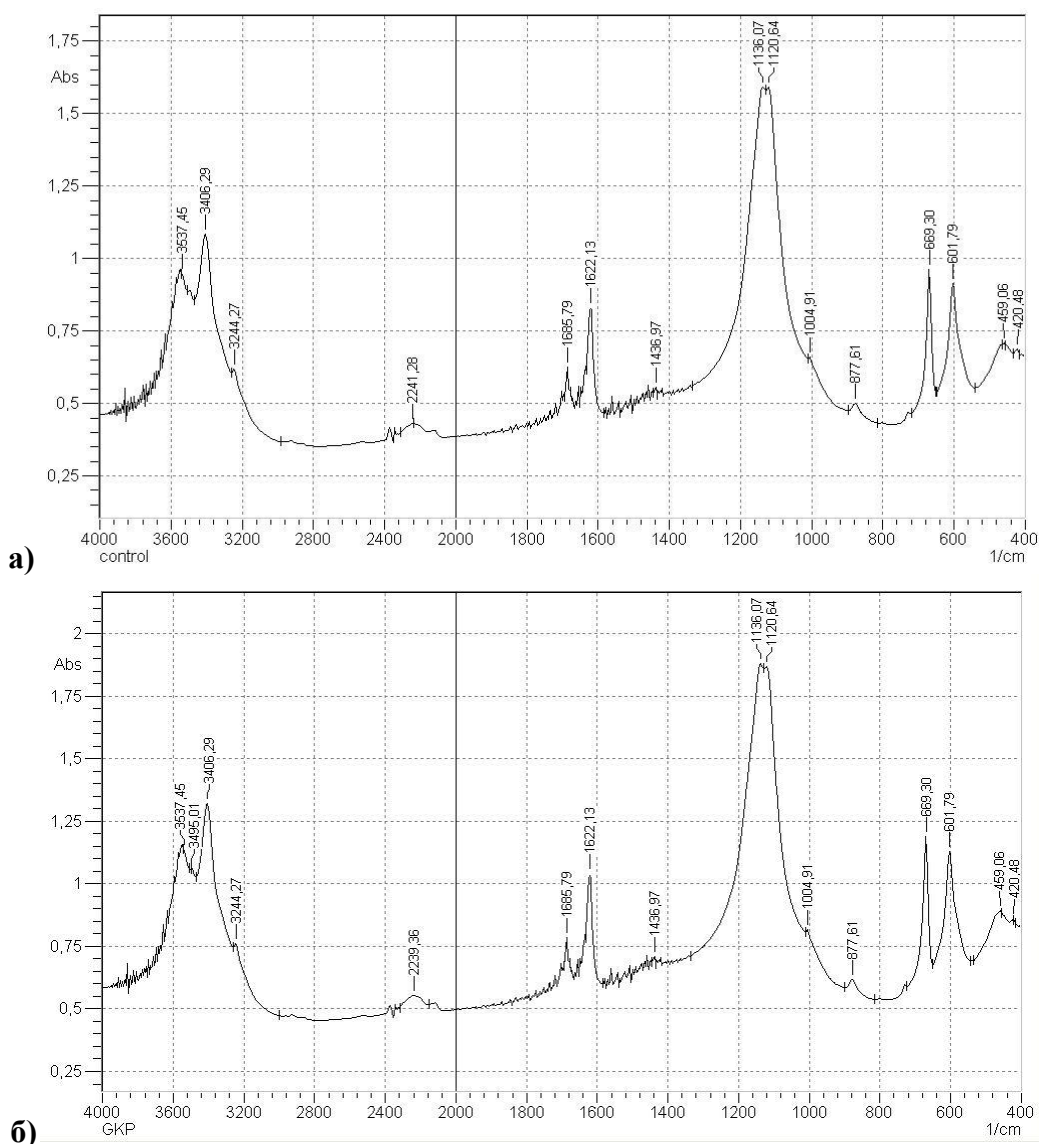
Из приведенных данных видно, что водопоглощение исследуемых композиций изменяется в пределах 22,5% – 21,7%. Водопоглощение образца с оптимальным содержанием металлургической пыли составляет 21,65%, что незначительно меньше аналогичного показателя контрольного образца. Коэффициент размягчения при введении металлургической пыли практически не изменяется, так как вследствие окисления активных компонентов изменяется химический состав добавки и аморфные новообразования формируются в меньшем объеме.

Таким образом, результаты механических испытаний гипсовых композиций показали, что оптимальная концентрация металлургической пыли в возрасте 4 лет составляет 0,8%, что превышает величину

оптимальной концентрации пыли в возрасте 1 месяца в 2 раза. Необходимость увеличения концентрации добавки связана, в первую очередь, с уменьшением удельной поверхности пыли вследствие агрегации частиц.

### 3.2 Исследование состава и структуры гипсовых композиций с техногенным модификатором

Для объяснения происходящих физико-химических процессов исследуемые композиции были изучены с помощью инфракрасного спектрометра в области частот  $4000-400 \text{ см}^{-1}$ , в проходящем свете.



**Рис. 3.2. ИК-спектр гипсовой матрицы:  
(а) – без добавок, (б) – с металлургической пылью**

ИК-спектральный анализ образцов гипсового вяжущего (рис. 3.2, а) показал на спектре полосы поглощения с волновыми числами:

1. 669,3, 601,79, 1136,07 и 1120,64  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием иона  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

2. 877,61 и 1436,97  $\text{см}^{-1}$ , связанные с наличием группировки  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

3. 1685,79 и 1622,13  $\text{см}^{-1}$ , вызванные деформационными колебаниями молекул воды;

4. 3537,45, 3406,29 и 3244,27  $\text{см}^{-1}$ , связанные с симметричными и асимметричными валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды;

5. 459,06 и 420,48  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием оксида кальция.

Анализ ИК-спектров образцов, модифицированных металлургической пылью (рис. 3.2, б), показал, что отмечаются сдвиги частот, связанных с валентными колебаниями гидроксильных групп кристаллогидратов гипсовой матрицы (3495,01  $\text{см}^{-1}$ ). Интенсивность линий поглощения, соответствующих сульфатам ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и карбонатам ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), при этом не изменяется. Данные результаты можно объяснить тем, что при введении добавок формируются кристаллогидратные структуры, в связи с чем изменяется длина связей с участием гидроксильных групп и соответственно отмечается сдвиг частот.

### 3.3 Функционализация техногенного модификатора пластифицирующей добавкой

В связи со снижением эффективности металлургической пыли как модификатора свойств гипсового вяжущего было принято решение о дополнительной активации отхода. Для обработки применялся гиперпластификатор на основе поликарбоксилата фирмы «Stachement 2060». Концентрация пластифицирующей добавки варьировалась в рекомендуемом производителем диапазоне и не превышала 1%.

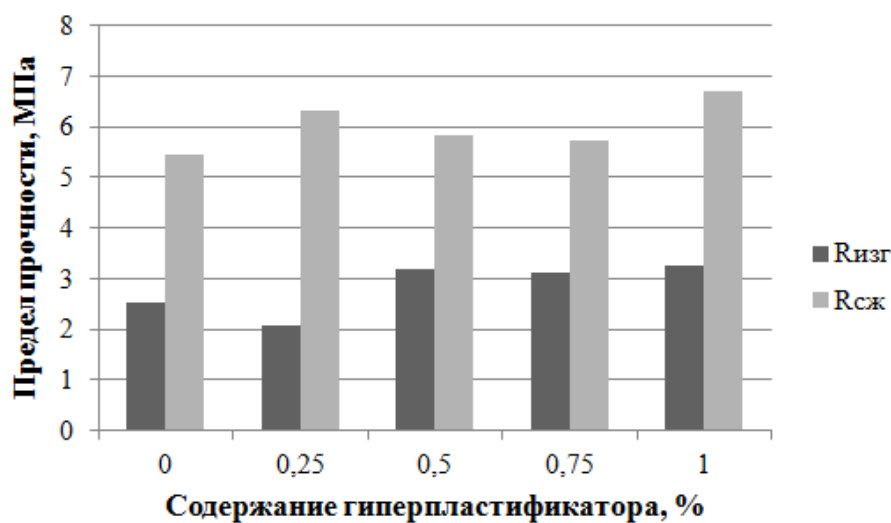
Предварительно проводилось исследование влияния пластифицирующей добавки на водовязущее отношение. Определение нормальной густоты гипсового теста проводились согласно [3]; полученные результаты представлены в таблице 3.2.

**Определение нормальной густоты гипсового вяжущего**

Содержание гипса, %	Содержание пластификатора, %	Количество воды, %	Распływ, мм
100	0	63	180
100	0,25	59	175
100	0,50	56	180
100	0,75	55	177
100	1,00	54	180

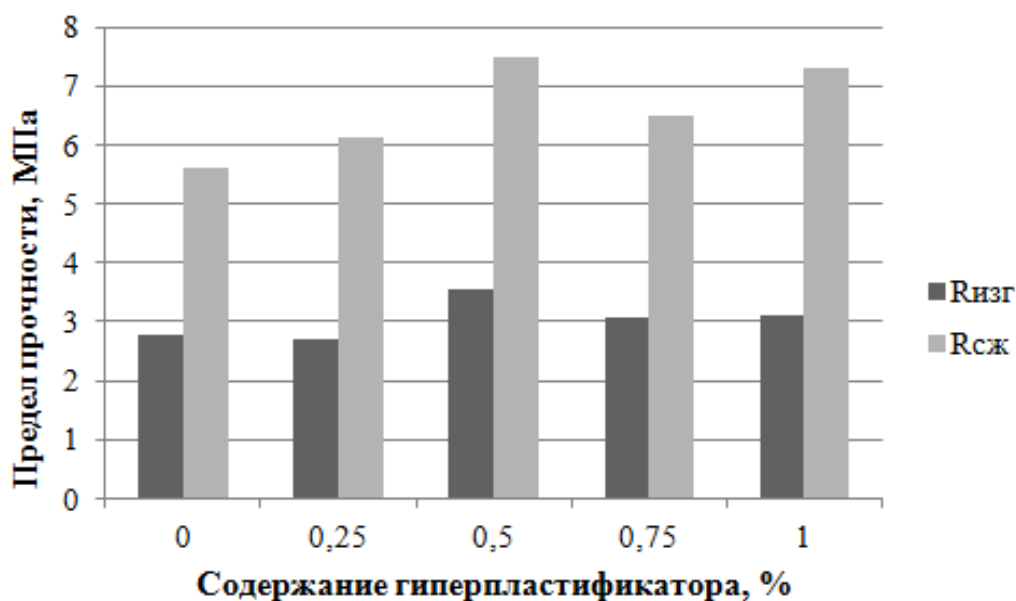
Для определения необходимой концентрации гиперпластификатора был проведен исследования влияния добавки на физико-механические характеристики гипсового вяжущего.

Изготавливались образцы-балочки из гипсового теста нормальной густоты (согласно данным таблицы 3.2) размером 40×40×160 мм и содержанием пластификатора 0-1%. Результаты испытания на прочность образцов в возрасте 2 часов приведены на рис. 3.3.



**Рис. 3.3. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с гиперпластификатором (2 ч.)**

Из приведенных данных видно, что оптимальная концентрация пластификатора составила 1% от массы вяжущего, прирост прочности на сжатие – 22,5%. Повторные исследования образцов были проведены на 7 сутки, результаты испытаний представлены на рис. 3.4.



**Рис. 3.4. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с гиперпластификатором (7 суток)**

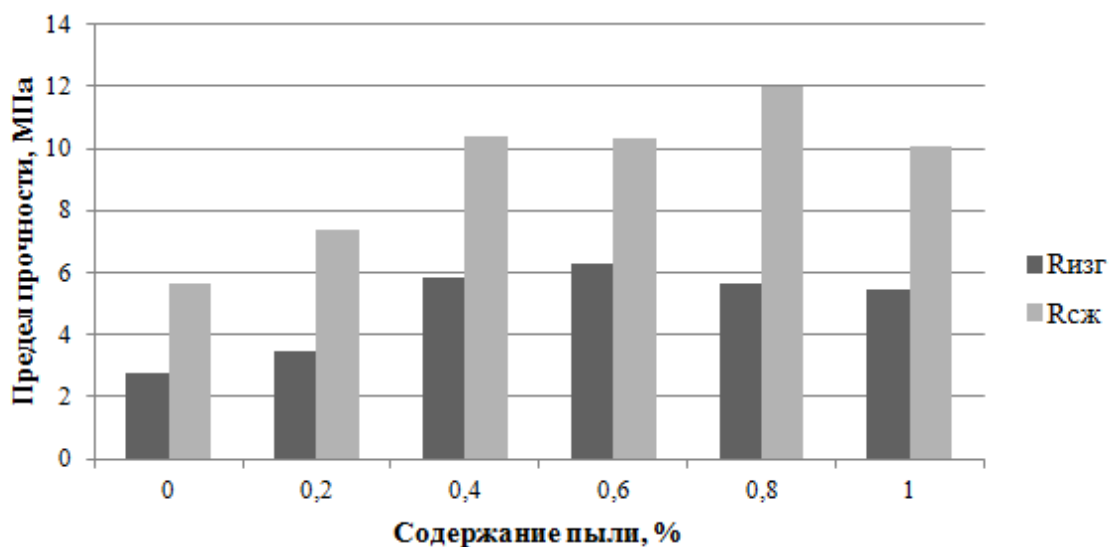
Из приведенной зависимости видно, что оптимальное содержание добавки составило 0,5% от массы вяжущего, при этом прирост предела прочности при сжатии – 33,1%.

При введении в состав гипсового вяжущего 1% пластификатора также наблюдается увеличение механических свойств, особенно на ранних этапах твердения. Однако меньшая концентрация добавки позволяет уменьшить затраты на производство, при этом обеспечивая необходимые физико-технические параметры материала.

На основании полученных результатов было принято решение о приготовлении раствора с применением гиперпластификатора в количестве 0,5% от массы воды. Полученный раствор использовался для поверхностной обработки частиц металлургической пыли. Так как по строению полимер поликарбоксилатного пластификатора имеет гребенчатую структуру и состоит из основной цепи – поликарбоксильной кислоты и боковых алкиленоксидных ответвлений различной молекулярной массы, предполагается, что произойдет адсорбция молекул пластификатора на поверхности добавки и, как следствие, – функционализация и дополнительное диспергирование техногенного продукта. Таким образом,

предполагается, что поверхностно-обработанная добавка более равномерно будет распределяться в объеме гидратирующей системы, что позволит добиться снижения концентрации модификатора.

Для выявления влияния функционализированной металлургической пыли были проведены исследования физико-механических характеристик гипсового вяжущего. Срок хранения образцов-балочек составил 7 дней. Результаты испытаний представлены на рис. 3.5.



**Рис. 3.5. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с функционализированной металлургической пылью**

В ходе эксперимента также были определены физико-технические характеристики композиций. Данные представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

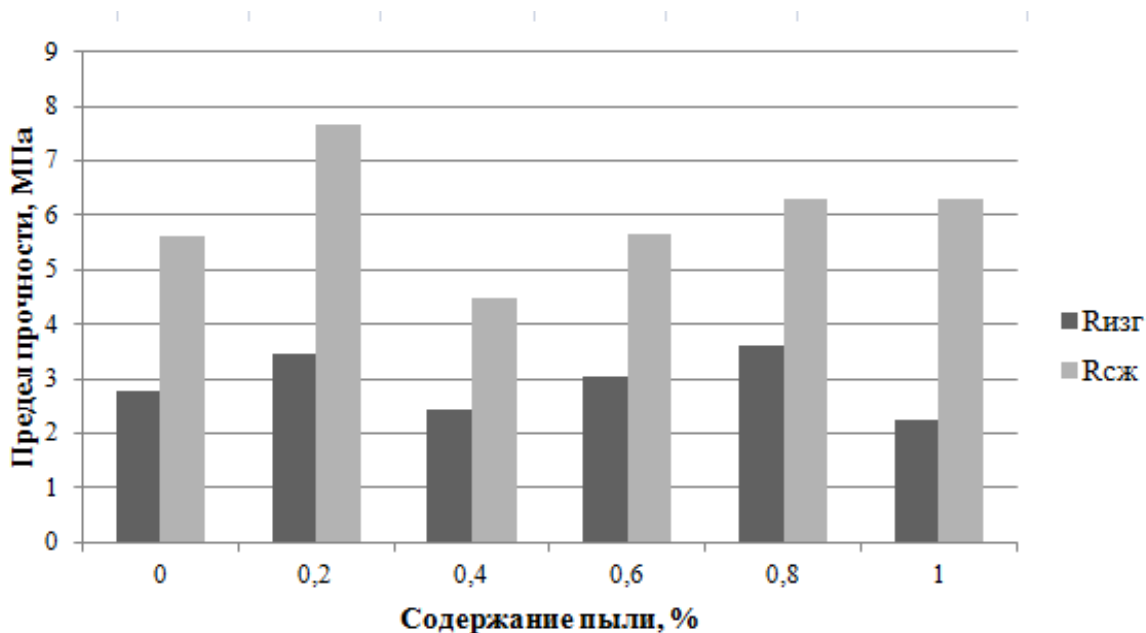
**Физико-технические характеристики гипсовых композиций с металлургической пылью и гиперпластификатором**

№ п/п	Содержание пластификатора, %	Содержание пыли, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение через 4 ч, %	Коэффициент размягчения
1	0	0	1152	28,26	0,34
2	0,5	0,2	1157	28,98	0,47
3	0,5	0,4	1174	28,56	0,38
4	0,5	0,6	1166	27,86	0,40
5	0,5	0,8	1194	26,76	0,36
6	0,5	1	1193	28,17	0,41

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при взаимодействии с гиперпластификатором наблюдается улучшение физико-механических свойств гипсового композита: увеличение прочности на сжатие (на 112,8%) и изгиб (на 102,8%), рост коэффициента размягчения. В то же время, концентрация модификатора не изменяется в сравнении с нефункционализированной добавкой, оптимальная концентрация которой составляла 0,8%. Таким образом, вероятно, улучшение технических параметров гипсового композиционного материала обусловлена влиянием пластифицирующей добавки.

Для дополнительной активации модификатора и увеличения удельной поверхности металлургическая пыль подверглась измельчению. Техногенный продукт механически истирался в фарфоровой ступке в течение 5 минут и просеивался через сито №008.

Проведено исследование влияния механической активации на эффективность модификатора свойств гипсового вяжущего. Результаты испытаний на прочность образцов в возрасте 7 дней представлены на рис. 3.6.



**Рис. 3.6. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с функционализированной металлургической пылью после механоактивации**

Также были определены физико-технические характеристики вяжущего; данные представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

**Физико-технические характеристики гипсового вяжущего с металлургической пылью и гиперпластификатором после механоактивации**

№ п/п	Содержание пластификатора, %	Содержание пыли, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение через 4 ч, %	Коэффициент размягчения
1	0	0	1152	28,26	0,34
2	0,5	0,2	1214	18,98	0,40
3	0,5	0,4	1284	21,73	0,88
4	0,5	0,6	1230	27,19	0,73
5	0,5	0,8	1213	25,11	0,70
6	0,5	1	1231	24,86	0,68

На основе приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Механическая активация позволила уменьшить концентрацию модификатора в 4 раза. При оптимальном содержании активированного модификатора прирост прочности составляет 36%. В то же время наблюдается снижение водопоглощения и незначительное изменение коэффициента размягчения.

2. При увеличении концентрации модификатора, снижаются механические свойства гипсового композита при одновременном росте параметров водостойкости. Вероятно, это обусловлено тем, что добавка начинает выступать в роли примеси, что ослабляет структурный каркас гипсового камня, но формирование новообразований по поверхности модификатора приводит к образованию малорастворимых в воде соединений, обуславливающих рост водостойкости.

Таким образом, были рассмотрены два способа активации техногенного продукта: привитие функциональных групп и применение функционализации совместно с механоактивацией. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что методики активации повышают эффективность техногенного модификатора. В то же время сложная технология, предполагающая измельчение с дополнительной обработкой поверхности частиц металлургической пыли пластификатором, приводит к



удорожанию изделий, выпущенных с применением данной добавки. Внедрение данных технологий становится экономически невыгодным, поскольку рост физико-технических характеристик гипсовых композиций не позволит нивелировать требуемые экономические затраты.

С учетом проведенных исследований был проведен научно-аналитический поиск исследований в области активации добавок и предложен вариант, позволяющий одновременно создать условия при структурообразовании гипсовой матрицы для формирования малорастворимых в воде новообразований, приводящих к росту основных физико-механических характеристик, при этом не требующий существенных изменений технологической линии производства гипсовых изделий.

#### 3.4 Квантово-химическое моделирование взаимодействия добавок с гипсовой матрицей

На сегодняшний день в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано) размеров широкое распространение получили методы квантовой химии и молекулярной динамики [70]. Сейчас в мире функционирует множество вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики. В данном исследовании моделирование проводилось с помощью пакета прикладных программ HyperChem.

Программа использует два типа методов расчета: на основе молекулярной механики и квантовой механики. Квантово-механические методы, входящие в HyperChem, включают в себя полуэмпирические и неэмпирические квантово-механические методы. Расчет молекулярных объектов с помощью пакета программ HyperChem может осуществляться полуэмпирическим методом квантово-химических расчетов ZINDO/1. Данный метод является вариантом метода INDO/1 и адаптирован для проведения расчетов молекул, которые включают атомы переходных элементов [71].

Основой моделирования является гипсовая матрица, в которую внедряют добавки – модификаторы. Далее приведены результаты построения всех взаимодействия добавок с гипсовой матрицей и водой.

На рис. 3.7 приведена модель, отражающая взаимодействие металлургической пыли и портландцемента с водой. В таблице 3.4 приведены значения длин химической связи в соединениях, полученные в результате их взаимодействия.

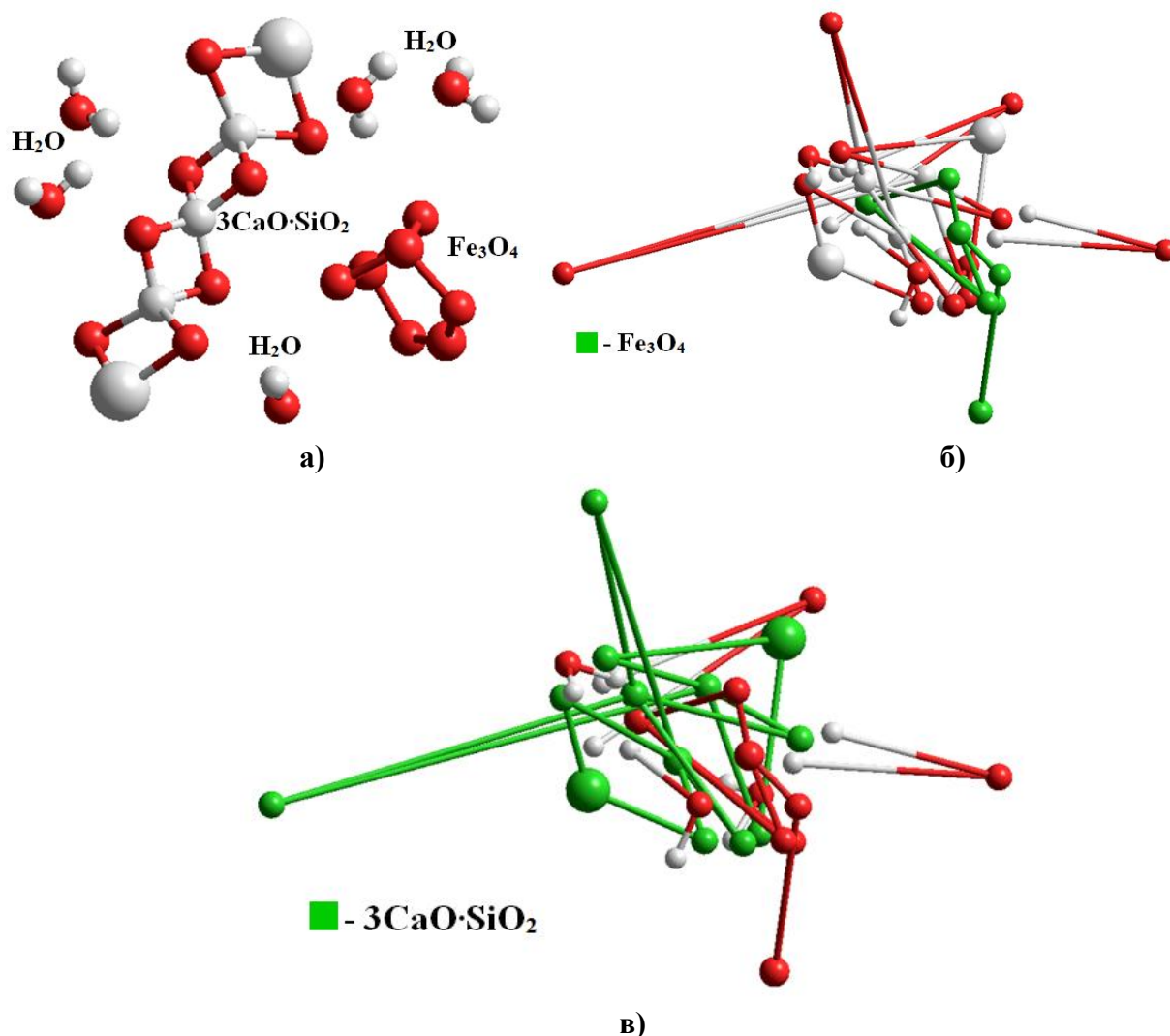
Таблица 3.4

**Характеристика связей в молекулах модификаторов после взаимодействия**

Связь	Среднее значение длины связи до взаимодействия, Å	Среднее значение длины связи после взаимодействия, Å
Портландцемент		
Ca–O	2,22984	5,23587
O–Si	1,77927	4,56441
Металлургическая пыль		
Fe–O	1,87183	3,12431
Вода		
O–H	0,94505	6,45523

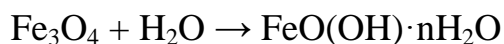
Наблюдается увеличение длин связей в молекулах воды практически в 6 раз (от 0,95 Å до 6,46 Å), что свидетельствует о разрыве данных связей. При контакте портландцемента с водой происходит формирование гидросиликата кальция и гидроксида кальция, о чем говорит увеличение длин связей в молекуле цементного минерала и присоединение к ней атомов водорода (среднее расстояние между атомами водорода в молекуле воды и атомами кремния составляет 1,87222 Å). Реакция взаимодействия трехкальцевого силиката и воды выглядит следующим образом:





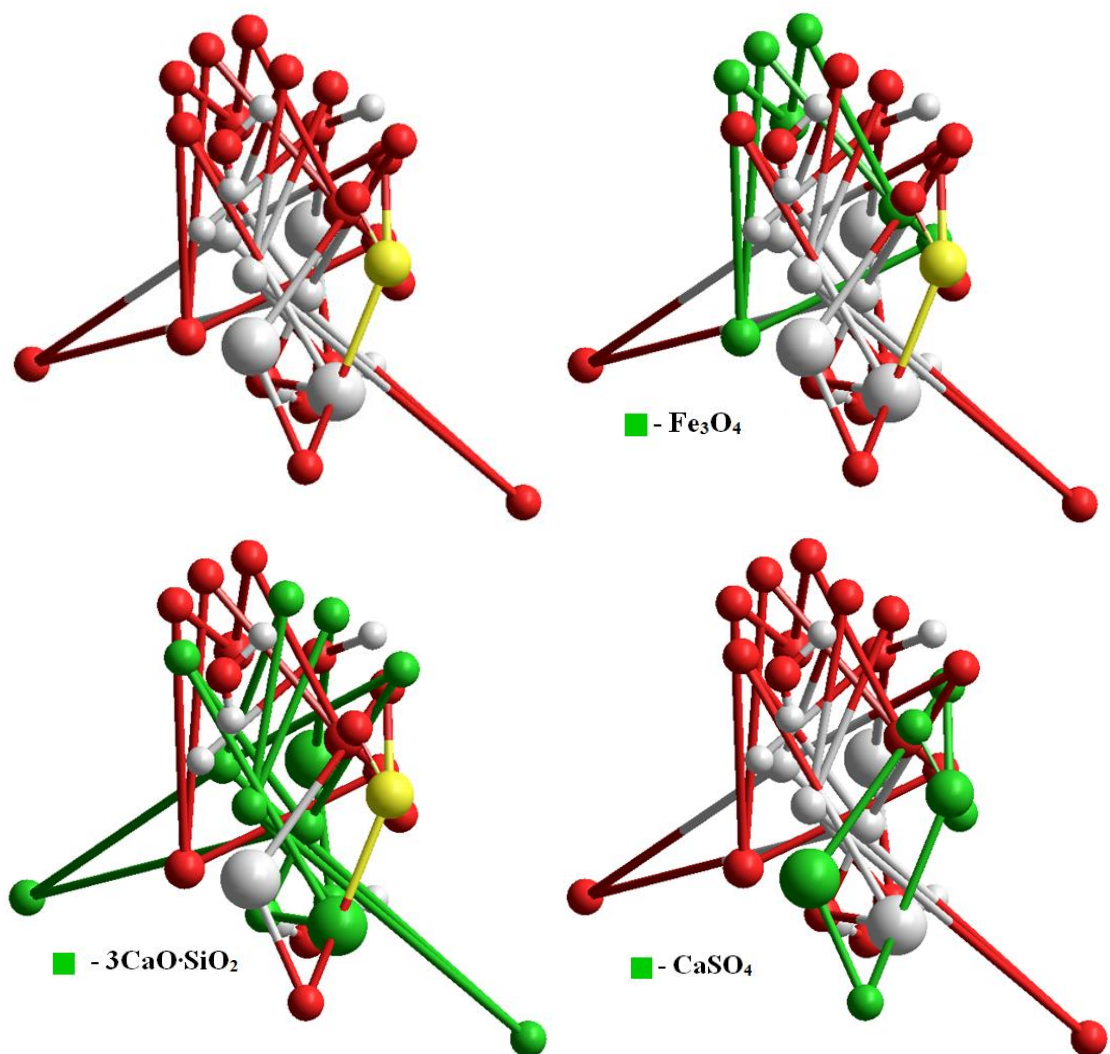
**Рис. 3.7. Взаимодействие добавок с водой:**  
**(а) – до оптимизации; (б, в) – после оптимизации**

Кроме того, наблюдается взаимодействие оксида железа с водой, о чем говорит увеличение длин связей между атомами в молекуле  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и уменьшение расстояния между ней и атомами водорода в молекуле воды до  $1,78532 \text{ \AA}$ . Реакция взаимодействия следующая:



На рис. 3.8 приведена модель, отражающая взаимодействие гипсовой матрицы с водой и модификаторами.

В таблице 3.5 приведены значения длин химической связи в соединениях, полученные в результате их взаимодействия.



**Рис. 3.8. Взаимодействие гипсовой матрицы с добавками и водой**

При добавлении гипса наблюдается сближение атомов веществ в плотную структуру. Расстояние между атомами в молекуле  $\text{CaSO}_4$  и атомами в молекуле  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составляет примерно  $1,26542 \text{ \AA}$ ; между атомами, входящими в состав портландцемента, и атомами в молекуле  $\text{CaSO}_4$  –  $1,16778 \text{ \AA}$ .

Происходит разрыв связей с кислородом, о чем свидетельствует увеличение длин связей между атомами кислорода и атомами других веществ практически в 3 раза. Увеличение длин связей в молекуле сульфата кальция не приводит к разрыву данных связей, что говорит о прочности структуры [73].

**Характеристика связей в молекулах гипса и модификаторов  
после взаимодействия**

Связь	Среднее значение длины связи до взаимодействия, Å	Среднее значение длины связи после взаимодействия, Å
Портландцемент		
Ca–O	2,22984	5,44724
O–Si	1,77927	4,52363
Металлургическая пыль		
Fe–O	1,87183	3,26584
Вода		
O–H	0,94505	8,12779
Гипс		
Ca–O	2,22508	3,51217
O–S	2,07636	1,95285
S=O	1,58957	1,76207

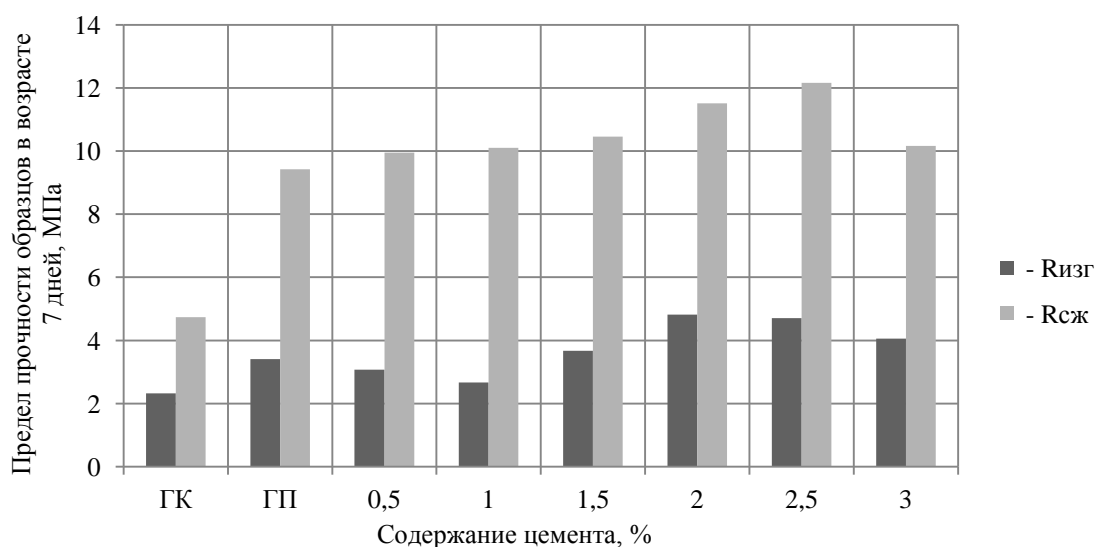
Таким образом, с помощью квантово-химического моделирования структур и расчета длин связей между атомами в соединениях было установлено, что при добавлении портландцемента и металлургической пыли к гипсовому вяжущему теоретически возможно повышение прочностных характеристик.

### 3.5 Исследование влияния химической добавки на эффективность техногенного модификатора

Наиболее эффективным способом активации техногенных продуктов является введение химических добавок. Основываясь на исследованиях [16, 19], предполагается, что комплексная добавка на основе металлургической пыли и портландцемента будет способствовать формированию малорастворимых продуктов на основе гидросиликатов и гидросульфферритов кальция. В то же время металлургическая пыль способствует образованию этtringита не на поверхности цементных зерен, а в водной среде, что препятствует созданию внутренних напряжений и разрушению композита.

Для определения оптимальной концентрации добавки изготавливались образцы-балочки размером 40×40×160 мм с содержанием металлургической пыли 0,8% и портландцемента – 0-3%. В ходе экспериментов были проведены

физико-механические испытания образцов в возрасте 7 и 28 дней и установлена зависимость прочности вяжущего от содержания цемента (рис. 3.9).



**Рис. 3.9. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с металлургической пылью и портландцементом**

Из приведенной зависимости видно, что наибольший прирост предела прочности на сжатие достигается за счет введения цемента в количестве 2,5% от массы вяжущего.

Для контрольного образца предел прочности на сжатие составил 4,74 МПа; предел прочности образца, модифицированного металлургической пылью (0,8%) и портландцементом (2,5%), – 12,16 МПа в возрасте 7 дней. Прирост предела прочности на сжатие при оптимальной концентрации цемента составил 156,62% по сравнению с образцом без добавки и 29% по сравнению с образцом, модифицированным металлургической пылью.

В ходе эксперимента также были определены физико-технические характеристики композиции. Данные представлены в таблице 3.6.

Из приведенных данных видно, что водопоглощение исследуемых композиций изменяется в пределах 19,7% – 23,8%. Водопоглощение образца с оптимальным содержанием металлургической пыли и цемента составляет 19,67%, что незначительно превышает показатель контрольного образца

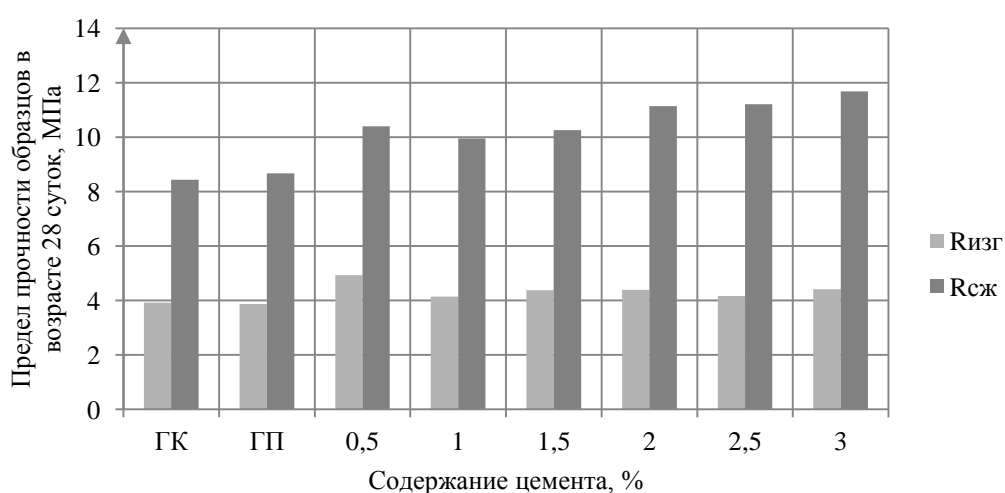
Коэффициент размягчения при этом увеличивается с 0,3 до 0,54, что связано с образованием гелевидных гидросиликатов кальция, возникающих при гидратации портландцемента и в результате взаимодействия оксидов кальция с активной добавкой. Новообразования цементируют крупные кристаллы двугидрата сульфата кальция, защищая их от растворения и способствуя уплотнению структуры.

Таблица 3.6

**Физико-технические характеристики гипсовых композиций**

№ п/п	Содержание металлургической пыли, %	Содержание цемента, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение через 4 ч, %	Коэффициент размягчения
1	0	0	1383	17,36	0,3
2	0,8	0	1332	22,85	0,37
3	0,8	0,5	1355	22,13	0,47
4	0,8	1	1354	22,22	0,49
5	0,8	1,5	1352	22,14	0,50
6	0,8	2	1355	21,60	0,47
7	0,8	2,5	1369	19,67	0,54
8	0,8	3	1376	22,83	0,53

Для определения влияния цемента на свойства вяжущего на поздних сроках твердения были проведены физико-механические испытания образцов в возрасте 28 суток. Зависимость предела прочности образцов от содержания портландцемента представлена на рисунке 3.10.



**Рис. 3.10. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с металлургической пылью и портландцементом**

Проанализировав данную зависимость, можно сделать вывод, что

наибольший прирост прочности достигается при введении портландцемента в количестве 3%. Для контрольного образца предел прочности на сжатие составил 8,44 МПа; предел прочности образца, модифицированного металлургической пылью (0,8%) и портландцементом (2,5%), – 11,68 МПа в возрасте 7 дней. Прирост предела прочности на сжатие при оптимальной концентрации цемента составил 38,46% по сравнению с образцом без добавки и 34,72% по сравнению с образцом, модифицированным металлургической пылью.

В ходе эксперимента также были определены физико-технические характеристики композиции. Данные представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

**Физико-технические характеристики гипсовых композиций**

№ п/п	Содержание металлургической пыли, %	Содержание цемента, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение через 4 ч, %	Коэффициент размягчения
1	0	0	1254	35,03	0,3
2	0,8	0	1055	33,68	0,33
3	0,8	0,5	1071	33,19	0,34
4	0,8	1	1071	33,17	0,34
5	0,8	1,5	1081	33,57	0,33
6	0,8	2	1089	33,52	0,35
7	0,8	2,5	1092	33,49	0,39
8	0,8	3	1086	32,75	0,39

Из приведенных данных видно, что водопоглощение исследуемых композиций незначительно уменьшается по сравнению с контрольным составом. Коэффициент размягчения остается практически неизменным.

### 3.6 Исследование состава и структуры гипсоцементных композиций

С целью объяснения происходящих физико-химических процессов гипсоцементные композиции были изучены с помощью инфракрасного спектрометра в области частот 4000-400 см<sup>-1</sup>, в проходящем свете.

ИК-спектральный анализ образцов гипсового вяжущего, включающего 2,5% портландцемента (рис. 3.11, а), показал на спектре полосы поглощения с волновыми числами:



669,3, 601,79, 1136,07 и 1120,64  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием иона  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

875,68 и 1436,97  $\text{см}^{-1}$ , связанные с наличием группировки  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

1685,79 и 1622,13  $\text{см}^{-1}$ , вызванные деформационными колебаниями молекул воды;

3537,45, 3496,94 и 3404,36  $\text{см}^{-1}$ , связанные с симметричными и асимметричными валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды;

462,92 и 420,48  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием оксида кальция.

Анализ образцов гипсового вяжущего, включающего 2,5% портландцемента и 0,8% металлургической пыли (рис. 3.9, б) показал полосы поглощения со следующими волновыми числами:

669,3, 601,79, 1136,07 и 1120,64  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием иона  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

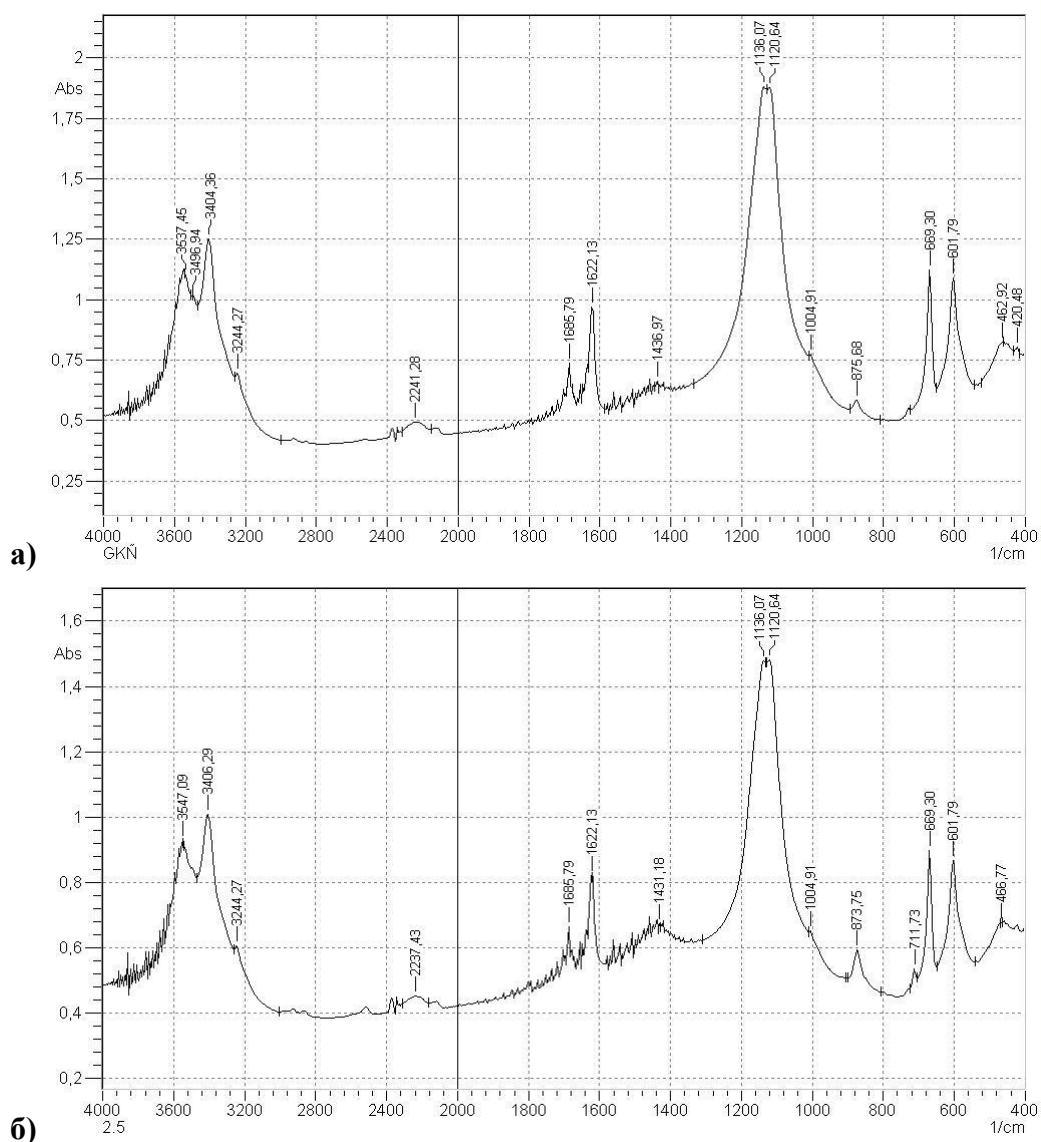
873,75 и 1431,18  $\text{см}^{-1}$ , связанные с наличием группировки  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

1685,79 и 1622,13  $\text{см}^{-1}$ , вызванные деформационными колебаниями молекул воды;

3547,09 и 3406,29  $\text{см}^{-1}$ , связанные с симметричными и асимметричными валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды;

466,77  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием оксида кальция.

При сравнении ИК-спектра гипсовой матрицы без добавок (рис. 3.11, а) и ИК-спектра гипсовой матрицы с добавлением 2,5% портландцемента можно отметить, что происходят сдвиги частот, связанных с наличием карбонат-ионов, оксида кальция, а также частот, вызванных валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды. Это связано с образованием продуктов гидратации цемента и формированием комплексных соединений, образующихся при взаимодействии минеральных вяжущих.



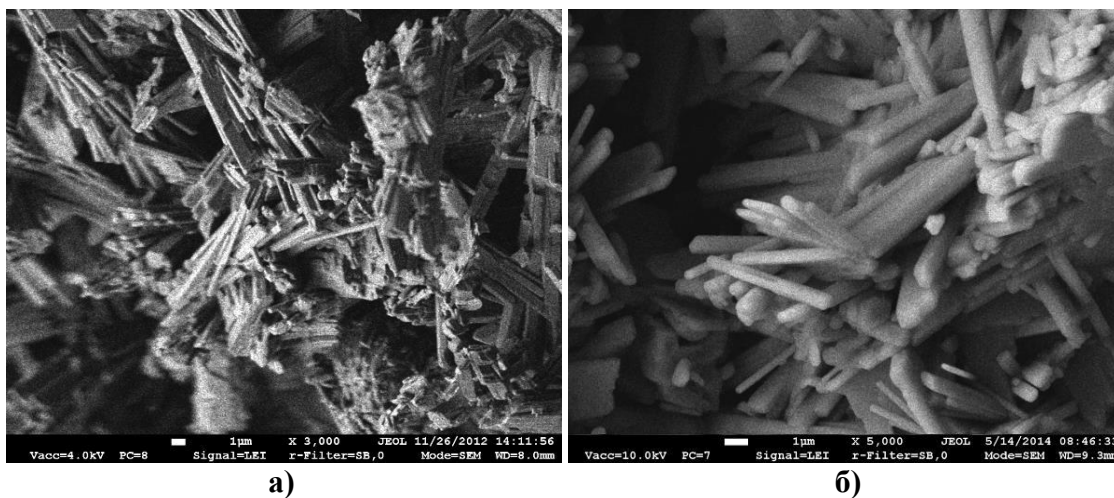
**Рис. 3.11. ИК-спектр гипсовой матрицы:**  
**(а) – с портландцементом, (б) – с портландцементом и металлургической пылью**

При введении в гипсоцементное вяжущее 0,8% металлургической пыли происходит сдвиг частот, обусловленных наличием карбонат-ионов, оксида кальция и частот, вызванных колебаниями ОН-групп, что связано с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция и гидросульфферритов кальция.

### 3.7 Исследование микроструктуры гипсоцементных композиций

Микроструктурный анализ композиций без добавок (рис. 3.12, а-б) показал, что в структуре образцов преобладают призматические и пластинчатые кристаллы длиной 10-15 мкм. Структура композиции характеризуется высокой пористостью и слабыми контактами между

кристаллогидратами, что обуславливает невысокую прочность и низкую водостойкость.

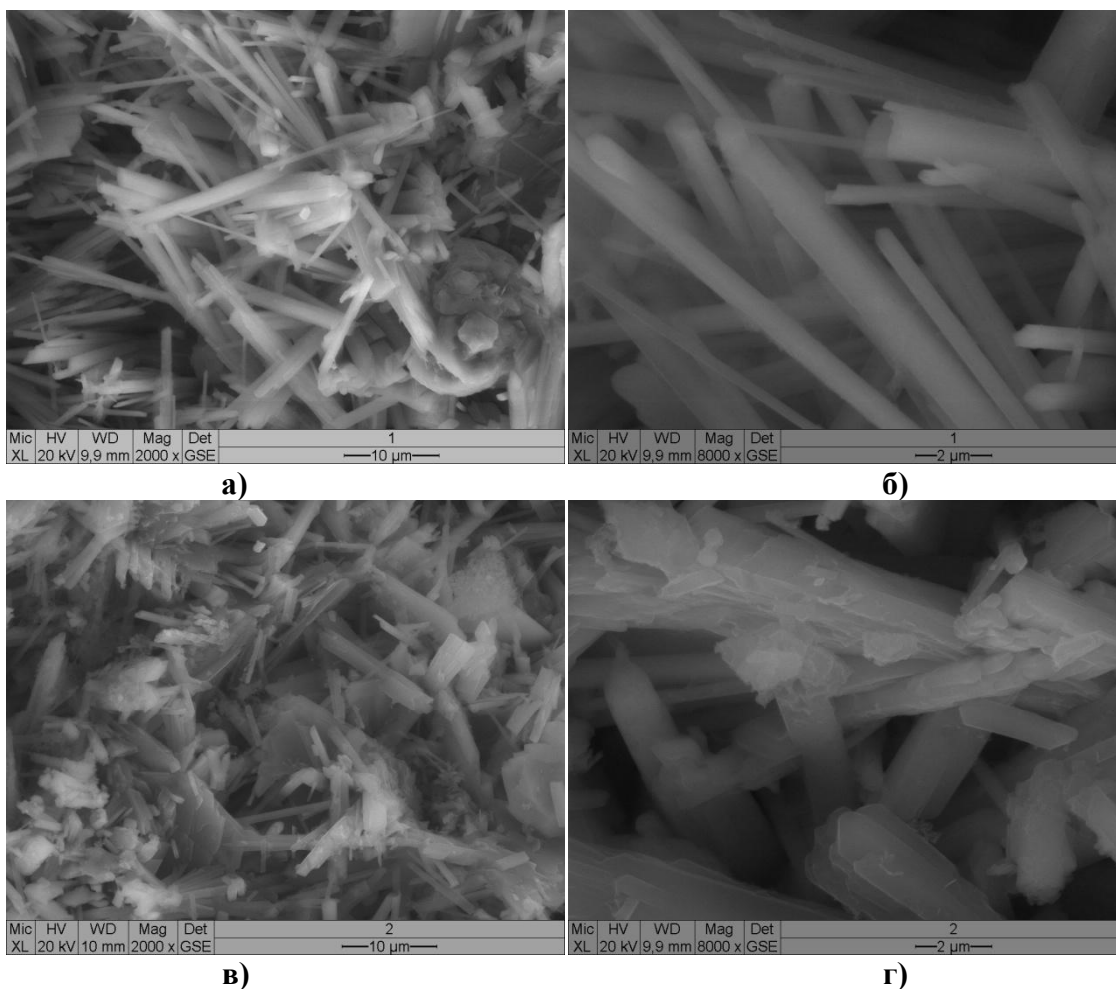


**а)**  
**б)**  
**Рис. 3.12. Микроструктура гипсовой матрицы с без добавок**  
**(а) – при увеличении ×3000, (б) – при увеличении ×5000**

Микроструктурный анализ композиции, включающей гипс и портландцемент (рис. 3.13, а-б), показал, что в структуре образцов преобладают призматические кристаллы. При этом происходит формирование блочных структур, способствующих упрочнению матрицы и повышению физико-механических характеристик композиции.

При введении металлургической пыли в состав гипсоцементной композиции происходит формирование блочных структур (рис. 3.13, в); при больших увеличениях (рис. 3.13, г) наблюдаются включения аморфных продуктов твердения, которые обволакивают кристаллы, дополнительно их связывая, что приводит к повышению прочности материала.

Таким образом, введение химической добавки – портландцемента – способствует повышению эффективности металлургической пыли как модификатора, а также приводит к формированию упорядоченной структуры и образованию аморфных продуктов твердения на основе гидросиликатов и гидросульфферритов кальция. Данные процессы обеспечивают увеличение площади межфазной поверхности и снижение пористости, в результате чего достигается рост прочностных показателей.

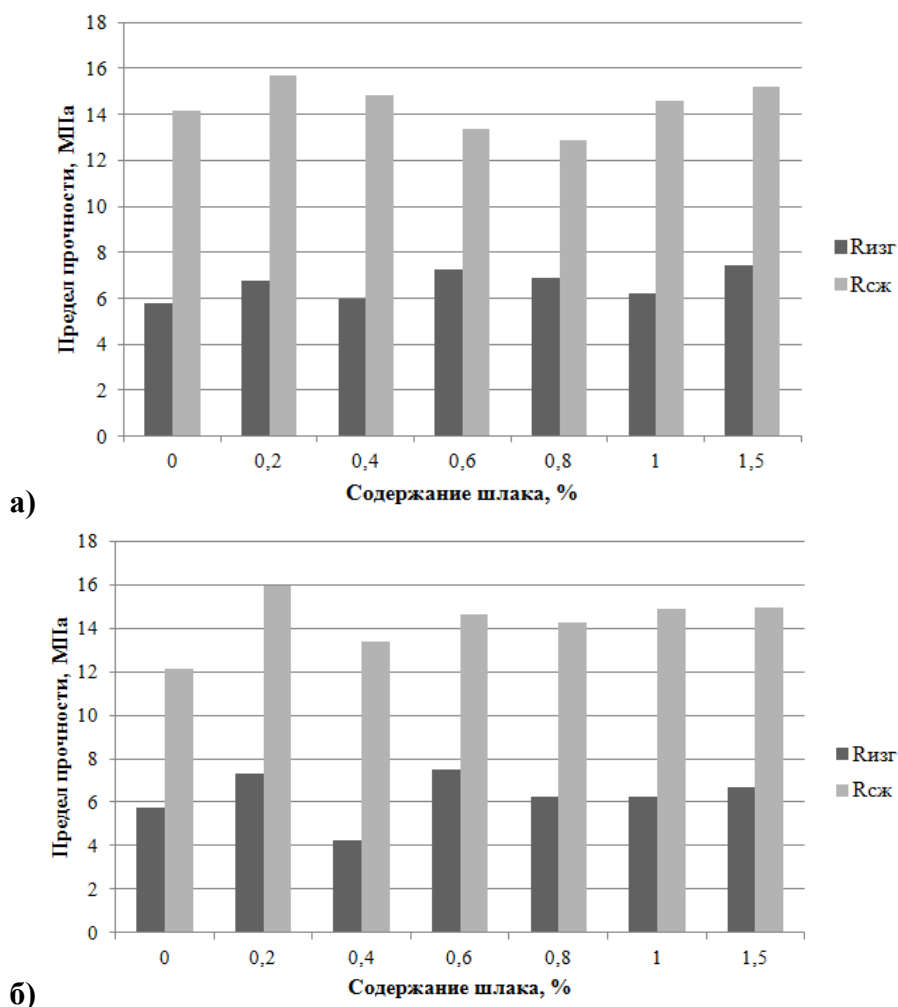


**Рис. 3.13. Микроструктура гипсовой матрицы с портландцементом (а) – при увеличении  $\times 2000$ , (б) – при увеличении  $\times 8000$ ; с портландцементом и металлургической пылью (в) – при увеличении  $\times 2000$ , (г) – при увеличении  $\times 8000$**

Для оценки влияния химического состава техногенного продукта на свойства гипсового вяжущего были проведены исследования композиций с заменой металлургической пыли на аналог с похожим составом.

### 3.8 Оптимизация состава гипсовой композиции с металлургическим шлаком

На основе анализа литературных источников отмечено, что на предприятиях производства черного металла образуется значительное количество отходов, в том числе металлургического шлака. Были проведены исследования влияния шлака на свойства гипсового вяжущего.



**Рис. 3.14. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с металлургическим шлаком: (а) – на 7 суток; (б) – на 28 суток**

Для определения оптимальной концентрации добавки изготавливались образцы-балочки размером 40×40×160 мм с содержанием шлака 0-1,5%. В ходе экспериментов была установлена зависимость прочности гипсового вяжущего от содержания металлургического шлака (рис. 3.14). Испытания проводились на 7 и 28 суток.

Из приведенной зависимости видно, что оптимальное содержание металлургического шлака составляет 0,2% от массы вяжущего, при этом прирост предела прочности при сжатии составляет 10,7% на 7 суток и 32% на 28 суток. Техногенная дисперсная добавка, вероятно, выступает в качестве активного центра кристаллизации, способствуя ускорению процессов гидратации и твердения сульфатсодержащего вяжущего при оптимальном содержании. Однако при дальнейшем увеличении концентрации техногенный

продукт выступает как нежелательная примесь, приводящая к ослаблению матрицы.

Определены физико-технические характеристики композиций (табл. 3.8).

Таблица 3.8

**Физико-технические характеристики гипсового вяжущего с металлургическим шлаком**

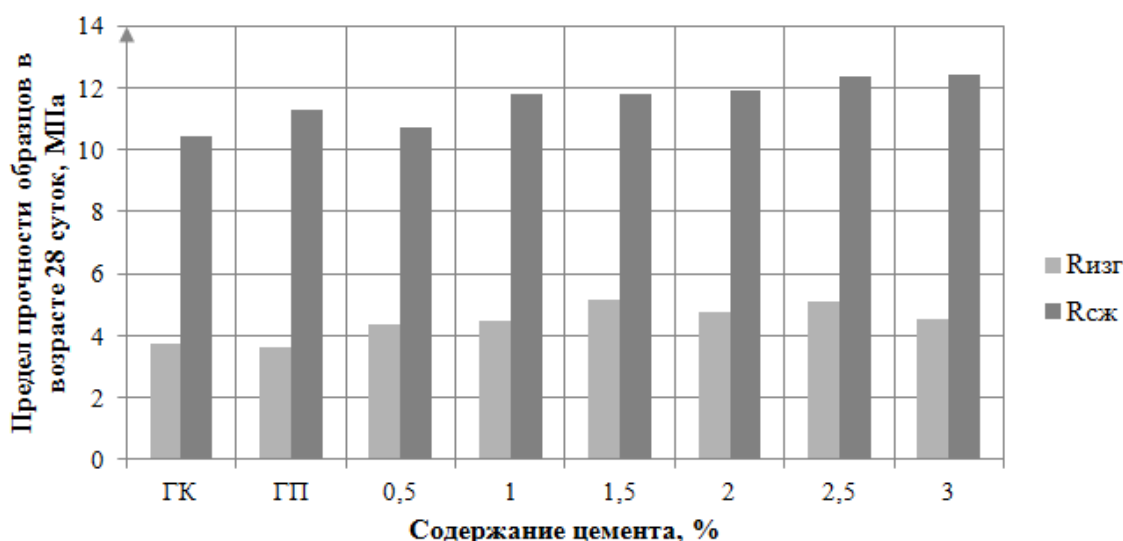
№ п/п	Содержание металлургического шлака, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение через 4 ч, %	Коэффициент размягчения
1	0	1239	29,75	0,36
2	0,2	1234	28,39	0,31
3	0,4	1211	27,22	0,28
4	0,6	1182	27,27	0,39
5	0,8	1297	27,23	0,49
6	1,0	1223	26,71	0,42
7	1,5	1234	27,56	0,33

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что водопоглощение модифицированных композиций изменяется в пределах 26,71 – 28,39 %, что незначительно отличается от показателя водопоглощения контрольного образца. Коэффициент размягчения также остается практически неизменным, что говорит о незначительном влиянии добавки на водостойкость композиции.

Так как в составе металлургического шлака (так же, как и в составе пыли) преобладают оксиды металлов, можно предположить, что с течением времени произойдет агрегация и окисление частиц шлака и как следствие – снижение эффективности модификатора.

### 3.9 Исследование влияния портландцемента на эффективность металлургического шлака

В связи со схожестью составов металлургической пыли и шлака можно предположить, что введение портландцемента совместно с металлургическим шлаком повысит эффективность техногенного модификатора и приведет к образованию малорастворимых продуктов в процессе гидратации гипса.



**Рис. 3.15. Прочностные характеристики гипсового вяжущего с металлургическим шлаком и портландцементом**

Для изучения влияния комплексной добавки на свойства гипсового вяжущего производились испытания образцов-балочек на 28 суток. Показатели прочности образцов представлены на рис. 3.15.

Также были определены физико-технические характеристики композиций (табл. 3.9).

Таблица 3.9

**Физико-технические характеристики гипсовых композиций с металлургическим шлаком и портландцементом**

№ п/п	Содержание металлургического шлака, %	Содержание цемента, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение через 4 ч, %	Коэффициент размягчения
1	0	0	1218	27,67	0,3
2	0,2	0	1199	26,96	0,33
3	0,2	0,5	1188	28,72	0,35
4	0,2	1	1209	28,77	0,38
5	0,2	1,5	1235	28,93	0,33
6	0,2	2	1254	26,77	0,42
7	0,2	2,5	1226	27,46	0,46
8	0,2	3	1238	27,01	0,41

Из приведенной зависимости видно, что оптимальное содержание портландцемента составляет 3% от массы вяжущего. Предел прочности при сжатии увеличивается с 10,43 МПа до 12,44 МПа, прирост составляет 19,2% по сравнению с контрольным составом и 10,2% – по сравнению с образцом, модифицированным металлургическим шлаком. К росту прочности приводит

формирование новообразований, цементирующих крупные кристаллы двугидрата сульфата кальция и способствующих уплотнению структуры.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что водопоглощение и коэффициент размягчения исследуемых композиций остаются практически неизменными.

### 3.10 Исследование состава гипсовых композиций

С целью объяснения происходящих физико-химических процессов полученные композиции были изучены с помощью инфракрасного спектрометра в области частот  $4000-400\text{ см}^{-1}$ , в проходящем свете.

ИК-спектральный анализ образцов гипсового вяжущего без добавок (рис. 3.16, а), показал на спектре полосы поглощения с волновыми числами:

$669,3$ ,  $601,79$ ,  $1099,43$ ,  $1168,86$  и  $1004,91\text{ см}^{-1}$ , обусловленные наличием иона  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

$875,68\text{ см}^{-1}$ , связанные с наличием группировки  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

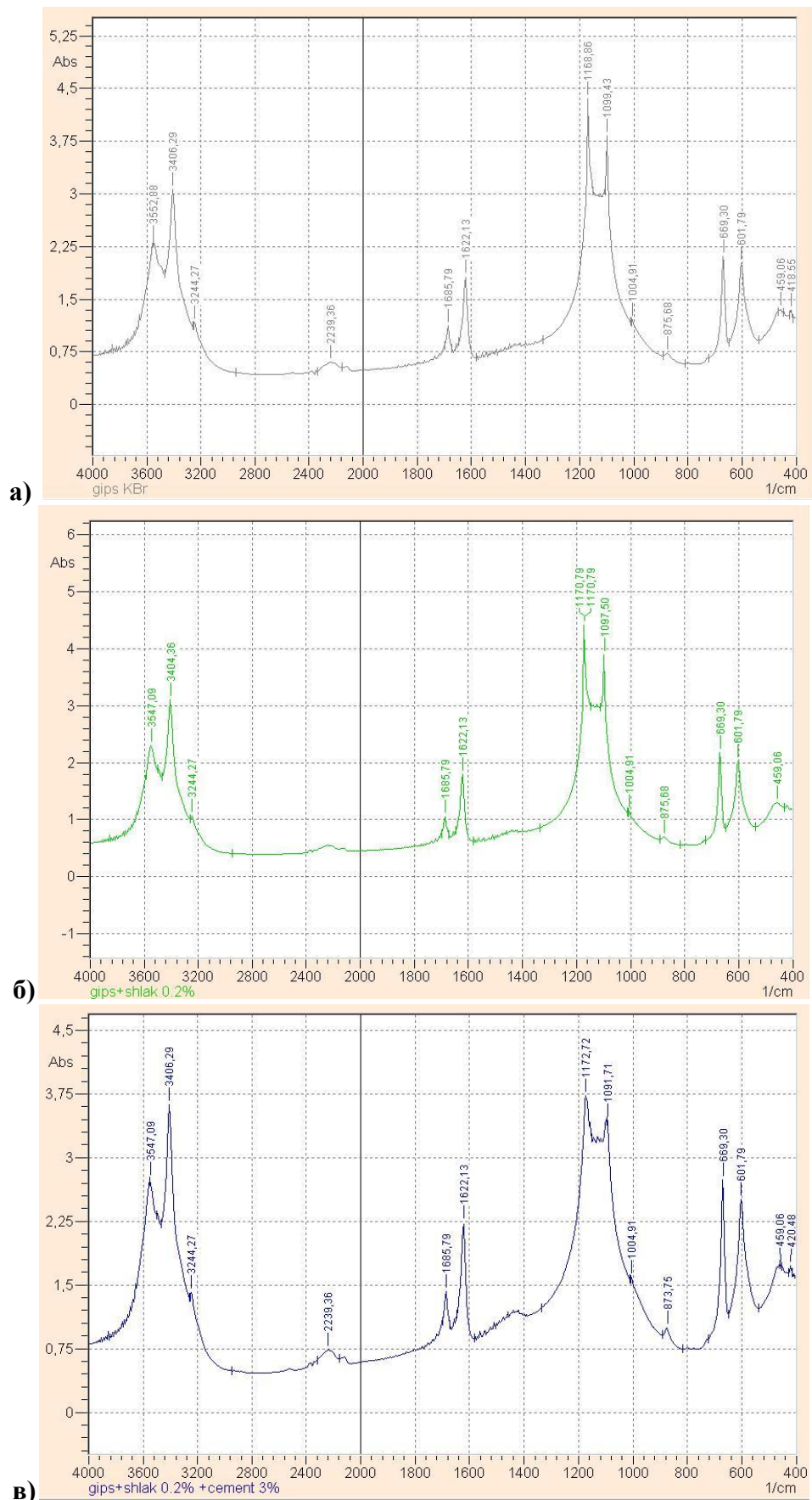
$1685,79$  и  $1622,13\text{ см}^{-1}$ , вызванные деформационными колебаниями молекул воды;

$3552,88$ ,  $3406,29$  и  $3244,27\text{ см}^{-1}$ , связанные с симметричными и асимметричными валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды;

$459,06$  и  $418,55\text{ см}^{-1}$ , обусловленные наличием оксида кальция.

Анализ образцов гипсового вяжущего, включающего 0,2% металлургического шлака (рис. 3.16, б) показал полосы поглощения со следующими волновыми числами:  $669,3$ ,  $601,79$ ,  $1004,91$ ,  $1097,50$  и  $1170,79\text{ см}^{-1}$ , обусловленные наличием иона  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $875,68\text{ см}^{-1}$ , связанные с наличием группировки  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $1685,79$  и  $1622,13\text{ см}^{-1}$ , вызванные деформационными колебаниями молекул воды;  $3547,09$ ,  $3404,36$  и  $3244,27\text{ см}^{-1}$ , связанные с симметричными и асимметричными валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды;  $459,06\text{ см}^{-1}$ , обусловленные наличием оксида кальция.





**Рис. 3.16. ИК-спектры гипсовых композиций: (а) – без добавок; (б) – с металлургическим шлаком; (в) – с металлургическим шлаком и портландцементом**

При сравнении ИК-спектра гипсовой матрицы без добавок и ИК-спектра гипсовой матрицы с добавлением 0,2 % металлургического шлака и 3% портландцемента можно отметить, что происходят сдвиги частот, связанных с наличием сульфат-ионов, карбонат-ионов, оксида кальция, а также частот, вызванных валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды. Это связано с дополнительным формированием кристаллогидратов в структуре гипсовой матрицы. Кроме того, происходит «размытие» пиков, соответствующих ионам  $\text{SO}_4^{2-}$ , что обуславливает формирование силикатных групп (SiO и Si), имеющих такой же диапазон волновых чисел.

### 3.11 Выводы по главе 3

1. Установлены закономерности влияния минеральных дисперсных модификаторов на физико-механические характеристики гипсового вяжущего. Определено оптимальное содержание добавок в композициях, при котором достигается рост прочностных характеристик: при введении металлургической пыли (0,8%), возраст которой превышает 4 года, достигается прирост прочности на сжатие на 22,79%, при этом коэффициент размягчения остается практически неизменным; при введении металлургического шлака (0,2%) прирост прочности составляет 32%, коэффициент размягчения также остается неизменным.

2. В связи с изменением состава и дисперсности техногенных модификаторов возникает необходимость в дополнительной активации. Был рассмотрен метод функционализации техногенного отхода пластифицирующей добавкой. При введении в гипсовое вяжущее функционализированной металлургической пыли наблюдается значительный рост прочностных показателей и коэффициента размягчения, однако концентрация добавки не изменяется.

3. Для предотвращения агрегации частиц пыли применялся метод функционализации совместно с механической активацией. Механическая активация позволила уменьшить концентрацию модификатора в 4 раза, а также улучшить физико-технические характеристики гипсового вяжущего. В

то же время механические характеристики снижаются при увеличении концентрации модификатора.

4. В связи с изменением состава и дисперсности техногенных модификаторов возникает необходимость в дополнительной активации. Результаты квантово-химического моделирования показали, что при совместном введении портландцемента и металлургической пыли возможно получение более плотной структуры и увеличение прочностных показателей. Результаты испытаний показали, что при добавлении 2,5% портландцемента к композиции с металлургической пылью достигается рост прочности на сжатие на 38,46%. Физико-технические характеристики существенно не изменяются.

5. Для оценки влияния химического состава техногенного продукта на свойства вяжущего были проведены исследования композиций с заменой металлургической пыли на металлургический шлак. При добавлении 3% портландцемента к композиции с металлургическим шлаком достигается рост прочности на сжатие на 19,2%. Физико-технические характеристики существенно не изменяются.

6. Методами физико-химического анализа установлено, что введение минеральных дисперсных модификаторов изменяет состав продуктов твердения и морфологию гипсовой матрицы, приводя к формированию структуры с более плотными контактными зонами между кристаллами и образованию аморфных продуктов на основе низкоосновных гидросиликатов кальция, обволакивающих кристаллы. Данные процессы обеспечивают снижение пористости, вследствие чего происходит рост физико-механических характеристик композиции.

## **Глава 4. Разработка производственной линии гипсовых пазогребневых плит и расчет технико-экономических показателей**

### **4.1. Разработка производственной линии и подбор оборудования**

В настоящее время производство гипсовых изделий с повышенными физико-техническими показателями является актуальной задачей, поскольку это позволит расширить область применения данного материала. Разработанный состав рассматривается как основа для изготовления пазогребневых плит.

Основными характеристиками, на которых базируется разработка технологической карты производства, являются заданная мощность, обусловленная требованиями заказчика, вид изделий, технологические особенности производства, качество исходных материалов для производства конечной продукции и требования к рабочему персоналу, включающие количество и квалификацию рабочих.

Строительство, как правило, ориентировано на три типовых схемы изготовления штучных изделий:

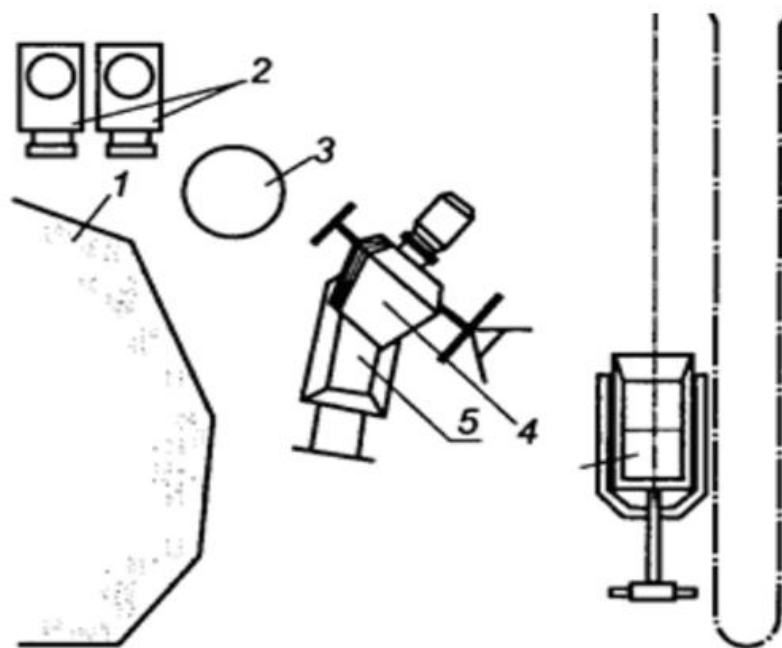
I – производительностью более  $20 \text{ м}^3$  /смену;

II – производительностью 5-10  $\text{м}^3$  /смену;

III – производительностью менее  $3 \text{ м}^3$  /смену.

В представленном варианте линия производства относится ко второму типу, так как итоговый выход материала составляет  $5,04 \text{ м}^3$  /смену (336 шт./смену) при габаритных размерах одной единицы продукции  $1000 \times 600 \times 25 \text{ мм}$ .

На рис. 4.1 представлена типовая схема установки производства штучных изделий со средней производительностью до  $10 \text{ м}^3$  (II тип) за смену. В состав оборудования для данной производственной линии входят: смеситель с бункерами вяжущего и отсек хранения модификаторов, формовочный агрегат с мерной тележкой, который перемещают по ровной поверхности с места на место по мере формования изделий.



**Рис. 4.1. Схема установки до 10 м<sup>3</sup> штучных изделий в смену: 1 – отсек хранения модификаторов; 2 – бункеры для гипса; 3 – емкость для воды; 4 – смеситель; 5 – мерные емкости**  
**Пунктирная линия указывает путь перемещения формовочного агрегата**

В данном пункте рассматривается возможность изготовления изделий на основе разработанного композиционного состава в условиях реального производства на примере стационарного производственного узла. Технологическая линия производства пазогребневых плит состоит из двух основных элементов: формовочной линии и сушильной камеры.

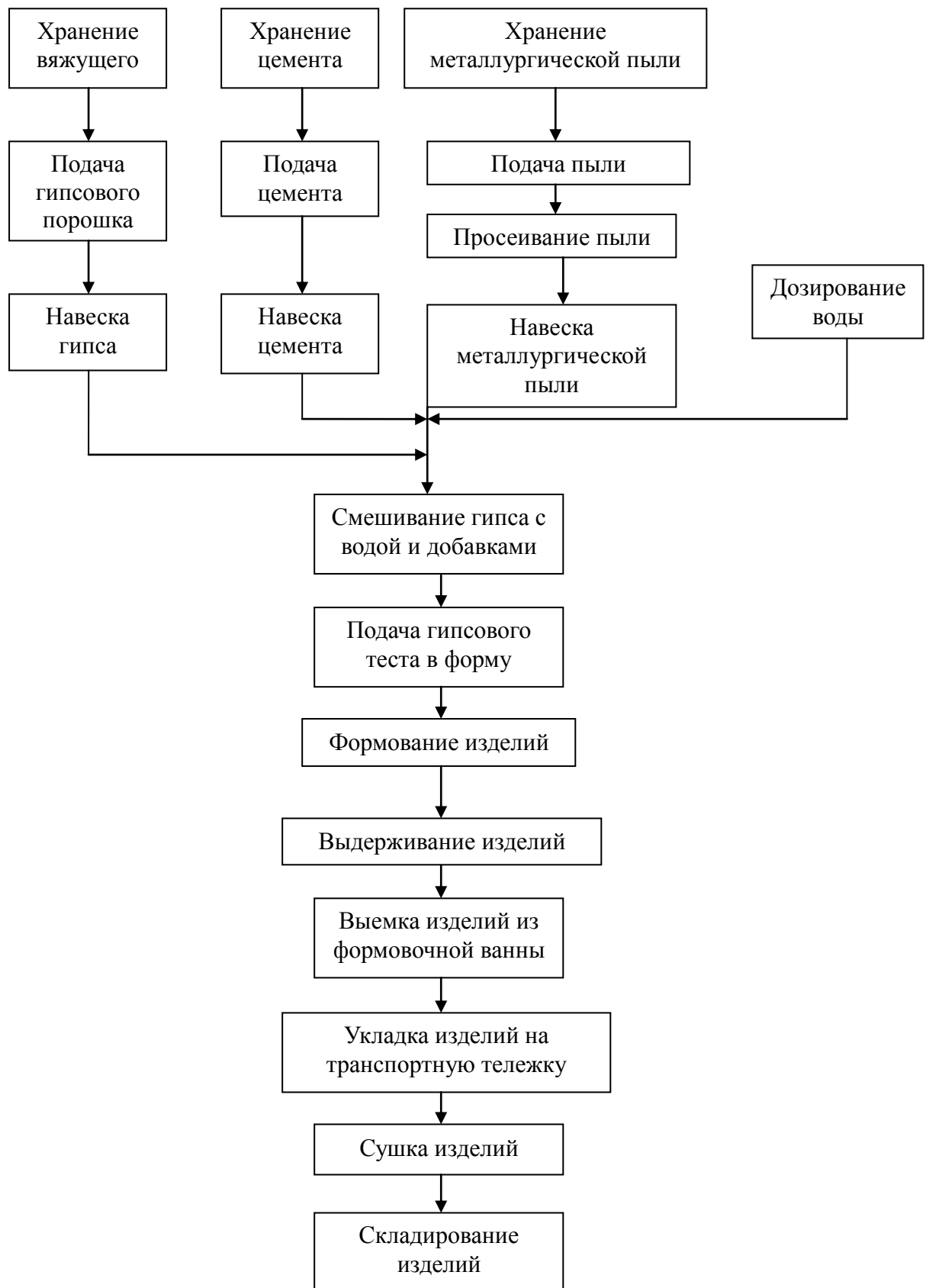


Рис. 4.2. Производственная линия пазогребневых плит

Технологическая линия (рис. 4.2) включает в себя следующие этапы:

1. Компоненты смеси по отдельным лоткам подаются из резервуаров на складах хранения материалов:

Гипс, металлургическая пыль и портландцемент хранятся в герметичных бункерах, предотвращающих контакт с воздушной средой и влагой, во избежание процессов агломерации частиц;

Подача воды подается из системы водоснабжения;

2. Подготовка компонентов смеси:

Дозирование гипсового порошка расходомером потока сыпучих продуктов РП-20;

Просеивание металлургической пыли автоматической просеивающей машиной EFL-300;

Дозирование металлургической пыли расходомером потока сыпучих продуктов РП-10;

Дозирование портландцемента расходомером потока сыпучих продуктов РП-10;

Дозировка объема воды жидкостным дозатором ДЖ-1000;

3. Введение воды через дозатор в смеситель СМ ТУРБОМИКС-500;

4. Подача сухих компонентов добавки (портландцемент и металлургическая пыль) и гипсового порошка в смеситель

5. Смешивание компонентов смеси;

6. Подача гипсового теста в формовочную ванну ПГП на 8 плит;

7. Формование изделий;

8. Выдерживание изделий в течение 30 минут;

9. Выемка гипсовых плит электрическим промышленным манипулятором Indeva Liftronic;

10. Укладка плит на транспортную тележку грузоподъемностью до 2 т;

11. Сушка изделий в сушильной камере СИКРОН 1500×2000×1500 с продвижением;

12. Складирование и маркировка готовой продукции ленточным конвейером КАРАВАН-400;

13. Упаковка готовых изделий на упаковочной линии УМ-1 Макси.

Данная схема производства является эффективной и универсальной, поскольку не требует дополнительного оборудования и может быть внедрена на действующем предприятии, а также использоваться в качестве основы для создания нового производства.

#### 4.2. Техничко-экономическая эффективность

Техничко-экономические показатели предприятия являются неотъемлемой частью производственного процесса, поскольку характеризуют материально-производственную базу и комплексное использование ресурсов организации.

Для создания нового предприятия требуется сформировать первоначальный капитал, необходимый для приобретения производственных фондов и организации производства продукции. Первоначальный капитал образуется за счет средств учредителя предприятия.

Первоначальный капитал складывается из:

$$P_k = T_3 + C + Z_n + P_\phi,$$

где  $T_3$  – стоимость зданий, сооружений, оборудования, транспорта;  $C$  – стоимость сырья, инструментов;  $Z_n$  – денежные средства на заработную плату;  $P_\phi$  – резервный фонд (амортизационный фонд).

Для организации производственной линии с заданным объемом изготавливаемой продукции (5,04 м<sup>3</sup>/сут) необходимо наличие помещения, пригодного для подобных работ, площадью не менее 400 м<sup>2</sup>. В данном случае вопрос наличия места расположения может быть решен путем приобретения, аренды или строительства площади, удовлетворяющей потребностям производства. Покупка производственных площадей до 450 м<sup>2</sup> в селитебных зонах г. Ижевска обходится в 3,4 млн рублей (с учетом подготовительных



работ). При варианте аренды помещений стоимость составит порядка 140-150 тыс. рублей в месяц для аналогичного количества квадратных метров. Таким образом, за год производства аренда помещения обходится порядка 1,7-1,8 млн рублей, что составляет 53% от суммы при покупке площади.

Для создания производственной линии необходимо приобретение оборудования, отвечающего требованиям при работе с исходным сырьем и при получении конечной продукции. В предлагаемом варианте наиболее рентабельным будет оснащение производства оборудованием и механизмами, представленными в таблице 4.1. Подбор оборудования произведен, исходя из номенклатуры предлагаемых изделий и с целью возможного использования части механизмов при увеличении производственных мощностей.

Таблица 4.1

**Используемое оборудование**

№ п/п	Наименование оборудования	Производитель	Рыночная стоимость, руб.
1	Расходомер потока сыпучих продуктов РП-20	ГК «ФизТех»	221 100
2	Автоматическая просеивающая машина EFL-300	ГК «Гранат»	167 200
3	Расходомер потока сыпучих продуктов РП-10	ГК «ФизТех»	191 300 * 2 = 382 600
4	Жидкостный дозатор ДЖ-1000	ГК «Эксида»	122 900
5	Смеситель СМ ТУРБОМИКС-500	МП «СтройМеханика»	386 000
6	Формовочная ванна ППП на 8 плит	ГК «Чипак»	50 000 * 3 = 150 000
7	Электрический промышленный манипулятор Indeva Liftronic	INDEVA	162 000
8	Транспортная тележка грузоподъемностью до 2 т	НПО «Металлообработка»	16 000
9	Сушильная камера СИКРОН 2000х3000х1500	ООО «СИКРОН»	194 000
10	Ленточный конвейер КАРАВАН-400	Завод конвейерного оборудования «Горняк»	163 000
11	Упаковочная линия УМ-1 Макси	Завод «Прогресс»	380 000
		<b>ИТОГО</b>	<b>2 344 800</b>

Производственные механизмы имеют гарантийный срок работы, минимально составляющий 5 лет. Учитывая данный факт, необходимо

создавать резервный амортизационный фонд, средства из которого будут перечисляться на замену оборудования или на его обновление. Годовой фонд на амортизацию рассчитывается из условия:

$$P_{\phi} = \text{ОСПО}/5,$$

где  $P_{\phi}$  – резервный фонд; ОСПО – общая стоимость приобретенного оборудования; 5 (лет) – срок гарантийной работы.

В предлагаемом варианте срок гарантий берется 4 года с целью формирования большего резервного фонда.

$$P_{\phi} = 2\,344\,800 \text{ руб.} / 4 = 586\,200 \text{ руб./год или } 48\,850 \text{ руб./мес.}$$

Также важным аспектом являются затраты на исходное сырье для изготовления продукции. В предлагаемом варианте с учетом мощностей оборудования временные затраты на производство 1 партии готовых изделий складываются из следующих пунктов:

время подготовки материалов – 7 мин;

время формования изделий – 5 мин;

выемка и транспортировка изделий – 3 мин;

сушка ГКЛВ – 20 мин;

складирование и упаковка ГКЛВ – 15 мин.

После формования изделий необходимо выдерживание в течение 30 минут до полного схватывания гипсового теста. Для увеличения производительности и формооборота в течение этого времени производится формование изделий в две оставшиеся формы. Таким образом общее время, затрачиваемое на изготовление 1 партии (24 плиты), составляет 50 мин. При расчете рабочего времени в 12 часов за день производится 14 партий продукции по 24 плиты (габаритные размеры 1000×600×25 мм). Таким образом, объем готовой продукции на выходе составляет 336 гипсовых изделий (производительность 5,04 м<sup>3</sup>) в одну смену. Для расчетов принимаем 20 рабочих смен в месяц.

Учитывая вырабатываемый объем сырья, рассчитываем средства,

необходимые для закупки исходных материалов, на временной промежуток в месяц, с целью обеспечения месячной нормы готового продукта на складе.

Предлагаемый состав композиционного материала включает в себя гипс Г-4, металлургическую пыль, портландцемент, воду в соотношении 1:0,008:0,03:0,6. Затраты на необходимое количества сырья составляют:

1. Гипс Г-4 производства компании «Гипсополимер» при стоимости 4 руб./кг. Требуемое количество сырья 6562,5 кг.  $6562,5 \times 4 \times 20 = 525\ 000$  руб.

2. Металлургическая пыль предприятия ПАО «Ижсталь». При соотношении добавки 0,8% от массы вяжущего требуется 52,5 кг на смену. Стоимость модификатора составляет 0,5 руб./кг.  $52,5 \times 0,5 \times 20 = 525$  руб.

3. Портландцемент ЦЕМ II 42,5А производства ОАО «Магнитогорский цементно-огнеупорный завод». При соотношении добавки 3% от массы вяжущего требуется 196,9 кг на смену. Стоимость цемента составляет 6 руб./кг.  $196,9 \times 6 \times 20 = 23\ 628$  руб.

4. Расход воды составляет 0,6 от массы вяжущего, т.е. 3937,5 л или 4,0 м<sup>3</sup>/смену. При стоимости холодного водоснабжения в г.Ижевске (по данным ИжВодоканала) равной 18,16 руб./м<sup>3</sup> получаем:  $4,0 \times 18,16 \times 20 = 1452,8$  руб./мес.

Таким образом, в общей сложности затраты на сырье в месяц составляют 550 605,8 руб.

Кроме того необходимо учитывать затраты на электроэнергию, расходуемую при производстве. В данном случае расход будет составлять примерно 48 кВт/м<sup>3</sup> при стоимости 3,69 руб./кВт·ч. При пересчете на месяц сумма составляет:

$$0,81 \times 48 \times 3,69 \times 1,5 \times 8 \times 20 = 34\ 432,1 \text{ руб./мес.}$$

Не менее важным является фонд заработной платы на предприятии. Для расчета данных средств необходимо учитывать МРОТ, коэффициенты, соответствующие условиям труда, а также страховые отчисления. Принимая во внимание вышеперечисленные факторы, устанавливаем минимальный размер заработной платы для персонала, работающего на предлагаемой

производственной линии:  $12\ 838\ \text{руб. (МРОТ для Удмуртии)} \times 1,28 = 16\ 432,64\ \text{руб./мес.}$

Минимальный состав персонала, обеспечивающий бесперебойную работу производственной линии:

- работники, обслуживающие дозаторы – 1 чел.;
- работники, обслуживающие конвейерную ленту – 1 чел.;
- работники, обслуживающие формовочные ванны – 2 чел.;
- работники пункта приема – 2 чел.;
- упаковщик/маркировщик – 1 чел.;
- работник склада готовой продукции, отдела качества – 1 чел.

Исходя из приведенных позиций, отмечаем, что минимальный состав работников включает в себя 8 человек, при этом существует возможность оптимизации рабочего состава и введения совмещенных ставок, либо введение режима работы по графику 2/2. Размер заработной платы для персонала устанавливается в размере:  $16\ 432,64\ \text{руб./мес.} \times 1,38 = 22\ 677,04\ \text{руб./мес.}$ , где 1,38 – коэффициент, учитывающий вредность и условия производства. Таким образом, округляя значение, получаем размер заработной платы в 25 000 руб./мес. на человека. Суммарные затраты на заработную плату в месяц составляют:  $25\ 000 \times 8 = 200\ 000\ \text{руб.}$  При этом необходимо учитывать страховые взносы, составляющие 30% от заработной платы в месяц на человека. В общей сложности страховые отчисления за месяц равны:  $200\ 000 \times 0,3 = 60\ 000\ \text{руб.}$

Учитывая все вышеприведенные вычисления, рассчитываем необходимые первоначальные вложения по формуле:

$$P_k = T_3 + C + Z_n + P_\phi = 3\ 400\ 000 + 2\ 344\ 800 + (550\ 605,8 + 34\ 432,1) + 260\ 000 + 596\ 200 = 7\ 186\ 038\ \text{руб.}$$

При указанной сумме вложений необходимо рассчитать стоимость готовой продукции и срок окупаемости предлагаемой производственной линии. Стоимость изделий включает в себя себестоимость, основанную на затраченных на единицу продукции материалов, затраты на заработную

плату, отчисления в резервный фонд и вложения в начальные материальные фонды.

Себестоимость материалов:  $(550\ 605,8 + 34\ 432,1)/6720$  шт./мес. = 87,06 руб./шт.

Затраты на з/п :  $260\ 000 / 6720 = 38,7$  руб./шт.

Отчисления в резерв:  $586\ 200/12/6720 = 7,3$  руб./шт.

Возврат первоначальных вложений:  $7\ 226\ 038 / 12 / 6720 = 89,6$  руб./шт.

Итого для рентабельности предлагаемой производственной линии минимальная стоимость готового изделия должна составлять не менее 222,7 руб./шт. Учитывая необходимость окупаемости предприятия, целесообразно установить стоимость в 250 руб. за единицу изделия на основе разработанного композиционного материала. Таким образом, при расчетах ежемесячная прибыль составит:  $\Pi = 336 \times 20 \times 250 = 1\ 680\ 000$  руб./мес.

Чистая прибыль:  $\text{ЧП} = 1\ 680\ 000 - 260\ 000 - 550\ 605,8 - 34\ 432,1 - 49\ 683 = 785\ 279$  руб./мес.

Принимая во внимание только чистую выручку, получаем срок окупаемости вложений, затраченных на организацию производственной линии:  $7\ 186\ 038 / 785\ 279 = 9,2 \sim 10$  месяцев.

#### 4.3 Выводы по главе 4

1. Разработанная схема производства пазогребневых плит на основе исследуемого вяжущего относится к II типу схем (производительностью от 5 до 10 м<sup>3</sup>/смену), так как итоговый выход материала составляет 5,04 м<sup>3</sup>/смену. Технологическая линия производства состоит из двух основных элементов: формовочной линии и сушильной камеры.

2. На основании проведенного технико-экономического расчета можно сделать вывод, что для запуска линии производства необходимы первоначальные вложения в размере 7 186 038 рублей. Срок окупаемости вложений составляет 10 месяцев.

## Выводы

1. На основании проведенного анализа современных литературных источников были выбраны основные способы активации техногенных продуктов производства: функционализация, механическая активация и введение химических добавок.

2. Установлены закономерности влияния минеральных дисперсных модификаторов на физико-механические характеристики гипсового вяжущего. Определено оптимальное содержание добавок в композициях, при котором достигается рост прочностных характеристик: при введении металлургической пыли (0,8%), возраст которой превышает 4 года, достигается прирост прочности на сжатие на 22,79%, при этом коэффициент размягчения остается практически неизменным; при введении металлургического шлака (0,2%) прирост прочности составляет 32%, коэффициент размягчения также остается неизменным.

3. При введении в гипсовое вяжущее функционализированной металлургической пыли наблюдается значительный рост прочностных показателей и коэффициента размягчения, однако концентрация добавки (0,8%) не изменяется.

4. Метод механической активации, примененный совместно с функционализацией, позволил уменьшить концентрацию модификатора в 4 раза, а также улучшить физико-технические характеристики гипсового вяжущего. В то же время механические характеристики снижаются при увеличении концентрации модификатора.

5. При добавлении 2,5% портландцемента к композиции с металлургической пылью достигается рост прочности на сжатие на 38,46%; при введении 3% цемента в композицию с шлаком прирост прочности составил 19,2%. Физико-технические характеристики существенно не изменяются.

6. При добавлении 3% портландцемента к композиции с

металлургическим шлаком достигается рост прочности на сжатие на 19,2%. Физико-технические характеристики существенно не изменяются.

7. Методами физико-химического анализа установлено, что введение минеральных дисперсных модификаторов изменяет состав продуктов твердения и морфологию гипсовой матрицы, приводя к формированию структуры с более плотными контактными зонами между кристаллами и образованию аморфных продуктов на основе низкоосновных гидросиликатов кальция.

8. Разработанная схема производства пазогребневых плит на основе исследуемого вяжущего не требует дополнительного оборудования и может быть внедрена на действующем предприятии. На основании проведенного технико-экономического расчета можно сделать вывод, что для запуска линии производства необходимы первоначальные вложения в размере 7 186 038 рублей. Срок окупаемости вложений составляет 10 месяцев.

## Заключение

На основе анализа литературных источников были выбраны основные способы активации техногенных продуктов: привитие функциональных групп, механическая активация и введение химических добавок. Физико-химические испытания гипсовых композиций показали, что наиболее эффективным способом активации является функционализация совместно с механоактивацией, однако данный метод приводит к удорожанию готовых изделий вследствие необходимости переоборудования производственной линии. Также эффективным и экономически выгодным способом является введение портландцемента совместно с техногенным продуктом. Данный метод позволяет улучшить физико-технические характеристики гипсовых композиций за счет образований комплексных соединений на основе гидросиликатов кальция.



## Апробация работы

1. . Гипсовыевязующие композиции, модифицированные портландцементом и металлургической пылью / Г.И. Яковлев, А.Ф. Гордина, И.С. Полянских, Х.-Б. Фишер, Н.С. Рузина, Е.В. Шамеева, М.Е. Холмогоров // Строительные материалы. – 2017. – № 6. – С. 76-79.

2. . Применение металлургической пыли в качестве модификатора свойств гипсоцементного вяжущего / Н.С. Рузина, Е.С. Лушникова // Сборник материалов XXIV Республиканской выставки-сессии студенческих инновационных проектов «Выставка инноваций». Ижевск: ИННОВА. – 2017. – С. 67-74.

3. *Ruzina, N.S.* Gypsum compositions modified with metallurgical dust and Portland cement / N.S. Ruzina, N.N. Chulkin, A.F. Gordina // Сборник научных трудов по материалам II международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития образования, науки и технологий». – Москва: ИП Туголуков. – 2018. – С. 261-265.

4. , . Модификация гипсового вяжущего техногенными продуктами металлургического производства / А.Ф. Гордина, Н.С. Рузина, В.С. Данилов // Сборник материалов Четвертого Междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – Москва: ООО «Буки Веди». – 2018. – С. 352-355.

5. Диплом призера второй степени Всероссийской конференции лучших научно-технических проектов «Гений XXI века». – Москва, 31 марта 2018.

6. Сертификат участника финала XIII Республиканского конкурса инновационных проектов по программе «УМНИК-18». – Ижевск, 14 декабря 2018.

## Список литературы

7. Сулименко, В.Г. Савельев, И.Н. Тихомирова // Основы технологии вяжущих материалов / Л.М. Сулименко, В.Г. Савельев, И.Н. Тихомирова // Учебное пособие. – М.: РХТУ, 2001. – 167 с.
8. Строительные материалы, изделия и конструкции // Справочник. М.: Высшая школа, 1990. – 495 с.
9. ГОСТ 125-79 Вяжущие гипсовые. Технические условия. – Введ. 1980-06-30. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 12 с.
10. Гипсовые вяжущие и изделия / А.В. Ферронская, А.В. Волженский – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
11. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ / А.В. Ферронская // Строительные материалы. – 2000. – № 2. – С. 26.
12. Классификация добавок по механизму их действия / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг // Сборник трудов «Механизм твердения вяжущих и гипсовые материалы». – Москва, 1957. – С.49-79.
13. Современные достижения в области создания водостойких гипсовых вяжущих / В.Ф. Коровяков // Сборник научных трудов. – М.: ГУП «НИИМОССТРОЙ», 2006. – 149 с.
14. Гипс и его исследования / П.П. Будников. – Ленинград: Издательство академии наук СССР 1933. – 261 с.
15. Sattler, H. Krung des Festigkits – und Verformungsverhaltens abgebundener Stuckgipsmassen bei einachsiger Druckbeistung / H. Sattler. – Dresden, Techn. Univer. 1970.
16. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) / А.В. Ферронская // Справочник. – М.: Издательство АСВ 2004. – 488 с.
17. Физико-химические основы водонепроницаемости строительных материалов / П.А. Ребиндер. – М.: Госстройиздат 1953. – 153 с.

18. Исследование гипса и гипсоцемента / И.А. Смирнов, В.Б. Ратинов // Сборник научных трудов ВНИИ Железобетона, Москва, 1957. – Вып. 1. – С. 37-42.
19. . " Водостойчивость гипсовых изделий и ее повышение / М.А. Матвеев, К.М. Ткаченко. – М.: Промстройиздат 1951. – 94 с.
20. . Гидрофобизация гипсовых растворов полимерными водными дисперсиями / С.В. Анисимова, А.Е. Коршунов, С.М. Павликова // Повышение эффективность производства и применения гипсовых материалов и изделий: сборник трудов VII международной научно-практической конференции, Нижний Новгород, 10-12 сентября 2014 г. – Нижний Новгород, 2014. – С. 22-28.
21. . Влияние водорастворимых полимеров на сроки схватывания и прочность гипсовых вяжущих / В.Ф. Черных, Д.И. Чеников, Н.А. Голикова // Строительные материалы. – 1990. – № 2. – С. 25-26.
22. Минеральные вяжущие вещества: (технологии и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат 1979. – 477 с.
23. Технология товарных растворов / И.Е. Гайсинский. – М.: Стройиздат 1949. – 42 с.
24. Стойкость гипсовых вяжущих против влажностных влияний при нормативных и повышенных температурах / Г.Д. Копелянский // Сборник трудов Росгипса, 1947. – Вып. 4. – С. 21-32.
25. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие / А.В. Волженский, М.М. Роговой, В.И. Стамбулко. – М.: Государственное изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1960. – 168 с.
26. Регулирование свойств безобжиговых гипсовых материалов / В.Б. Петропавловская, В.В. Белов, Т.Б. Новиченкова // Строительные материалы. – 2008. - № 8. – С. 14-15.

27. Влияние вида кремнеземистой добавки на свойства смешанного воздушного вяжущего в системе «гипс-известь-пуццолан» / Т.Ю. Сафонова // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2012. – № 2. – С. 93-98.
28. Будущее мировой экономики. Доклады группы экспертов ООН во главе с В. Леонтьевым / под общ. ред. В. Леонтьева. – М.: Международные отношения, 1979. – 216 с.
29. Рецептура водостойких композиционных гипсовых вяжущих с компонентами техногенного происхождения / А.Х. Аласханов, С.А. Алиев, С.-А.Ю. Муртазаев, А.С. Успанова // Вестник Дагестанского государственного технического университета. – 2015. – № 4(39). – С. 63-76.
30. Проектирование состава декоративного бетона с использованием бытового стеклобоя / О.В. Лазаренко, Ю.В. Суворова // Вестник Полоцкого государственного университета. – 2011. – № 16. – С. 97-102.
31. Вторичное использование стеклобоя / Ю.А. Григорова // Современные научные исследования и инновации. – 2014. – № 8. – С. 118-126.
32. " Строительные материалы из отходов промышленности / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов на Дону: «Феникс», 2007. – 368 с.
33. Повышение эффективности гипсовых изделий / Г.С. Солопова // Молодой ученый. – 2014. – № 3. – С. 356-357.
34. Гипсодревесные композиты из отходов переработки мягколиственной древесины / А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова // Вестник Поволжского государственного технологического университета. – 2017. – № 4. – С. 25-32.
35. Штукатурные сухие смеси на основе композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости

компонентов / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Известия КазГАСУ. – 2010. – № 2. – С. 292-296.

36. . "Композиционные гипсовые вяжущие с использованием керамзитовой пыли и доменных шлаков / Р.З. Рахимов, М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 13-15.

37. Патент РФ № [2004103161/03](#), 03.02.2004. Гипсовое вяжущее // Патент России № 2252202. 2005. Бюл. № 14. / Васнецова К.Б., Окунев А.И., Уфимцев В.М.

38. Патент РФ № [96103162/03](#), 19.02.1996. Композиция для изготовления гипсовых изделий // Патент России № 2130910. 1996. / Прошина Н.А., Королев Е.В., Кирсанов А.С., Прошин А.П.

39. Патент РФ № [2004135829/03](#), 07.12.2004. Модифицированное гипсовое вяжущее // Патент России № 2292374. 2007. Бюл. № 3 / Акчурин Х.И., Харимов Н.Х., Мяжитов Р.С. [и др.].

40. Патент РФ № [2009130363/03](#), 10.08.2009. Гипсобрекчевидный материал и способ получения изделий из него // Патент России № 2416584. 2011. Бюл. № 11 / Долгорев В.А.

41. . Эффективные гипсовые материалы на основе низкомарочного строительного гипса: автореф. дис. на соискание степени докт. техн. наук / И.В. Морева, ИГАСУ. – Иваново 2009. – 40 с.

42. Патент РФ № [2000111041/03](#), 03.05.2000. Сырьевая смесь для изготовления гипсовых изделий // Патент России № 2188805. 2002. Бюл. № 25 / Кирсанов А.С., Прошин А.П., Саденко С.М. [и др.].

43. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве / В.Ф. Коровяков // Российский химический журнал. – 2003. – № 4. – Т.47. – С. 18-25.

44. Патент РФ № [2007141113/03](#), 06.11.2007. Способ получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Патент России № 2368580. 2009. Бюл. № 27. / Черных В.Ф., Косулина Т.П., Альварис Яхья, Солнцева

Т.А. [и др.].

45. Патент РФ № [2008152687/03](#), 29.12.2008. Гипсоцементно-пуццолановая композиция // Патент России № 2377203. 2009. Бюл. № 36. / Ерофеев В.Т., Спирин В.А., Казначеев С.В. [и др.].

46. *Lessowik, W.S. Zusammengesetzte Gips binde mittel unter Anwendung vomtechnogenen Rohstoff / W.S. Lessowik, N.W. Tschernyschewa // 1.WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference, 30-31 Marz 2011. – Weimar, 2011. – S. 407–416.*

47. *Lesovik, V. Gipskompositeim System ‘Mensch – Werkstoff – Lebensraum‘ / V. Lesovik, H.-B. Fischer, N. Tschernyschova // 2.WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference, 26-27 Marz 2014. – Weimar, 2014. – S. 39–44.*

48. Патент РФ № [2010103254/03](#), 01.02.2010. Композиционное гипсовое вяжущее // Патент России № 2426702. 2010. Бюл. № 23. / Сагдатуллин Д.Г., Морозова Н.Н., Хозин В.Г. [и др.].

49. . О Композиционные материалы на основе сульфата кальция с дисперсными модификаторами: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук / А.Ф. Гордина // Казань. – 2016. – 160 с.

50. . Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рощин, М.А. Рысс. – М.: Metallurgiya, 1974. – 551 с.

51. ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – Введ. 2012-10-01. – М.: Изд-во стандартов, 2012. – 21 с.

52. ГОСТ 31108-2016 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 2004-09-01. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 27 с.

53. *Kudyakov, A.I. Composite binding acid fluoride materials for fencing structures / A.I. Kudyakov, L.A. Anikanova, V.V. Redlikh // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 1(34). – С. 106-111.*

54. *Fazlul, H.C.* Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement // H.C. Fazlul, T.R. Muhammad и др. // *Procedia Engineering*. – 2017. – Т.171. – Р. 744-751.

55. О Использование торфяных добавок для гидрофобной модификации гипсовых вяжущих материалов / О.С. Мисников, В.А. Иванов // Сборник трудов 12-й международной конференции «Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики». – 02-03 ноября 2016. – С. 396-403.

56. Промышленные отходы для производства композиционных гипсовых вяжущих / Н.В. Чернышева, М.Ю. Дребезгова // Сборник трудов конференции «Научные и инженерные проблемы строительно-технологической утилизации техногенных отходов», Белгород. – 15-23 марта 2014. – С. 230-235.

57. Отходы отеклобоя – как важный компонент композиционных материалов на основе гипсовых вяжущих / В.Г. Клименко, В.И. Павленко, С.К. Гасанов // Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В.Г. Шухова. – 2014. – № 6. – С. 33-38.

58. . Использование кремнеземсодержащих промышленных отходов в технологии композиционных гипсовых вяжущих / И.В. Старостина, Р.О. Ефремов, Е.В. Порожнюк и др. // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 13. – С. 178-181.

59. Новые строительные композиционные материалы на основе модифицированных гипсовых вяжущих, полученных из отходов производства // Современные научные исследования и разработки. – 2017. – № 6(14). – С. 65-68.

60. Возможные направления использования твердого отхода электросталеплавильного производства – пыли электродуговых сталеплавильных печей / С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, Л.А. Порожнюк и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 6. – С. 199-201.

61. . Теория систем и системный анализ / М.П. Силич, В.А. Силич // Томский государственный университет систем управления и радиоэнергетики, 2011. – 276 с.
62. 0 Планирование эксперимента в примерах и расчетах // Учебное пособие. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2010. – 126 с.
63. 0 Использование корреляционно-регрессионного анализа при определении перспектив внедрения инноваций в строительстве // Образование и наука в современном мире. Инновации. – 2017. – №5(12). – С. 101-112.
64. Патент РФ № [2011132582/03](#), 10.02.2013. Способ приготовления наномодификатора из отходов промышленности // Патент России № 2474544. 2013. Бюл. № 4. / Романов И.В., Булдызов А.А., Алимов Л.А. [и др.].
65. Патент РФ № [2014117813/03](#), 10.09.2015. Вяжущее // Патент России № 2562621. 2015. Бюл. № 25. / Панченко А.И., Бурьянов А.Ф., Соловьев В.Г., Козлов Н.В.
66. . Механохимическая активация природного и техногенного сырья при производстве гипсовых строительных материалов и изделий: автореф. дис. на соискание степени докт. техн. наук / В.П. Сучков, ФГБОУ ВПО «НГАСУ». – Самара 2012. – 42 с.
67. Режимы и способы активации золошлаковых отходов тепловых электростанций / Л.М. Парфенова, В.В. Бозылев, А.П. Шведов и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. – 2016. – № 8. – С. 57-60.
68. 0 . Комплексная электромеханическая активация золошлаковых вяжущих для получения легких арболитобетонов / М.В. Акулова, Б.Р. Исакулов, М.Д. Джумабаев и др. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – № 1. – С. 49-52.



69. . О свойствах наполненного строительного гипса металлургическим шлаком // Материалы конференций ГНИИ «Нацразвитие». – сентябрь 2017. – С. 19-23.

70. О Структура композиционных материалов на гипсовом вяжущем с использованием термоактивированного дефеката / И.В. Старостина, М.Ю. Федорина, Е.М. Кузина // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 224-231.

71. . . Использование нефтешламов для активации минеральных порошков, входящих в состав асфальтобетонов / В.Е. Копылов, О.Н. Буренина // Вестник ВСГУТУ. – 2018. – № 4 (71). – С. 19-24.

72. *Khaliullin, M.I. Concretes based on no-clinker composite gypsum binder with enhanced water resistance and industrial waste / M.I. Khaliullin, R.Z. Rakhimov, A.R. Gayfullin, O.V. Stoyanov // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 172-175.*

73. . Комплексное влияние компонентов на основные свойства искусственного камня на основе бесклинкерных композиционных гипсовых вяжущих / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин, Р.З. Рахимов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 2 (36). – С. 212-220.

74. Термическая активация доменных гранулированных шлаков как компонента вяжущих материалов: автореф. дис. на соискание степени канд. техн. наук / А.С. Трубицын, МИКХиС. – Москва 2013. – 18 с.

75. . Повышение сорбционной активности опоки термическим и химическим модифицированием / О.Б. Лихарева, М.Г. Иванов, А.И. Матерн // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. – № 4. – С. 415-420.

76. . " Компьютерное моделирование в технологии строительных материалов / Б.В. Палюх, В.В. Белов, И.В. Образцов // Строительные материалы и изделия, 2013. – №1. – С. 141-144.

