

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства"
(ПГУАС)

В.И. Логанина, Э.Р. Акжигитова

**СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК
НА ОСНОВЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ГЛИН**

Пенза 2014

УДК 691.175.746

ББК 38.33:38.39

Л69

Монография разработана в рамках проекта «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства – региональный центр повышения качества подготовки высококвалифицированных кадров для строительной отрасли», выполненного по заданию Министерства образования и науки Российской Федерации (конкурс «Кадры для регионов»)

Рецензенты: кандидат технических наук, доцент
С.Н. Кислицына (ПГУАС);
кандидат технических наук, доцент
А.А. Федосеев (Министерство образования Пензенской области)

Логанина В.И.

Л69

Сухие строительные смеси с применением добавок на основе смешанослойных глин: моногр. / В.И. Логанина, Э.Р. Акжигитова. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 140 с.
ISBN 978-5-9282-1030-4

Приведены сведения о рецептуре и свойствах известковой сухой строительной смеси с применением органоминеральных и минеральных добавок на основе местного сырья. Рассмотрены вопросы технологии получения органоглины.

Монография подготовлена на кафедре «Управление качеством и технология строительного производства» и предназначена для научных и инженерно-технических работников строительных организаций, а также может быть использована студентами, обучающихся по направлениям 08.04.01 «Строительство», 27.04.01 «Стандартизация и метрология».

ISBN 978-5-9282-1030-4

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2014

© Логанина В.И., Акжигитова Э.Р., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

На сегодняшний день основная часть сухих декоративных смесей производится на основе цементных или гипсовых вяжущих с применением импортных модифицирующих добавок. Отделочные слои на основе известковых составов имеют высокие показатели паропроницаемости и биостойкости, что позволяет их применять в качестве традиционных материалов для реставрации памятников архитектуры и санации зданий в районах исторической застройки. Однако известковые составы характеризуются низкими показателями прочности, низкой долговечностью, что ограничивает их применение. Одним из способов предотвращения преждевременного разрушения известковых отделочных покрытий является введение в рецептуру модифицирующих добавок. В структуре цены отечественных сухих строительных смесей (ССС) модифицирующие импортные добавки составляют около 80 %, что делает зависимым производство декоративных смесей от зарубежных поставок. Использование местных минерально-сырьевых ресурсов в качестве сырья для производства добавок для декоративных смесей позволит либо отказаться от применения импортных модифицирующих добавок, либо снизить их расход.

На территории Поволжья, в том числе Пензенского региона, имеются значительные запасы минерального сырья, в частности, глин (смешанослойных, охристых) и песков (цветных, кварцевых), которые могут применяться при производстве компонентов для сухих декоративных смесей. Решение проблемы разработки добавок с применением местных сырьевых ресурсов позволит снизить стоимость декоративных ССС и повысить их качество.

В первой главе монографии представлен материал о перспективах развития производства декоративных сухих строительных смесей в России.

Во второй главе рассмотрена технология получения органоглины и минеральной добавки на основе сырья Пензенского региона. Описаны закономерности адсорбции анионных и неионогенных органических добавок на поверхности смешанослойных глин. Приведены данные о применении в качестве минеральных добавок смешанослойной глины, обожженной при более низких температурах (450-500 °С).

В третьей главе приведены сведения о закономерности структурообразования известковых отделочных составов с добавлением минеральных добавок. Показано, что известковые композиты на основе составов с минеральной добавкой, обожженной при температуре

450-500 °С, характеризуются большим содержанием цеолитов, уменьшением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, увеличением количества химически связанной извести на 31,8 %. Показано, что введение в известково-песчаный состав обожженной при температурах 450-500 °С глины способствует повышению прочности при сжатии в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения, составляющему в зависимости температуры обжига и вида глины в 2-2,6 раза.

Четвертая глава содержит сведения об эксплуатационных свойствах отделочного состава на основе разработанной известковой сухой строительной смеси. Показана неравномерность распределения напряжений по толщине и простиранию отделочного слоя: максимальные напряжения на отрыв возникают в контактном слое краевой зоны, составляющие $489,15 \times 10^{-5}$ МПа при толщине слоя 5 мм и $88,79 \times 10^{-5}$ МПа при толщине слоя 10 мм. Показано, что при увеличении толщины отделочного слоя уменьшаются напряжения на отрыв. В зоне контакта отделочного слоя с основанием нормальные напряжения равны и их максимальные значения при толщине слоя 10 мм составляют $\sigma_x = \sigma_z = 7,4 \times 10^{-5}$ МПа. Представлена технологическая схема производства декоративной сухой отделочной смеси и проект стандарта организации СТО 3.003-2013 «Смеси сухие строительные. Технические условия». Определены технико-экономические показатели производства сухой строительной смеси.

Издание предназначено в качестве дополнительной литературы для студентов, инженерно-технических работников, занимающихся вопросами производства строительных материалов, изделий и конструкций.

Авторы будут признательны за все замечания, высказанные по содержанию книги.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Перспективы развития производства декоративных сухих строительных смесей в России

Производство сухих строительных смесей (ССС) в России относится к числу стабильно растущих сегментов строительных материалов и согласно статистике (рис. 1.1) за последние годы в меньшей степени подвержено влиянию кризисных спадов в экономике. Благодаря доступности, легкости использования и качеству ССС уверенно заполняют собой отечественный рынок на протяжении уже более двадцати лет.

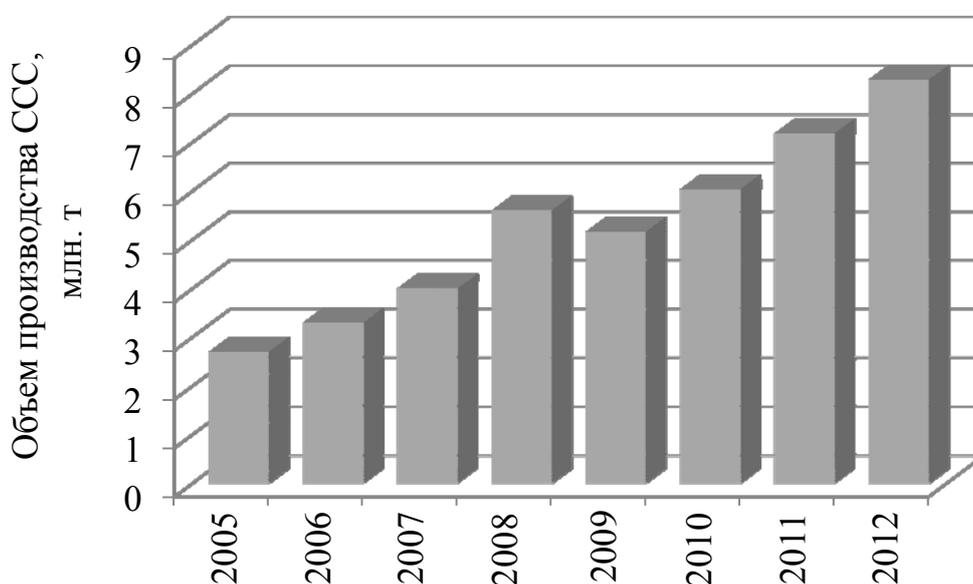


Рис. 1.1. Динамика объема производства ССС за 2005-2012 гг. (по данным маркетинговых исследований компании «Строительная информация»)

С 2005 года объем производства модифицированных ССС увеличился в 3,3 раза и составил 8,95 млн. т, из которых доля штукатурных смесей составила около 48 %.

Сухие штукатурные смеси представляют собой мелкозернистые композиции, в состав которых входят минеральные вяжущие, заполнители строго фракционного состава и оптимальной granulometрии, а также химические добавки [10, 44, 45, 46, 52, 111].

В качестве вяжущего применяется портландцемент, глиноземистый цемент, гипс, известь и редисперсионные полимерные составы. В качестве заполнителей штукатурных смесей используются фракционированные кварцевые пески, в качестве наполнителя – различные виды мелкодисперсных наполнителей. Для модификации сухих смесей

применяют пластифицирующие, водоудерживающие, воздухововлекающие, полимерные и другие химические добавки [66].

Сухие штукатурные составы являются универсальным материалом, и применяются, как правило, с целью:

- выравнивания стен для дальнейшей отделки;
- защиты стены от проникновения влаги и возгорания;
- удержания тепла внутри помещения.

Еще одной целью штукатурки является декоративная отделка, в этом случае с помощью штукатурки можно придать оригинальный вид стенам.

Рынок декоративных штукатурок – один из самых динамично развивающихся среди ССС.

На сегодняшний день на отечественном рынке основную долю декоративных смесей составляет продукция предприятий, организованных совместно с иностранными и отечественными производителями.

Реализованы крупные проекты с иностранным участием по строительству заводов сухих смесей. В качестве примера можно привести совместное предприятие СП “ТИГИ-КНАУФ”, реализованное ОАО подмосковным заводом ТИГИ (г. Красногорск) и одним из крупнейших производителей гипсовых строительных материалов в Европе немецкой фирмой KNAUF. Компания предлагает широкую номенклатуру сухих смесей различного назначения. Сухие штукатурные смеси составляют основную долю производимых и реализуемых в России сухих строительных смесей. Предприятиями KNAUF выпускаются декоративные смеси Диамант 240 “узор” и Диамант 260 “шуба”. “Диамант” является смесью для получения структурированной поверхности, не требующей дальнейшей обработки или покраски. Поверхности декоративных штукатурок “Диамант” обладают водоотталкивающими свойствами, имеют белый цвет, их можно окрашивать и применять для наружных и внутренних работ. Все сухие отделочные смеси, представленные предприятием СП “ТИГИ-КНАУФ”, тонкодисперсные, имеют хорошую адгезию к различным поверхностям, обладают высокой водоудерживающей способностью, поэтому не расслаиваются и не обезвоживаются даже на пористых основаниях и в жаркую погоду; отличаются низкой плотностью.

История бренда BauMit в России началась в 1997 году с создания совместного предприятия “Фасадная Технология” в г. Санкт-Петербург. Но уже с 2004 года с открытием ООО “Баумит” бренд заработал со 100% австрийским капиталом. В 2011 году начался новый этап развития компании, связанный с открытием завода по производству

сухих строительных смесей в Ленинградской области, в поселке Кикерино. Австрийская компания BauMit предлагает широкий выбор продукции, специализируясь как на продаже декоративной штукатурки типа «короед», так и «барашек» на минеральной основе:

– фасадная декоративная минеральная штукатурка натурального цвета Baunit EdelPutz Spezial Natur на основе известково-цементного вяжущего с модифицирующими добавками – с рельефной структурой для ручного нанесения, применяется для внутренних и наружных работ;

– декоративная известково-цементная фасадная штукатурка Baunit EdelPutz – тонкослойная, затертая с рельефной структурой для наружных и внутренних работ, ручного и машинного нанесения, атмосферостойкая, водоотталкивающая, паропроницаемая, с низкой загрязняемостью, не горючая, легкая в работе;

– декоративная известково-цементная штукатурка Baunit EdelPutz Extra – тонкослойная, затертая с рельефной структурой для ручного и машинного нанесения, применяется для защиты и декоративной отделки фасадов и интерьеров, атмосферостойкая, водоотталкивающая, паропроницаемая, с низкой загрязняемостью, не горючая, легкая в работе;

– декоративная известково-цементная штукатурка, специальная Baunit EdelPutz Spezial с модифицирующими добавками – тонкослойная, затертая с рельефной структурой для наружных и внутренних работ ручного нанесения.

Продукция этой компании отличается хорошим качеством и выбором: большое количество цветовых решений, большой функциональный ряд (как для внутренних работ, так и для внешних), хорошая износостойчивость, но она по сравнению со штукатурными смесями других производителей более дорогая.

Декоративные штукатурки на минеральной основе под торговым названием Ceresit производятся немецким концерном Henkel. Заводы ООО «Хенкель Баутехник» по производству ССС имеются в Московской, Челябинской и Ульяновской областях. Под маркой Ceresit компания ООО «Хенкель Баутехник» предлагает минеральную декоративную штукатурку «короед» Ceresit СТ 35 и «камешковую» минеральную декоративную штукатурку Ceresit СТ 137. Эти продукты представляют из себя тонкослойную штукатурную смесь с бороздчатой или зернистой фактурами («белая», «под окраску»). Ceresit, не смотря на то, что является одним из признанных лидеров рынка, демонстрирует не самые высокие цены.

Бренд «Ветонит» занимает одну из ведущих позиций на общенациональном рынке строительных материалов, компания Weber-Vetonit расширяет производство сухих строительных смесей планомерным вводом новых мощностей и внедрением современных технологий на уже работающих предприятиях. Weber-Vetonit зарегистрирован как ООО "Сен-Гобен Строительная Продукция Рус" и является дочерней компанией Saint-Gobain. Созданная во Франции в 1665, Saint-Gobain является одним из крупнейших промышленных групп в мире.

В состав компании Weber-Vetonit входят следующие производственные мощности:

1) Арзамасский завод по производству сухих строительных смесей;
2) Южная часть Гомозовского месторождения ангидрита и гипса в Нижегородской области;

3) Егорьевский (Московская область) завод по выпуску минераловатной изоляции;

4) завод по выпуску строительных смесей в Свердловской области.

Компания Weber-Vetonit предлагает следующие составы декоративных минеральных смесей:

weber. vetonit 430,431,434 – декоративная цементная штукатурка;

weber. min (под покраску) – декоративная известково-цементная штукатурка;

weber. vetonit 201, 202, 206 – декоративная известково-цементная штукатурка белого цвета для отделки фасада, ручного и машинного нанесения;

weber. min декоративная известково-цементная штукатурка.

Компания Quick-mix – один из самых известных немецких производителей сухих строительных смесей, штукатурок, систем теплоизоляции фасадов, строительной химической продукции и трассовых вяжущих, входит в группу холдинговой управляющей компании Sievert AG & Co. KG. Российско-германское сотрудничество (ЗАО «Квикс-микс») началось с открытия в 2010 г завода в г. Ногинск Московской области. На данный момент компания ЗАО «Квикс-микс» предлагает следующие декоративные минеральные смеси для штукатурки:

– SPS Декоративная штукатурка для грубой затирки (типа барашек);

– MRS Декоративная штукатурка короед «Мюнхенер раупутц»;

– EFS Мелкозернистая декоративная штукатурка;

– SPP Декоративная штукатурка «Парос» для грубой затирки типа барашек;

– KPS Штукатурка для поверхностей с выцарапанным рисунком.

Все представленные штукатурные составы изготовлены на цементно-известковой основе, обладают хорошей паропроницаемостью и водоотталкивающими свойствами, поставляются в «белой» и «цветной» вариантах.

В последнее время на российском рынке появилось большое количество отечественных производителей. Отечественные сухие смеси «Ивсил» представлены практически во всех направлениях строительных составов: для шпаклевки, штукатурки, заливки полов, укладки плитки, монтажа гипсокартона, полистирола и т.д. Кроме того, компания «Ивсил Евро Трейд» выпускает сухие смеси общего строительного применения – пескоцементы, пескобетоны и цветные составы для укладки фасадного кирпича. Головной завод сухих смесей «Ивсил» введен в строй в 1999 году. Компания наращивает мощности: в 2008 году сдан в эксплуатацию второй цех завода, структурно и технологически интегрированный с основным производством. В 2009 году на той же производственной базе заработала линия мелкой фасовки сухих строительных смесей «Ивсил». Суммарная производственная мощность компании превысила 250.000 тонн сухих строительных смесей в год. В разработке рецептур для своей продукции «Ивсил Евро Трейд» использует собственные наработки и сотрудничает с МГСУ и корпорацией. «Ивсил» представляет декоративные штукатурные смеси IVSIL Textura для фасадного использования. Выпускаются разновидности IVSIL «Textura Шуба» и IVSIL «Textura Короед» с различными размерами фракций. В состав данных смесей входят белый высококачественный цемент, импортные полимерные добавки и специальные наполнители.

Бергауф – один из молодых и динамично развивающихся брендов сухих строительных смесей в России. История компании Бергауф началась в 2003 году. Однако стремительное развитие и высокие достижения уже сегодня делают компанию серьезным конкурентом среди своих зарубежных аналогов. Ассортимент продукции под брендом Бергауф стабильно расширяется, как и объемы поставок штукатурок, шпаклевок, затирок, ровнителей для пола, фасадных и клеевых строительных смесей во многие регионы страны. Базовый завод Бергауф построен на территории Свердловской области, и с 2005 года производит широкий спектр сухих строительных смесей для промышленных и бытовых работ. Компания Бергауф выпускает декоративные смеси Bergauf DEKOR, Bergauf DIADEMA и Bergauf CRYSTAL, представляющими собой штукатурные сухие строительные смеси с морозостойкими и водостойкими присадками и состоящими из

белого цемента, мраморной муки, фракционного наполнителя и модифицирующих полимерных добавок.

Компания Боларс специализируется на выпуске широкой номенклатуры сухих строительных смесей для штукатурных и шпаклевочных работ, а также для создания наливных полов с различными эксплуатационными характеристиками. Боларс относится к фирмам централизованной организации – производство сосредоточено на автоматизированном заводе в ближнем Подмосковье. Там же расположена основная производственная и технологическая база Боларс – лаборатории, офисы и склады.

Марка Боларс представляет три вида декоративных штукатурных смесей:

– БОЛАРС «Короед» – декоративная сухая смесь на основе белого цемента с добавлением мраморной крошки, полимеров и армирующих волокон; предназначена для финишной отделки внутренних и наружных поверхностей;

– БОЛАРС «Камешковая» – строительная декоративная смесь белого цвета с имитацией камешковой фактуры, не требующая последующего шпаклевания. Изготовлена на основе белого цемента и мраморной крошки с использованием высокоэффективных импортных полимерных добавок и специальных волокон, укрепляющих структуру покрытия. Наносится на все ровные минеральные основания, такие как бетон, кирпич, цементно-известковые и гипсовые штукатурки, а также на гипсокартонные плиты;

– БОЛАРС «Камешковая Оптима» – изготовлена на основе белого цемента и мраморной крошки с использованием высокоэффективных импортных полимерных добавок и специальных волокон, укрепляющих структуру покрытия. Наносится на все ровные минеральные основания, такие как бетон, кирпич, цементно-известковые и гипсовые штукатурки, а также на гипсокартонные плиты.

Сухие строительные смеси торговой марки «Основит» выпускаются компанией «ТД Строймонтаж МС», основанной в 1998 году. Компания – одна из крупнейших в России по выпуску данной продукции, поставляемой в 50 регионов России и страны СНГ. Производственные мощности расположены в городе Коломна Московской области. Компания «ТД Строймонтаж МС» выпускает декоративную штукатурку ОСНОВИТ ЭКСТЕРВЭЛЛ Т-27 – сухая смесь для образования декоративно-защитного слоя на различных поверхностях для внутренних и наружных работ. Состоит из портландцемента, кварцевого песка, минерального заполнителя, заданного гранулометрического состава и модифицирующих химических добавок.

Сухие строительные смеси группы компаний Unis (ЮНИС) пользуются успехом у российских строителей с 1994 года, когда на базе СМУ «Жуковский» была создана компания. С тех пор стабильность и высокое качество продукции стали основными принципами работы компании. На сегодня с конвейеров заводов группы компаний Unis ежедневно сходит около 2,5 тысяч тонн сухих строительных смесей, отвечающих международным стандартам качества по доступной стоимости, которые продаются по всей России и в странах СНГ. Группа компаний Unis предлагает следующие декоративные составы:

- ШУБА-ДЕКОР – предназначена для выполнения декоративного отделочного покрытия фасадов зданий и внутренних помещений, для создания текстурного защитного слоя в системах теплоизоляции фасадов "мокрого" типа. Применяется для наружных работ, а также внутри сухих и влажных отапливаемых и неотапливаемых помещений. Состоит из белого цемента, мраморной муки высокой белизны, мраморного фракционного наполнителя и химических добавок;

- ДЕКОР-КОРОЕД предназначена для выполнения декоративного отделочного покрытия фасадов зданий и внутренних помещений, для создания текстурного защитного слоя в системах теплоизоляции фасадов "мокрого" типа. Применяется для наружных работ, также внутри сухих и влажных отапливаемых и неотапливаемых помещений. Состоит из белого цемента, мраморной муки высокой белизны, мраморного фракционного наполнителя и химических добавок;

- ДЕКОР-КОРОЕД крупнофракционный предназначена для выполнения декоративного отделочного покрытия фасадов зданий, создания текстурного защитного слоя в системах фасадных теплоизоляционных композиционных штукатурного типа, а также для декоративной отделки поверхностей внутри помещений с умеренной и повышенной влажностью. Состоит из белого цемента, мраморной муки высокой белизны, мраморного фракционного наполнителя и химических добавок.

Анализ рынка декоративных штукатурных ССС говорит о том, что на сегодняшний день на отечественном строительном рынке наблюдается увеличение объемов производства отечественных декоративных сухих смесей, по качеству не уступающих зарубежным аналогам. В то же время выявлено, что большинство декоративных сухих смесей российского производства в своем составе содержат: во-первых, химические и полимерные добавки импортного производства [3]; во-вторых, в качестве вяжущего в основном цемент (универсальное вяжущее для наружных и внутренних работ) или гипс (вяжущее, используемое только для внутренних работ).

Известь как вяжущее в составах сухих смесей используется сравнительно редко. В основном она вводится в рецептуру сухих смесей на основе цемента в качестве улучшающей минеральной добавки. С экономической точки зрения использование высокомарочных цементов не всегда оправдано, особенно в случаях, когда состав сухой смеси не предназначен для восприятия больших сжимающих нагрузок. Примером могут служить штукатурные составы, где материал, нанесённый на поверхность, испытывает растягивающие усилия и сроки эксплуатации традиционных отделочных составов на основе цемента (или гипса), во многом, ограничены их низкой трещиностойкостью.

Поэтому в декоративных штукатурных составах в качестве вяжущего наиболее целесообразно применение извести. К тому же, известковые сухие смеси до сих пор остаются единственными отделочными составами, обеспечивающими хорошую связанность с материалами архитектурно-исторических застроек [73, 101, 131, 149]. Это обуславливает необходимость принципиального выбора в качестве основного вяжущего для реставрационных сухих смесей воздушной извести.

Известковые составы, по сравнению с цементными и гипсовыми, способны лучше воспринимать растягивающие усилия, обладают хорошими показателями паропроницаемости и стойкости к биоповреждениям [118]. Недостатками же таких составов являются низкие показатели прочности и водостойкости. Одним из способов повышения данных показателей является введение в рецептуру известковых составов активных минеральных добавок [18, 82].

Одной из проблем при выполнении декоративных отделочных работ остается сползание растворных смесей после их нанесения на вертикальные поверхности. Для улучшения реологических и технологических свойств отделочных составов в их рецептуру вводятся дорогостоящие импортные тиксотропные добавки [3, 7], одними из которых являются органоминеральные добавки (бентоны). Единственным отечественным аналогом зарубежных органоглин (бентонов) является органобентонит. В России органобентонит применяется в различных отраслях промышленности, в том числе производство органоразбавляемых ЛКМ, добыча нефти и газа, литейное производство, очистка сточных вод, металлообработка и т. д. В то же время, объем выпуска органобентонита в России является недостаточным из-за ограниченности нашей страны в запасах бентонитовых (монтриллонитовых глин) глин (месторождения Герпегеж (Кабардино-Балкария), Зырянское (Урал), "10-й Хутор" (Хакасия)) [7].

Органоглина (бентон, органоминеральная добавка) – комплекс на основе бентонитовой глины, который объединяет в себе свойства органического (легкость, гибкость, пластичность) и неорганического (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость).

Сырьем для получения данной добавки служат бентониты с высокой обменной емкостью (не менее 100 мг·экв). Получается органоглина взаимодействием бентонита с олеофилизаторами, в частности, с четвертичными аммониевыми солями.

Бентониты – тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70 % из минералов группы смектита (монтмориллонита, бейделлита, нонтронита, сапонита).

Широкое использование бентонитов в нанотехнологиях в значительной степени связано с тем, что главный минерал смектитов – монтмориллонит относится к классу природных наночастиц. Размер его слоев составляет порядка 200 нм в длину и 1 нм в ширину [136].

Смектиты являются наиболее подходящими минералами среди слоистых силикатов для образования органоглин.

Структура монтмориллонита представляет собой трёхслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. 1.2). Толщина элементарного пакета составляет 0,96 нм. Пакеты в свою очередь группируются в частицы (рис. 1.3) [88].

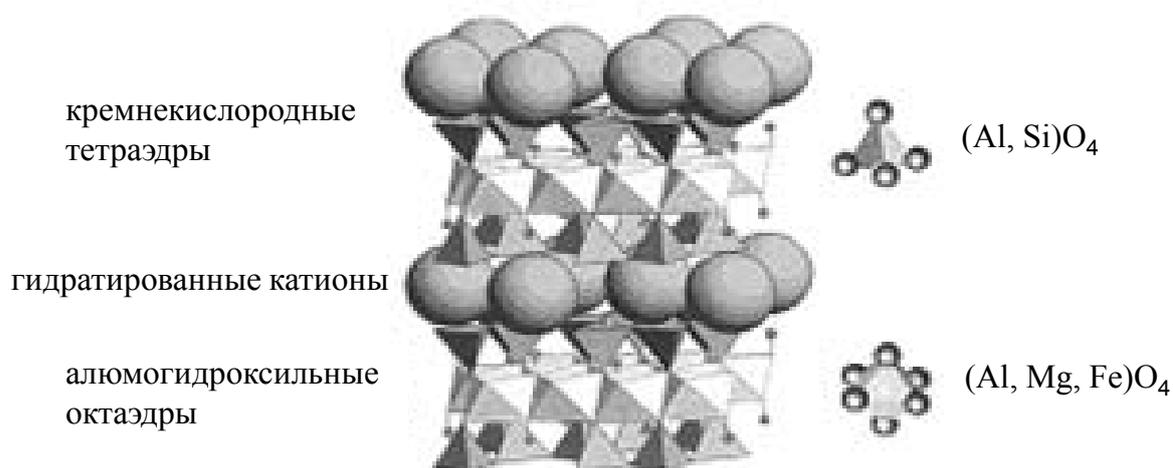


Рис. 1.2. Структура монтмориллонита

В промежутках между пакетами монтмориллонита располагаются катионы металлов (Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} , K , Mg и иногда группа NH_3), уравнивающие отрицательный заряд слоев. В зависимости от преобладания одного обменного катиона, например, Na^+ , или группы катионов (Ca^+ , Mg^+) в природе встречаются натриевый (Na^+) и кальциево-магнезиальный (Ca^+ , Mg^+) монтмориллониты соответственно. Помимо обменных катионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды [88].

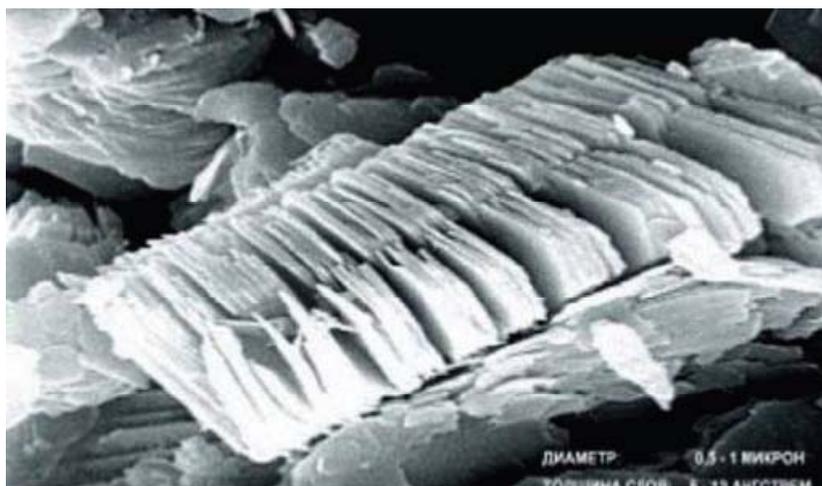


Рис. 1.3. Электронномикроскопический снимок. Пакеты (кристаллиты) монтмориллонита, группирующиеся в частицы

Все глинистые минералы обладают определенной емкостью катионного обмена. Эта величина является важной характеристикой минерала и обозначает количество обменных катионов (выраженное в мг-эквивалентах), способных к замещению на катионы другого типа в расчете на 100 г глины. Монтмориллонит обладает самой высокой среди глинистых минералов емкостью катионного обмена (до 90-120 мг. экв./100 г сухой глины) [88].

Технология получения органоминеральной добавки заключается в адсорбции поверхностно-активного вещества на бентонитовой глине (органомодификации) [83, 93, 132, 129, 130]. Наиболее распространенный метод органомодификации – вхождение соли типа алкиламмоний хлорида в межслоевое пространство глины. Общий заряд иона алкиламмония – положительный. Катионы металлов, находящиеся в природном минерале, предварительно могут заменяться ионами натрия путем проведения реакции ионного обмена [138] (рис. 1.4).

За рубежом органоглины называют бентонами. Эта добавка значительно повышает долговечность потребительских составов и седиментационную устойчивость различных систем. Органобентонит является высокоэффективным структурообразователем, резко повышающим качество различных строительных материалов и составов [1, 13, 113, 150].

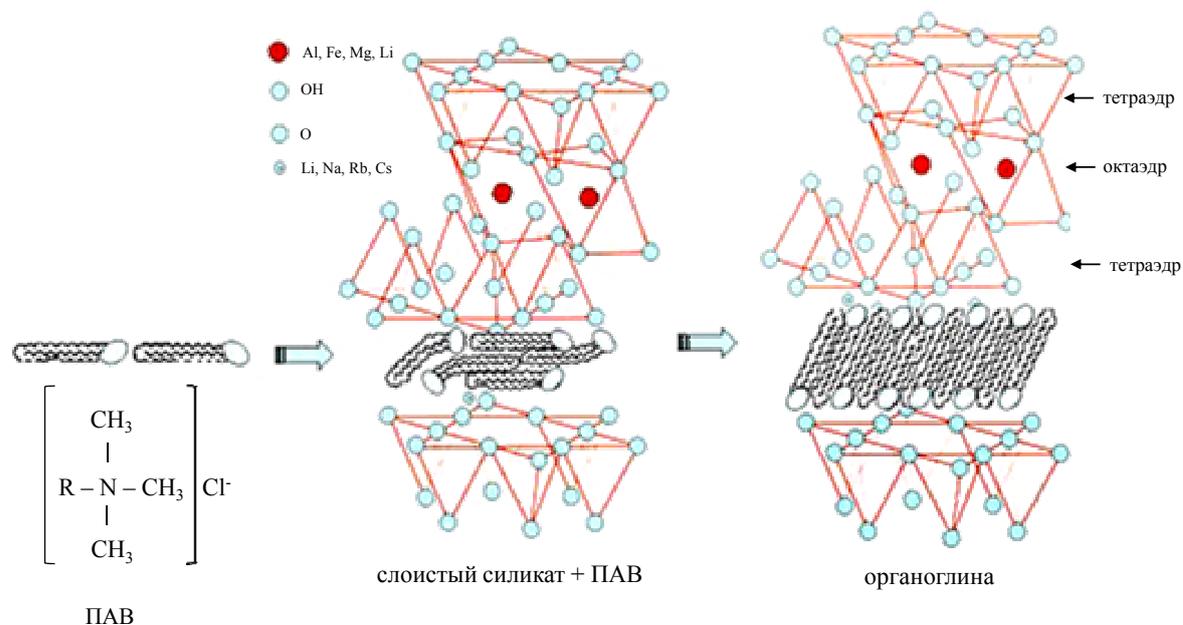


Рис. 1.4. Схема органоимодификации монтмориллонита

Производство и промышленное использование органоглины в мировом плане имеет довольно длительную историю развития. Впервые в мировой практике органоглины начали использоваться в нефтяной и газовой промышленности еще в 70-е годы прошлого века. Использование органоглин в качестве структурообразователя буровых растворов на углеводородной основе при вскрытии продуктивных нефтяных и газовых пластов для повышения их дебита и качества извлекаемого продукта в настоящее время интенсивно продолжает развиваться в зарубежной практике и все более интенсивно внедряется в РФ [11, 12, 87, 88].

Не менее длительную историю имеет опыт применения органобентонита при изготовлении лакокрасочных материалов (ЛКМ). Использование органобентонита в ЛКМ позволило резко улучшить их многие качественные показатели и в частности такие важные показатели как тиксотропные свойства, увеличение седиментационной устойчивости.

чивости и повышение стабильности при хранении, повышение укывистости ЛКМ и снижение его расходов [14, 72, 74, 79, 88].

В последнее десятилетие мировой объем потребления бентонитовой глины увеличился примерно в 1,5 раза не только за счет увеличения валового объема, но и за счет появления новых областей использования (рис. 1.5) [88].

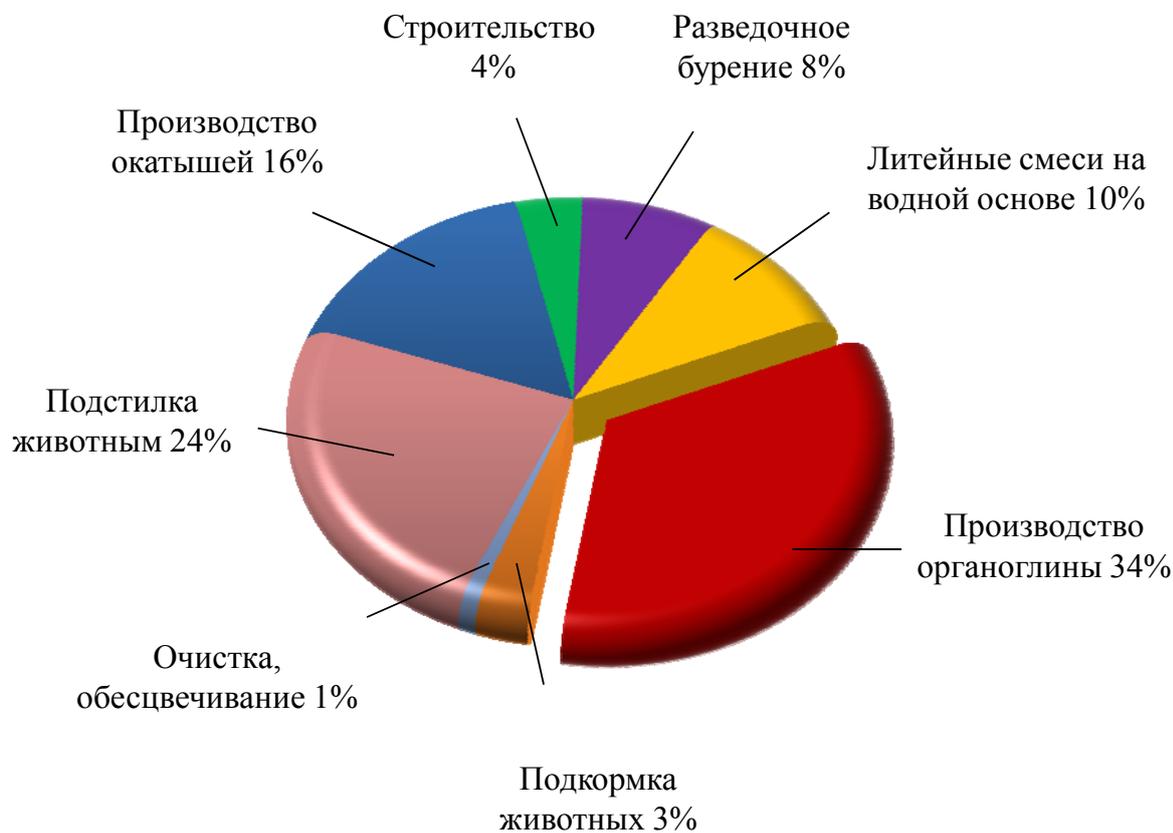


Рис. 1.5. Области применения бентонита

В настоящее время мировая добыча составляет порядка 16 млн. т сырья.

Наиболее широко бентонитовая глина традиционно используется как сорбент, в общей сложности это составляет около 24 % от общего объема добычи. Весьма важным направлением использования также является производство железорудных окатышей (16 %), формовочных смесей (10 %), разведочное и эксплуатационное бурение (8 %). Сравнительно новым весьма перспективным направлением является производство органоглин разного качества и назначения. В эту группу входят различного рода слоисто силикатные нанокompозиты, безводные литейные смеси, герметики, эксплуатационные нефтяные скважины и т.д. Рост потребления бентонитовой глины отчетливо

набирает темп в производстве пластмасс, различного рода упаковочных материалов, строительных конструкций и т. д [43, 88].

В связи с вышеизложенным, актуальной является задача разработки органоминеральных добавок на основе местных смешанослойных глин с преобладанием монтмориллонита [76].

В структуре цены отечественных ССС модифицирующие импортные добавки составляют около 80 %, что делает зависимым производство декоративных смесей от зарубежных поставок. К тому же, постоянный рост транспортных тарифов ограничивает возможности удовлетворения спроса потребителей минерального сырья и получаемой из него продукции за счет закупок в других регионах России, уже не говоря о зарубежной продукции.

Кроме того, производство активных минеральных добавок, используемых для повышения прочности известковых композитов, имеется не в каждом регионе. Одним из методов получения активных минеральных добавок является измельчение специально обожженной при температуре 600-800 °С глины с повышенным содержанием в ней каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Обжиг ведется до тех пор, пока малоактивный каолинит полностью не превратится в метакаолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [18]. Образующийся метакаолинит при взаимодействии с известью и водой связывает гидрат окиси кальция в гидроалюминат кальция, что, в свою очередь, способствует повышению прочностных и гидравлических свойств известкового состава [123, 128, 135, 141, 143, 146, 147, 148].

Из всех пуццолановых добавок метакаолинит имеет самое высокое содержание оксидов кремния и алюминия и является единственной активной минеральной добавкой, производимой в контролируемых условиях с получением однородного продукта в плане распределения частиц по размерам, удельной поверхности, химического состава и цвета [15, 100, 133, 126, 140, 144].

В известковых декоративных штукатурных смесях метакаолинит, являясь глинистым материалом, обеспечивает отличную пластичность составам и отсутствие липкости, что позволяет производить качественные сухие смеси. Светлый цвет добавки также позволяет применять его в отделочных декоративных смесях. Скорость протекания реакции с известью у метакаолинита выше, чем у пуццолановых добавок, что обеспечивает надежное связывание медленнотвердеющей извести уже в первые дни ее твердения.

Несмотря на многочисленные положительные свойства добавки метакаолинита, нельзя не отметить, во-первых, существенные энергозатраты на температурную обработку глины (до 800 °С), т.к. на

сегодняшний день вопросы энергосбережения до сих пор остаются актуальными [22, 112, 120], во-вторых, ограниченность России в ресурсах каолиновых глин [7]. В связи с вышеизложенным, возникает задача разработки минеральной добавки, по свойствам не уступающей метакаолиниту, но получаемой по менее энергозатратной технологии на основе местных смешанослойных глин с преобладанием каолинита.

Использование местных минерально-сырьевых ресурсов в качестве сырья для производства добавок для декоративных смесей позволит либо отказаться от применения импортных модифицирующих добавок, либо снизить их расход.

1.2. Анализ минерально-сырьевой базы Пензенской области для оценки возможности разработки на ее основе компонентов декоративных ССС

Многообразие минерального сырья на территории Пензенской области, в частности, глин, делает актуальной задачу разработки современных видов и номенклатуры ССС для выпуска в регионе с применением местных материалов [46, 51, 57, 59, 75, 78, 79, 107, 108].

В Пензенской области имеются месторождения смешанослойных глин [107], которые характеризуются значительной площадью распространения, выдержанностью по условиям залегания и минералогическому составу. Интерес представляют глины месторождений Белинское, Камешкирское, Лягушовское, Иссинское и Воробьевское.

Камешкирское месторождение расположено в 1,5 км юго-восточнее села Русский Камешкир Камешкирского района Пензенской области. Запасы глин на месторождении составляют по категории А – 255 тыс. м³, по категории В – 268,5 тыс. м³, по категории С₁ – 675,3 тыс. м³, по категории С₂ – 380,5 тыс. м³.

Лягушовское месторождение расположено на северо-западной окраине села Бессоновка Пензенской области. Полезная толща имеет двухслойное строение: нижний слой – глины и алевроиты зеленовато-серые, верхний слой – делювиальные глины бурые или зеленовато-бурые. Суммарная мощность полезной толщи – 27,54 м. Сырьё верхнего слоя является низко- и средне-дисперсным с низкой засорённостью мелкими кварцевыми и карбонатными включениями; сырьё нижнего слоя является умеренно пластичным с низким содержанием кварцевых включений. Балансовые запасы составляют 18607 тыс. м³. Возможен прирост запасов за счёт разведки площадей, прилегающих к месторождению с запада и севера [107].

Глины Камешкирского и Лягушовского месторождения являются смешанослойными с преобладанием монтмориллонита, что позволяет их использовать в качестве сырья для получения органоминеральной добавки (рис. 1.6).

Глиняный карьер глины Белинского месторождения расположен в 500 метрах от села Поим Белинского района. Запасы глины этих глин только на территории Поимского сельсовета составляют 5103,2 тыс.м³.

Иссинское месторождение глины расположено в Иссинском районе, в 7 км юго-восточнее села Исса. Полезная толща месторождения представлена четвертичными суглинками мощностью 1,2-21,5 м. Сырьё характеризуется содержанием железистых примесей и низким содержанием крупнозернистых карбонатных включений. Балансовые запасы составляют 25648 тыс. м³.

В Шемьшейском районе расположено Воробьевское месторождение охристых глин. Залежи имеют средние размеры 900 350 м. Мощность глин составляет от 0,2 до 2,0 м, средняя – 1,0 м. Мощность вскрыши изменяется от 0,5 до 1,0 м. Запасы глин подсчитаны по категориям В+С₁ в количестве 429 тыс. т.

Также залежи охристых глин имеются в пределах Белинского, Вадинского, Мокшанского, Каменского, Пачелмского, Камешкирского и Лунинского районов.

Глины Воробьевского, Белинского и Иссинского месторождений являются смешанослойными, но в воробьевской глине имеется преобладание каолинита, а белинская и иссинская глины гидрослюдистые, поэтому их рекомендуется использовать в качестве сырья для получения минеральной добавки для ССС (рис. 1.6). Наличие охры в воробьевской глине позволяет его использовать также в качестве минерального пигмента в декоративных ССС.

Месторождения минеральных пигментов в пределах Пензенской области имеются также в Кузнецком (Нижне-Аблязовское месторождение) и Малосердобинском районах (Старо-Славкинское), представленные красящими песками.

Нижне-Аблязовское месторождение цветных песков расположено к юго-западу от районного центра и железно-дорожной станции г. Кузнецка, на северо-западной окраине с. Нижне-Аблязово. Полезная толща представлена кварцевыми мелкозернистыми ожелезненными песками с примесью ярко-желтой дисперсной глины. Залегают пески двумя слоями, разделенными неохристыми разностями. Местами пески уплотнены в слабый глыбообразный песчаник. Суммарная мощность охристых песков около 5 м. Запасы песков составляют 82 тыс. т по категориям А+В.

Кроме Кузнецкого района месторождения красящих песков имеются в Пачелмском районе Пензенской области.

Пески Старо-Славкинского месторождения имеют мелкозернистый состав от зеленого до светло-зеленого цвета. Ресурсы глауконитсодержащих песков в Пензенском регионе значительны и распределены также в Нижнеломовском, Каменском, Башмаковском, Бековском, Белинском, Колышлейском, Пачелмском, Сердобском, Городищенском, Иссинском, Кондольском, Пензенском и Шемышейском районах. Запасы глауконитсодержащих песков составляют 5558 тыс. м³ по категории С₂.

Цветные пески Нижне-Аблязовского и Старо-Славкинского месторождений в составе декоративных ССС рекомендуется использовать в качестве цветного заполнителя.

Кроме того, на территории Пензенского региона достаточно широко распространены залежи кварцевых песков [107], которые можно применять в качестве мелкого заполнителя (рис. 1.6).

Ухтинское месторождение песка расположено в Бессоновском районе Пензенской области в пойме р. Суры в 2 км восточнее с. Ухтинка.

В верхней части разреза (до глубины 2-3 м) пески более мелкие с отдельными гальками опок и опоквидных песчаников, а в нижней части – среднезернистые с содержанием гравийно-галечного материала от 5 до 50 %. Среднее значение модуля крупности песка по месторождению составляет 1,38. Основными породообразующими минералами являются кварц (до 95 %) и глауконит (до 7 %). Общее количество запасов чистых песков по категории В+С₁+С₂ – 6468,14 тыс. м³.

Чаадаевское месторождение кварцевых песков расположено в Городищенском районе Восточной ГПЗ. Полезная толща песков приурочена к сызранской свите палеоцена. Ее образуют 2 пласта кварцевых (кварца 95 – 96 %) песков. Мощность полезной толщи колеблется от 1,6 до 14,7 м (средняя – 5,6-10,0 м), вскрышных пород – от 4 до 23 м. Запасы песков составляют 21323 тыс. т по категориям А+В+С₁ и 44566 тыс. т по категории С₂. Прирост запасов возможен за счет категории С₂.

Таким образом, можно представить использование минерально-сырьевых ресурсов Пензенского региона для производства ССС следующим образом (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Минеральное сырье для производства составляющих декоративных ССС

Анализ минерально-сырьевой базы Пензенского региона свидетельствует о достаточных запасах местных сырьевых ресурсов для производства сухих декоративных смесей, что позволяет организовать производство ССС на территории Пензенской области.

Проведённый анализ научно-технической литературы показывает, что использование местных материалов и разработка на их основе декоративных сухих смесей является актуальным на сегодняшний день и перспективным направлением в области производства строительных материалов и строительства в целом.

2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК ДЛЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

2.1. Разработка органоминеральной добавки для сухих строительных смесей

Для расширения рынка сырья и снижения поставок импортных органоминеральных добавок исследовалась возможность получения органоминеральной добавки на основе смешанослойных глин.

В качестве неорганического компонента применялись смешанослойные глины Пензенского региона: Воробьевское, Белинское, Камешкирское и Лягушовское месторождения [58].

Гранулометрический состав исследуемых глин проводился по методу Б. И. Рутковского. Определение гранулометрического состава глин по методу Б.И. Рутковского основано на способности глинистых частиц набухать в воде и на различной скорости падения частиц в воде в зависимости от их размера (седиментометрии или скорости осаждения).

С помощью метода Рутковского выделялись три основные фракции: глинистая с размерами частиц менее 5 мкм (0,005 мм); пылеватая с размером частиц 5-50 мкм (0,005-0,05 мм); песчаная с размером частиц от 50 мкм и более (0,05-2 мм). Проведение опыта происходило в следующей последовательности.

1. Определение содержания глинистых частиц. Анализируемое сырье в воздушно-сухом состоянии растиралось и просеивалось через сито с диаметром отверстия 2 мм. Затем приготовленная проба высыпалась в цилиндр вместимостью 100 см³ в таком количестве, чтобы после уплотнения постукиванием в цилиндре получился постоянный объем пробы $V_0 = 10 \text{ см}^3$.

Проба в цилиндре разрыхлялась и в нее доливалось 50-60 см³ воды. Суспензия перемешивалась до тех пор, пока на стенках цилиндра при растирании пробы не исчезали мазки глины. К полученной суспензии прибавлялся 2,5-3 см³ раствора CaCl₂ в качестве коагулятора. Суспензия размешивалась, затем добавлялась вода до 100 см³ и оставлялась на 24-48 ч до полного отстаивания.

Через указанное время определялся объем набухшего грунта V_1 и вычислялся полученный прирост объема (см³) на 1 см³ первоначального объема

$$k_V = (V_1 - V_0) / V_0, \quad (2.1)$$

где V_0 – первоначальный объем ($V_0 = 10 \text{ см}^3$);

V_1 – объем набухшего грунта, см³.

Зависимость между объемом анализируемого грунта и величиной набухания выражается эмпирической формулой:

$$x = 22,7 \cdot k_v, \quad (2.2)$$

где x – содержание глинистых частиц, %;

k_v – прирост объема на см^3 первоначально взятого объема грунта, см^3 .

2. Определение содержания песчаных частиц. Брался тот же цилиндр, в котором определялось набухание глинистого сырья. Содержимое тщательно размешивалось стеклянной палочкой и далее отстаивалось в течение 90 с (из расчета, что частицы песка более 0,05 мм проходят 1 см пути за 5 с). По истечении указанного времени суспензия в объеме 70-75 см^3 выливалась в стеклянную банку, причем следилось за тем, чтобы уже осевшие на дно частицы не поднимались и не оказались слитыми.

Оставшаяся суспензия снова доливалась водой до 100 см^3 , взмучивалась и сливалась через 90 с в том же количестве в ту же банку. Отмучивание производилось до тех пор, пока жидкость не становилась прозрачной. После этого доливалась вода до 30 см^3 , взмучивалась и через 30 с вновь сливалась в цилиндр вся жидкость и так далее до полного осветления жидкости.

По окончании отмучивания в цилиндр доливалась вода до 100 см^3 , давалось песку отстояться и определялся его объем (см^3).

Принималось, что 1 см^3 осевших частиц равен 10% пробы, вычислялось количество песка умножением объема осадка на 10.

3. Определение содержания пылеватых частиц производилось по разности между 100 % и количеством (%) глинистых и песчаных частиц.

Определение гранулометрического состава глин пипеточным методом, как и по методу Б.И. Рутковского, основано на различной скорости падения в воде частиц глин разных размеров. Но в данном методе взмучивание суспензии производится всего один раз, а затем через определенные сроки с известной глубины специальной пипеткой отбираются пробы. Выполнение пипеточного анализа производилось в соответствии с ГОСТ 21216.2-93 [34].

Определение гранулометрического состава глин производилось в следующей последовательности.

1. Проба в количестве 10-15 г в высушенном до постоянной массы состоянии растиралась в ступке резиновым пестиком (во избежание измельчения частиц) и просеивалась до полного прохождения через сито с диаметром отверстия 1 мм.

2. Подготовленная навеска (10 г с точностью до 0,01 г) помещалась в колбу емкостью 0,5 л, добавлялось 150 мл дистиллированной воды и для диспергации 11 мл 4 %-ного $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфата натрия). Содержимое колбы кипятилось в течение 1 ч, применяя обратный холодильник.

3. Анализируемая суспензия охлаждалась и переносилась на сито с сеткой № 0063. Сито помещалось в стеклянную воронку, а последняя – в стеклянный цилиндр вместимостью 1000 мл. Глина промывалась струей воды, слегка растиралась, пока вода, проходящая через сито, не становилась прозрачной. Объем суспензии в цилиндре доводили водой до 1000 мл. Велось два параллельных анализа.

4. Остаток на сите № 0063 переносился в предварительно высушенную до постоянной массы фарфоровую чашку, сушился в сушильном шкафу при 105-110 С до постоянной массы и взвешивался.

5. Цилиндры с суспензией устанавливались на столике прибора для седиментационного анализа глин методом пипетки.

6. Суспензия перемешивалась мешалкой с частотой качания 60 кач/мин в течение 3-5 мин стеклянной палочкой с резиновым наконечником. В момент прекращения взбалтывания суспензии в цилиндре включался секундомер.

7. Время отбора пробы приведено в табл. 2.1.

8. Для отбора пробы пипетка с закрытым краном осторожно, чтоб не взмутить суспензию, опускалась в цилиндр до соответствующей метки (7-10 см) и, открыв кран, в пипетку набиралась суспензия до метки 25 см³.

9. Далее набранная проба выливалась во взвешенную сухую фарфоровую чашку. Пипетка промывалась дистиллированной водой. Промывная вода сливалась в ту же чашку.

10. Собранная проба выпаривалась на водяной бане, а остаток высушивался до постоянной массы.

11. Содержание частиц определяемой крупности материала (x), %, вычислялся по формуле

$$x = [(m_1 - 0,006)V \cdot 1000] \cdot 100 / (V_1 m). \quad (2.3)$$

где m_1 – масса исследуемой фракции суспензии, г;

0,006 – масса диспергатора, г;

V – объем суспензии в цилиндре, мл;

V_1 – объем суспензии в пипетке, мл;

m – масса навески пробы, г.

Т а б л и ц а 2.1

Время отбора проб глинистой суспензии пипеткой

Диаметр частиц	Глубина взятия пробы, см	Интервалы времени взятия проб суспензии в зависимости от температуры, °С				
		15	17,5	20	22,5	25
0,01	10	21 мин 6 с	19 мин 48 с	18 мин 39 с	17 мин 33 с	16 мин 35 с
0,005	10	1 ч 24 мин 21 с	1 ч 1 9 мин 08 с	1 ч 14 мин 34 с	1 ч 10 мин 12 с	1 ч 06 мин 21 с
0,001	7	24 ч 36 мин 25 с	23 ч 05 мин 26 с	21 ч 45 мин 09 с	20 ч 28 мин 59 с	19 ч 21 мин 13 с

Содержание фракций в определенных границах размера частиц вычислялось по формулам табл. 2.2 и результаты графически обрабатывались.

Т а б л и ц а 2.2

Формулы для определения гранулометрического состава глин

Размер фракций, мм	Содержание частиц, рассчитанное по формуле (2.6)	Содержание фракций, %
0,063-1	x_1	x_1
0,01-0,063	x_2	$x_2 = 100 - (x_1 + x_3 + x_4 + x_5)$
0,005-0,01	x_3	x_3
0,001-0,005	x_4	$x_4 = x_3 - x_5$
Менее 0,001	x_5	x_5

В табл. 2.3 представлены результаты определения гранулометрического состава глин.

Т а б л и ц а 2.3

Гранулометрический состав глин

Месторождение глины	Содержание фракции, %		
	песчаной	пылеватой	глинистой
Воробьевское	12-17	29-38	42-60
Белинское	34-38	40-46	19-23
Камешкирское	45-51	32-40	14-19
Лягушовское	30-35	49-59	12-16

В зерновых составах исследуемых глин содержание песчаных частиц составляет до 51 % (табл. 2.3). Как известно, кварцевый песок является слабым адсорбентом [49], поэтому для дальнейших экспериментов целесообразно было отделение глины от песка с помощью просева через сито № 0,1. В табл. 2.4 приведены значения удельной поверхности и средние диаметры частиц глин после освобождения от песка.

Химический состав глин представлен в табл. 2.5.

Для сравнения с бентонами были проведены исследования обменной емкости смешанослойных глин. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.6.

Т а б л и ц а 2.4

Показатели дисперсности глин

Месторождение глины	Значение удельной поверхности, $S_{уд}$, м ² /кг	Средний диаметр частиц, мкм
Воробьевское	1264	1,86
Белинское	1245	1,89
Камешкирское	1200	1,96
Лягушовское	1288	1,83

Т а б л и ц а 2.5

Химический состав глин

Химическое соединение	Содержание химических соединений в зависимости от месторождения глины, (%)			
	Белинское	Камешкирское	Воробьевское	Лягушовское
SiO ₂	59,56	75,41	72,76	65,50
Al ₂ O ₃	11,85	11,04	11,57	9,54
Fe ₂ O ₃	4,54	6,61	7,39	7,72
Прочие	24,05	6,94	7,72	15,46

Т а б л и ц а 2.6

Емкость катионного поглощения исследуемых глин

Месторождение глины	Значение емкости катионного поглощения, E, мг·экв
Воробьевское	11,79
Белинское	20,48
Камешкирское	42,50
Лягушовское	39,73

Анализ глин по емкости катионного поглощения позволяет утверждать, что по минералогическому составу глина Воробьевского месторождения относится к каолинитовому типу глин, Белинского месторождения – к гидрослюдистому типу, Камешкирского и Лягушовского месторождений – к монтмориллонитовому.

При анализе рентгенограммы глины Воробьевского месторождения, приведенной на рис. 2.1, а, идентифицированы соединения минералов группы каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,0466 Å; 1,9859 Å; 1,6763 Å), монотермита $0,2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (3,2629 Å; 2,2905 Å; 1,3772 Å), иллита $\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3,2086 Å; 2,4658 Å; 2,1350 Å), гидроксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,2470 Å; 1,8216 Å; 1,5434 Å), кварца (4,2829 Å; 3,3624 Å; 1,3845 Å).

На рентгенограмме глины Белинского месторождения (рис. 2.1, б) идентифицируются линии, относящиеся к иллиту $\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,5182 Å; 3,2028 Å; 2,4635 Å), монотермиту $0,2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (3,2294 Å; 2,2875 Å; 1,3778 Å), гидроксиду железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,2441 Å; 1,8223 Å; 1,5442 Å), кварцу (4,2800 Å; 3,3572 Å; 1,3846 Å; 1,2574 Å).

Рентгенофазовый анализ глины Камешкирского месторождения (рис. 2.1, в) подтвердил преобладание в данной глине монтмориллонитовой составляющей. Линии при $d=9,7806$ Å; 4,2265 Å; 3,2255 Å; 3,0616 Å принадлежат минералам монтмориллонитовой группы $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot p(\text{Al},\text{Fe}^{+3})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Кроме монтмориллонита в данной глине также содержатся гидроксиды железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,9266 Å; 4,0894 Å; 1,8127 Å) и кварц (3,3270 Å; 2,2720 Å; 1,9897 Å).

Анализ рентгенограммы глины Лягушовского месторождения (рис. 2.1, г) свидетельствует о наличии в составе исследуемой глины следующих соединений: минералы группы монтмориллонита $m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot p(\text{Al},\text{Fe}^{+3})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (3,9673 Å; 2,4971 Å; 1,6239 Å), пирофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10,0348 Å; 9,1223 Å; 3,0380 Å; 1,2574 Å), гидроксиды железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,9933 Å; 2,4568 Å; 1,6051 Å), кальцит (2,9760 Å; 2,0970 Å; 1,9128 Å; 1,8780 Å), кварц (4,2849 Å; 4,2617 Å; 3,3472 Å; 2,2836 Å; 1,9922 Å).

При разработке органоминеральной добавки в качестве органического компонента применялись добавки ОП-4, ОП-7, ОП-10 и сульфанола. Добавка ОП-4 представляет собой подвижную маслообразную жидкость коричневого цвета со слабым запахом, обладает слабощелочной реакцией (табл. 2.7). Является продуктом взаимодействия алкифенолов с окисью этилена. Хорошо растворяется в маслах, этиловом спирте и бензоле. Температура пастообразования 5-100 °С.

Относится к классу неионогенных ПАВ, в мягкой воде образует устойчивую эмульсию.

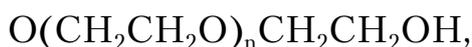
Т а б л и ц а 2.7

Основные свойства добавки ОП-4

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели
1	Внешний вид водного раствора концентрации 10 г/л	Прозрачная или слегка мутная жидкость
4	Водородный показатель водной эмульсии вещества ОП-4 массовой доли 10 %, не более	11,5
5	Устойчивость смеси вещества ОП-4 с олеиновой кислотой в массовом соотношении 1:1	Устойчива в течение часа. Допускается наличие слабой мути
6	Устойчивость водной эмульсии вещества ОП-4 массовой доли 2 %	Устойчива в течение 1 часа

Добавки ОП-7 и ОП-10 находятся в виде прозрачной жидкости желтого цвета. Эти вещества являются продуктами обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена, обладающие слабощелочной или слабокислой реакцией. Хорошо растворяются в воде. Относятся к классу неионогенных ПАВ.

Структурная формула добавок ОП-4, ОП-7 и ОП-10



где n – количество молей окиси этилена;

$n = 3-4$ (для ОП-4);

$n = 7-9$ (для ОП-7);

$n = 10-12$ (для ОП-10).

Основные свойства добавок ОП-7 и ОП-10 приведены в табл. 2.8.

Сульфанол – натриевая соль алкилбензолсульфо кислоты – порошкообразное вещество белого цвета. Технические характеристики сульфанола представлены в табл. 2.9.

Т а б л и ц а 2.8

Основные свойства добавок ОП-7 и ОП-10

№ п/п	Наименование показателя	ОП-7	ОП-10
1	Внешний вид водного раствора концентрации 10 г/л	Прозрачная или слегка мутная жидкость	Прозрачная жидкость
2	Массовая доля основного вещества, % не менее	88	80
3	Массовая доля воды, % не более	0,3	0,3
4	Водородный показатель рН водного раствора концентрации 10 г/л	6-8	6-8
5	Температурные пределы посветления водного раствора, °С		
	вещества ОП-7 концентрации 20 г/л	55-65	-
	вещества ОП-10 концентрации 10 г/л	-	80-90
6	Поверхностное натяжение водного раствора концентрации 5 г/л, нм, не более	0,035	0,037

Т а б л и ц а 2.9

Основные показатели сульфанола порошкообразного

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели
1	Массовая доля алкилбензолсульфатов натрия, %, не менее	80
2	Массовая доля несulfированных углеводов в пересчете на активное вещество, %, не более	6
3	Массовая доля сульфатов натрия в пересчете на активное вещество, %, не более	17
4	Массовая доля влаги, %, не более	3
5	Массовая доля железа, %, не более	0,03
6	Водородный показатель рН 1%-го водного раствора (по поверхностно-активному веществу)	7,0-9,0
7	Насыпная плотность, кг/м ³	110-170

Количество адсорбированного вещества определялось по изменению поверхностного натяжения водного раствора пластификатора $\sigma_{p-ра}$ вследствие снижения концентрации адсорбтива при добавлении в раствор глины. Определение поверхностного натяжения проводилось методом счета капель (сталагмометрический метод). Из специального капилляра-сталагмометра выдавливаются одинаковые объемы воды исследуемой жидкости или раствора. Число капель, образующихся из одного и того же объема жидкости, пропорционально плотности этой жидкости и обратно пропорционально поверхностному натяжению. Подсчет капель производился пять раз, и вычислялось среднее арифметическое.

Величина поверхностного натяжения исследуемой жидкости вычисляется по формуле

$$\sigma_{p-ра} = \sigma_{в} \frac{n_{в}}{n}, \quad (2.4)$$

где $\sigma_{в}$ – поверхностное натяжение воды, Дж/м³;

$n_{в}$ – количество капель воды в 1 мл;

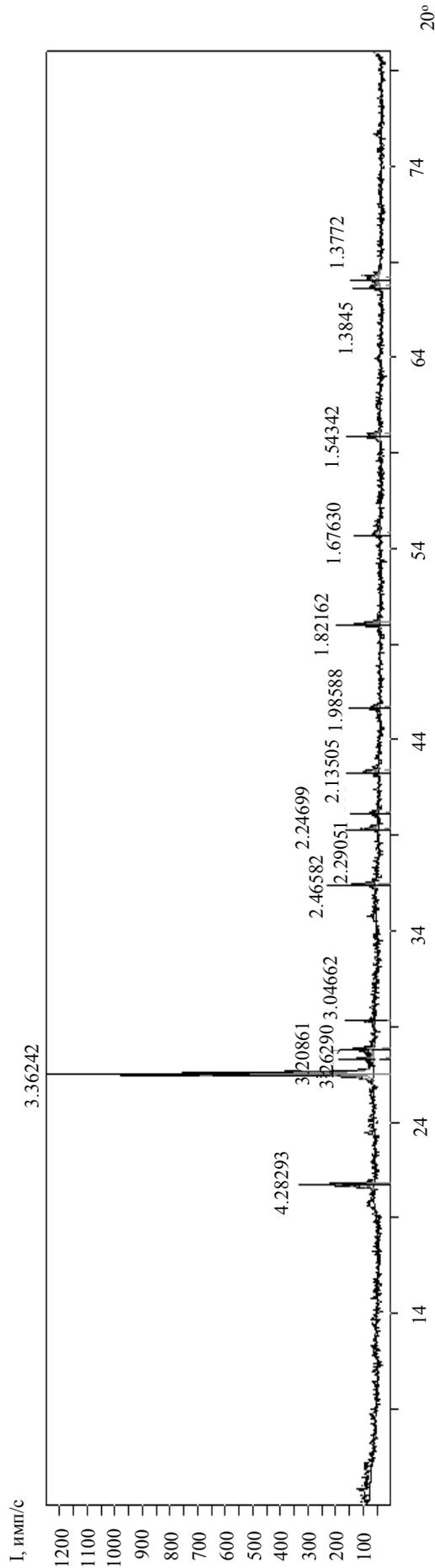
n – количество капель раствора в 1 мл.

В качестве эталонной жидкости использовалась дистиллированная вода с плотностью $\rho_m^{20^{\circ}C} = 0,9982$ г/см³ и поверхностным натяжением $\sigma^{20^{\circ}C} = 72,75$ мДж/м².

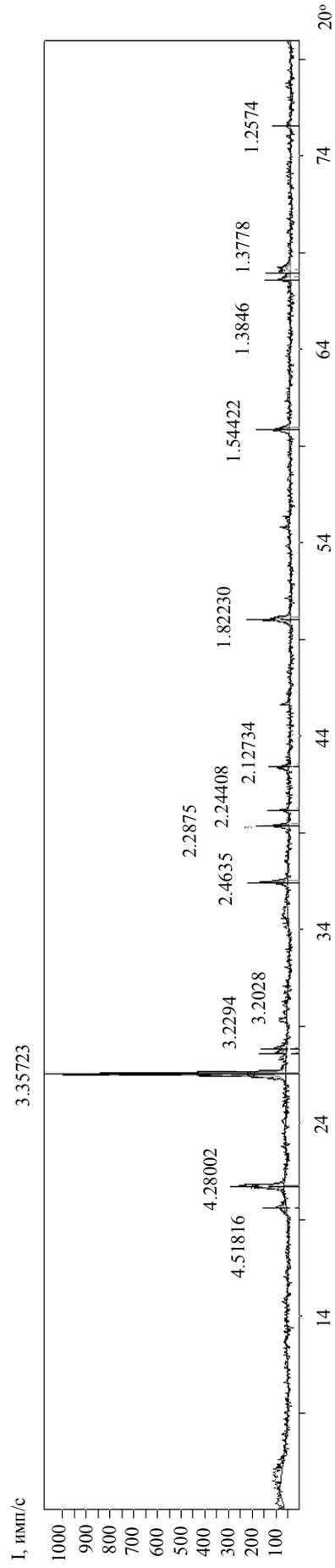
По изменению поверхностного натяжения устанавливалась оптимальная концентрация пластификатора, при котором $\sigma_{p-ра} = \text{const}$.

Результаты экспериментальных данных показали, что снижение поверхностного натяжения раствора наблюдается лишь до определенной концентрации добавки (рис. 2.2, 2.3). Так, значение поверхностного натяжения остается постоянным при превышении концентрации добавок сульфанола более 0,2 %, ОП-10 и ОП-7 – более 0,5 %, ОП-4 – более 2 %, и составляет соответственно $\sigma = 24,2$ Дж/м², $\sigma = 28,8$ Дж/м², $\sigma = 29,1$ Дж/м² и $\sigma = 27,0$ Дж/м².

a)



b)



В)

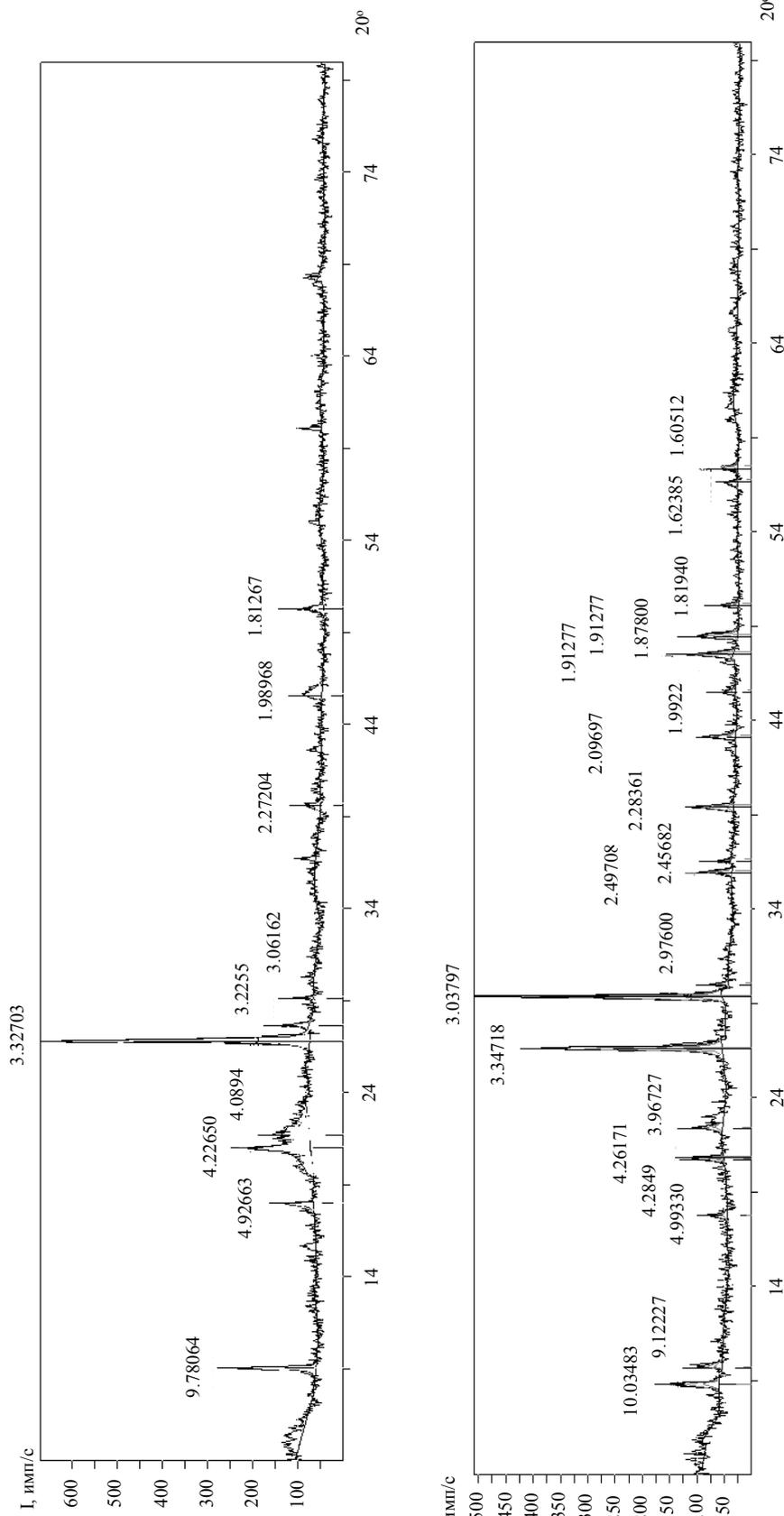


Рис. 2.1. Рентгенограммы глин месторождений:
а) Воробьевское; б) Белинское; в) Камешкирское; г) Лягушовское

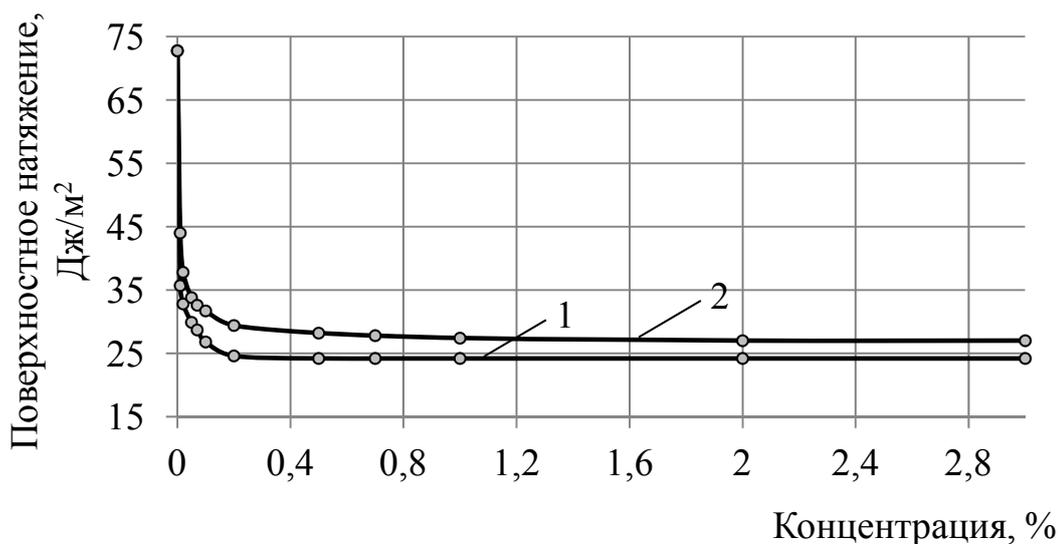


Рис. 2.2. Зависимость поверхностного натяжения водного раствора пластификатора в зависимости от его концентрации:
1 – сульфанола; 2 – ОП-4

Для определения величины адсорбции органического компонента на поверхности глины в раствор добавки вводилась глина. Затем раствор перемешивался и отстаивался до установления адсорбционного равновесия [16, 71].

Для проверки адсорбционных свойств добавок сульфанола, ОП-4, ОП-7 и ОП-10 на различные концентрации данных добавок были введены глины Воробьевского, Белинского, Камешкирского и Лягушовского месторождений (рис. 2.4, 2.5).

Установлено, что адсорбция добавки ОП-4 на воробьевской глине из раствора 0,1 и 0,2 %-й концентрации наступает через 10 часов, а 0,5 и 0,7 %-й концентрации – через 48 часов. Время, необходимое для полной адсорбции сульфанола из раствора 0,02 и 0,05 %-й концентрации составляет 10 часов, в то время, как из 0,07 и 0,1 %-й концентрации – 22 часа.

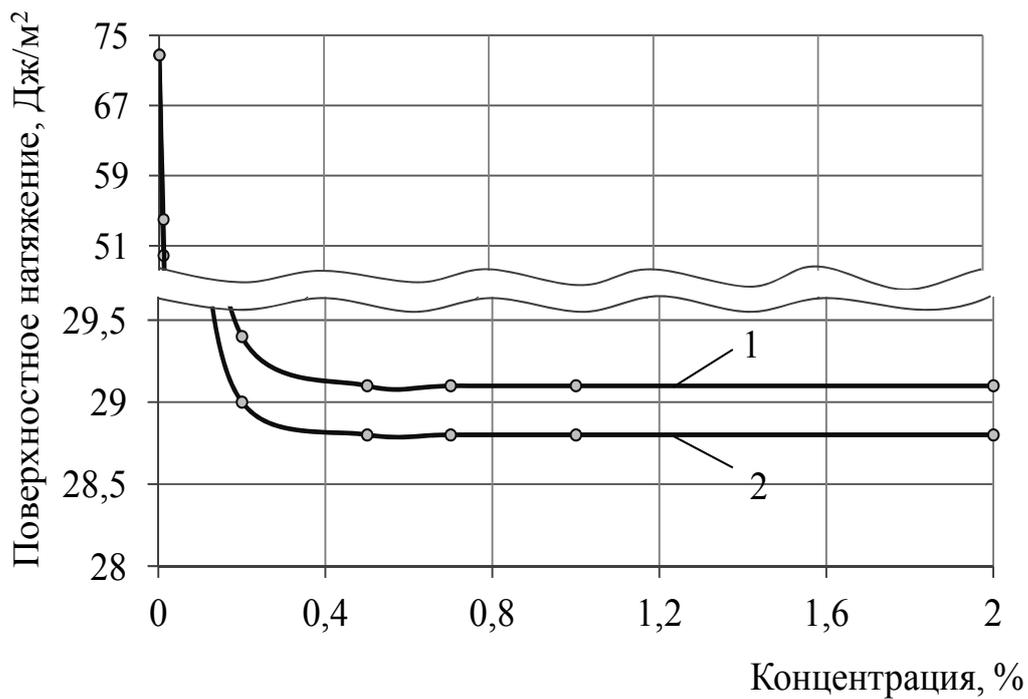
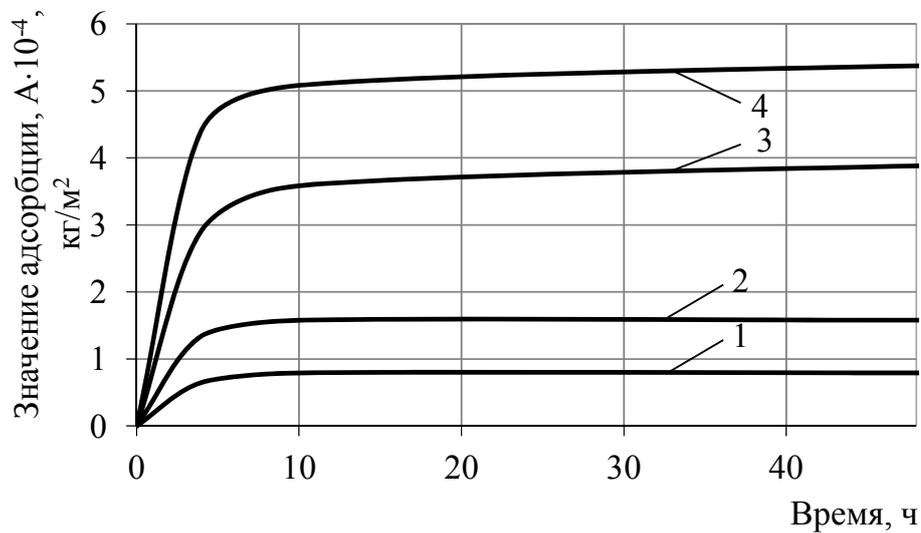
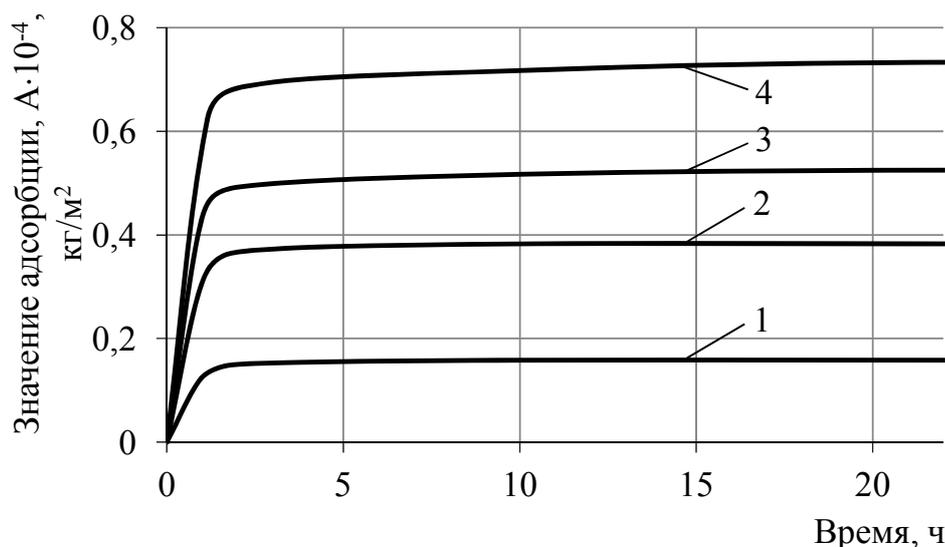


Рис. 2.3. Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации добавок: 1 – ОП-7; 2 – ОП-10



а) концентрация ПАВ: 1 – 0,1 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %; 4 – 0,7 %;



б) концентрация ПАВ: 1 – 0,02 %; 2 – 0,05 %; 3 – 0,07 %; 4 – 0,1 %;

Рис. 2.4. Кинетика адсорбции ПАВ на воробьевской глине:
а) ОП-4; б) сульфанола

Полученные данные свидетельствуют, что с увеличением концентрации добавок наблюдается повышение адсорбции (рис. 2.4). Так, значение адсорбции добавки сульфанола составляет $A = 0,733 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при концентрации раствора 0,1 %, а при концентрации раствора 0,02 % – $A = 0,158 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Значение адсорбции добавки ОП-4 составляет $A = 5,375 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при концентрации раствора ПАВ 0,7 %.

Аналогичная ситуация наблюдалась при исследовании адсорбции на глинах добавок ОП-7 и ОП-10 (рис. 2.5-2.8). Установлено, что полная адсорбция ОП-7 и ОП-10 на исследуемых глинах наступает через 10 часов при 0,02 %-ной концентрации растворов и через 48 часов – при 0,2 и 0,5 %-ной концентрации.

Результаты экспериментальных данных (рис. 2.5-2.8) свидетельствуют, что добавка ОП-10 по сравнению с добавкой ОП-7 обладает большей адсорбционной способностью. Так, значения адсорбции при концентрации растворов ОП-7 и ОП-10, равной 0,5 %, составили для воробьевской глины соответственно $A = 2,183 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,308 \cdot 10^{-4}$ кг/м², для белинской глины – $A = 2,258 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,517 \cdot 10^{-4}$ кг/м², для камешкирской глины – $A = 2,442 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,992 \cdot 10^{-4}$ кг/м², для лягушовской глины – $A = 2,375 \cdot 10^{-4}$ кг/м² и $A = 2,817 \cdot 10^{-4}$ кг/м².

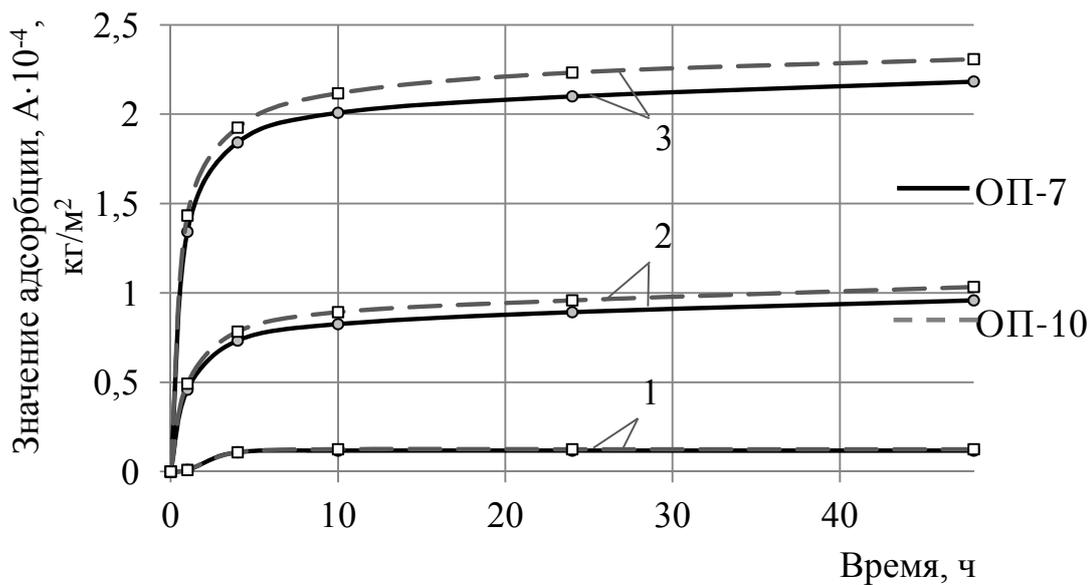


Рис. 2.5. Кинетика адсорбции на воробьевской глине ПАВ концентрации:
1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

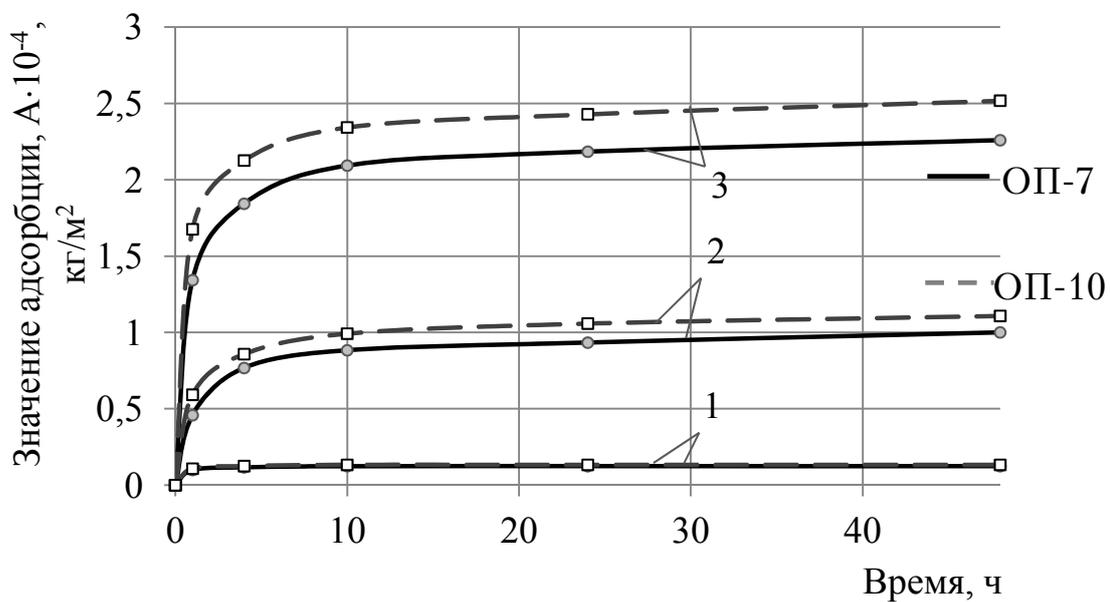


Рис. 2.6. Кинетика адсорбции на белинской глине ПАВ концентрации:
1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

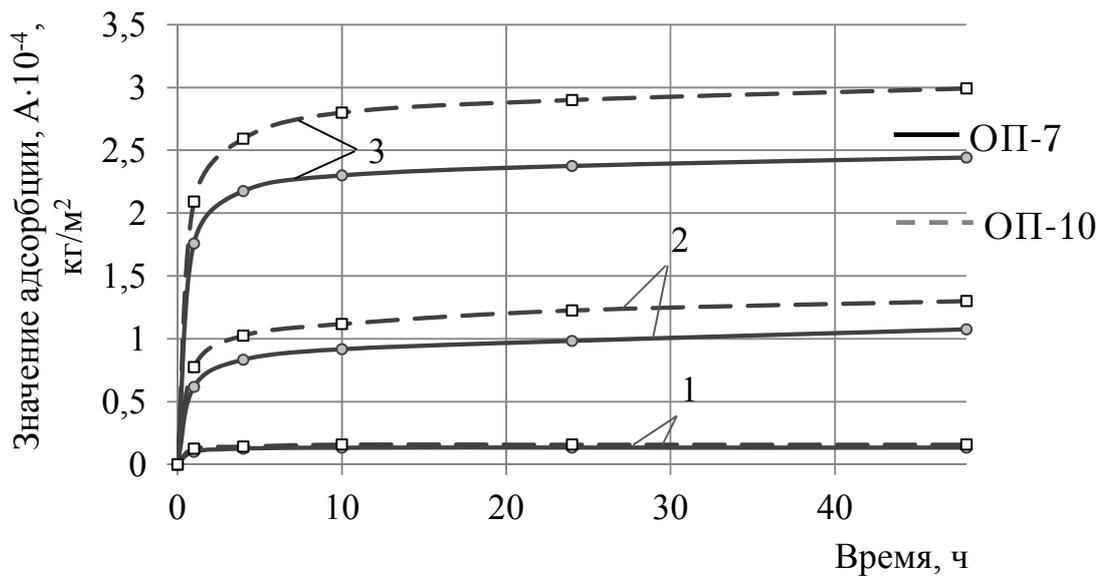


Рис. 2.7. Кинетика адсорбции на камешкирской глине ПАВ концентрации:
1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

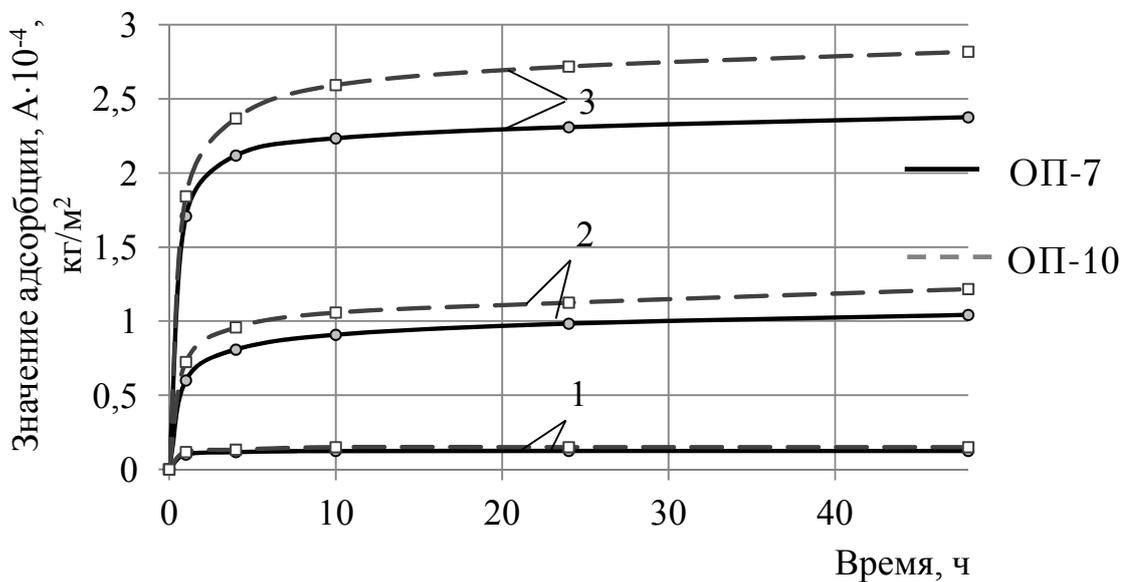
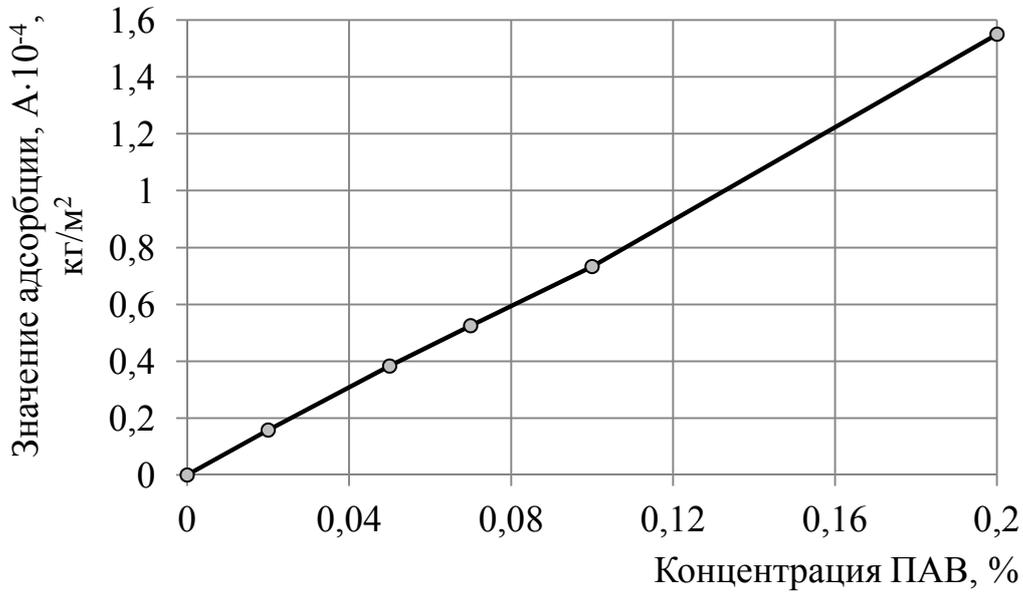


Рис. 2.8. Кинетика адсорбции на лягушовской глине ПАВ концентрации:
1 – 0,02 %; 2 – 0,2 %; 3 – 0,5 %

Характер изотерм адсорбции ПАВ на глинах обусловлен высокой прочностью связи ионов катиона с поверхностью глин (рис. 3.9, 3.10). Для вытеснения их с поверхности необходима повышенная концентрация в растворе ионов ПАВ.

а)



б)

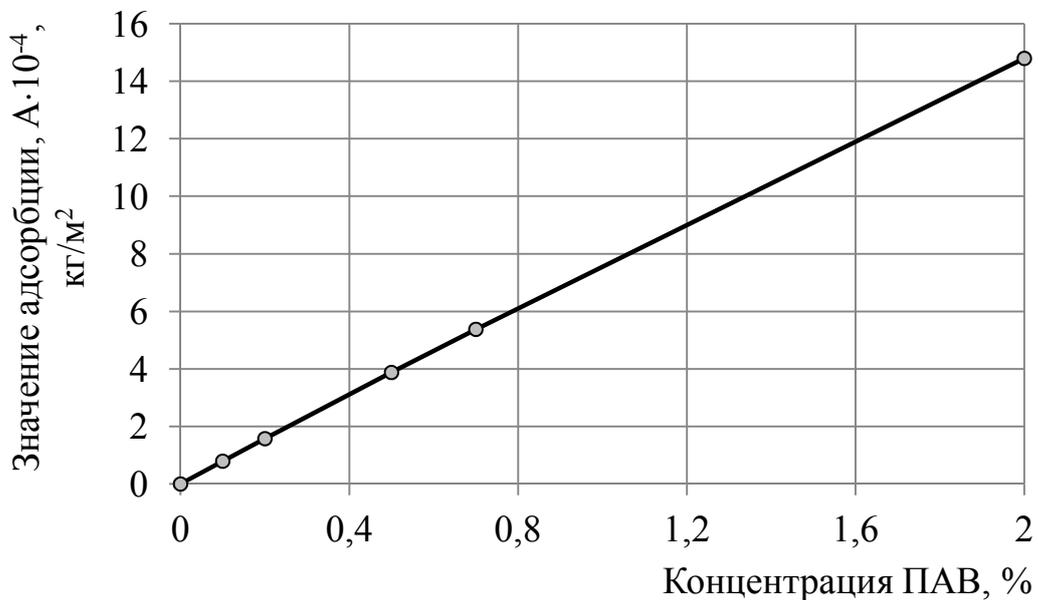


Рис. 2.9. Кинетика адсорбции ПАВ на воробьевской глине в зависимости от его концентрации: а) сульфанола; б) ОП-4

Изображенные на рис. 2.5-2.11 изотермы адсорбции ПАВ свидетельствуют, что замещение ионов на органические катионы происходит при высоких концентрациях добавок ПАВ в растворе.

Для описания статического обмена было использовано уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$a = \frac{a_{\infty} b C_p}{1 + b C_p}, \quad (2.5)$$

где a – величина адсорбции ионов, кг/м²;

a_{∞} – максимальная адсорбция, соответствующая полному покрытию поверхности минерала, кг/м²;

b – константа, характеризующая адсорбируемость ПАВ, $\frac{1}{\%}$;

C_p – равновесная концентрация в растворе, %.

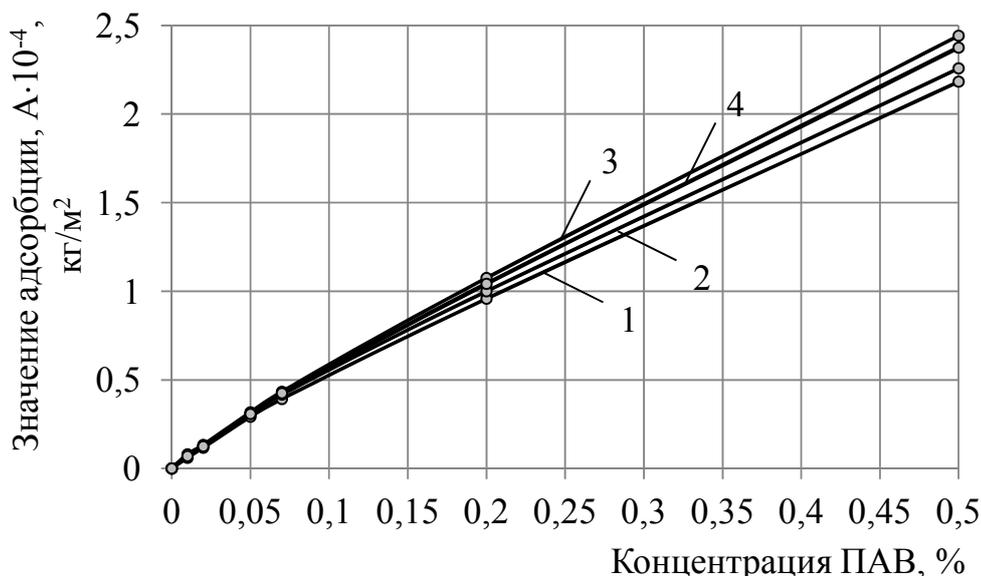


Рис. 2.10. Кинетика адсорбции ОП-7 на глинах месторождения: 1 – Воробьевское; 2 – Белинское; 3 – Камешкирское; 4 – Лягушовское

Из полученных прямых (рис. 2.9-2.11) графическим способом находили константу b уравнения Ленгмюра [93]:

Для этого строили графики в координатах $C_p / a - C_p$. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.10.

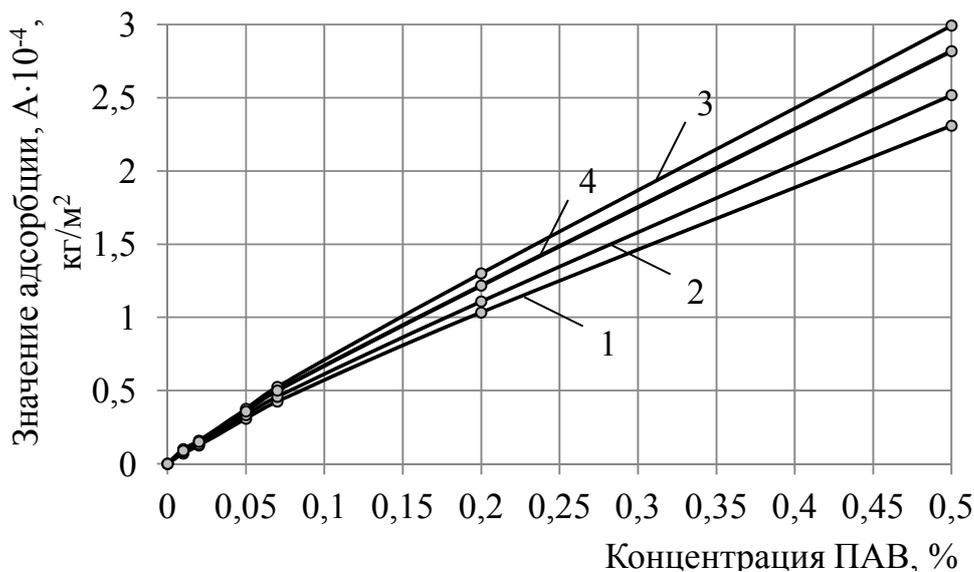


Рис. 2.11. Кинетика адсорбции ОП-10 на глинах месторождения: 1 – Воробьевское; 2 – Белинское; 3 – Камешкирское; 4 – Лягушовское

Т а б л и ц а 2.10

Константы уравнения Ленгмюра, характеризующие адсорбцию ПАВ на смешанослойных глинах

Месторождение глины	Значение адсорбции при максимальной концентрации ПАВ, $a_{\infty} \cdot 10^{-4}$, кг/м ²		Значение константы адсорбционного равновесия, b , 1/%	
	ОП-7	ОП-10	ОП-7	ОП-10
Воробьевское	2,183	2,308	0,3713	0,4266
Белинское	2,258	2,517	0,4080	0,4923
Лягушовское	2,375	2,817	0,4352	0,6146
Камешкирское	2,442	2,992	0,4603	0,6941

Значение адсорбции максимальной концентрации a_{∞} сульфанола на воробьевской глине составляет $a_{\infty} = 1,358 \cdot 10^{-4}$ кг/м², ОП-4 – $a_{\infty} = 14,792 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Результаты расчетов адсорбируемости на воробьевской глине показывают, что значение константы b для сульфанола составляет $b = 0,7909$ 1/%, для ОП-4 – $b = 0,8263$ 1/%.

Полученные значения констант адсорбируемости b свидетельствуют, что наиболее склонной к адсорбции являются добавки ОП-4 и сульфанола по сравнению с остальными добавками. Вычисленные из

уравнения (3.1) значения константы b характеризуют только среднюю величину адсорбируемости применяемых ПАВ на поверхности алюмосиликата, так как поверхность глины является энергетически неоднородной.

Для оценки диспергирующей способности в воде полученных органоминеральных добавок по сравнению с обычной глиной был проведен сравнительный седиментационный анализ. Седиментационный анализ глин проводился в соответствии с методикой, описанной в [117], которая заключалась в определении объема осветленного слоя раствора. Приготовленная проба массой 2 г всыпалась в цилиндр объемом 100 см³ с дистиллированной водой и тщательно перемешивался. После 24 часов отстаивания фиксировался объем осветленного слоя.

Исследовалось влияние модифицированной и контрольной глины на оседание частиц в водном растворе (рис. 2.12).

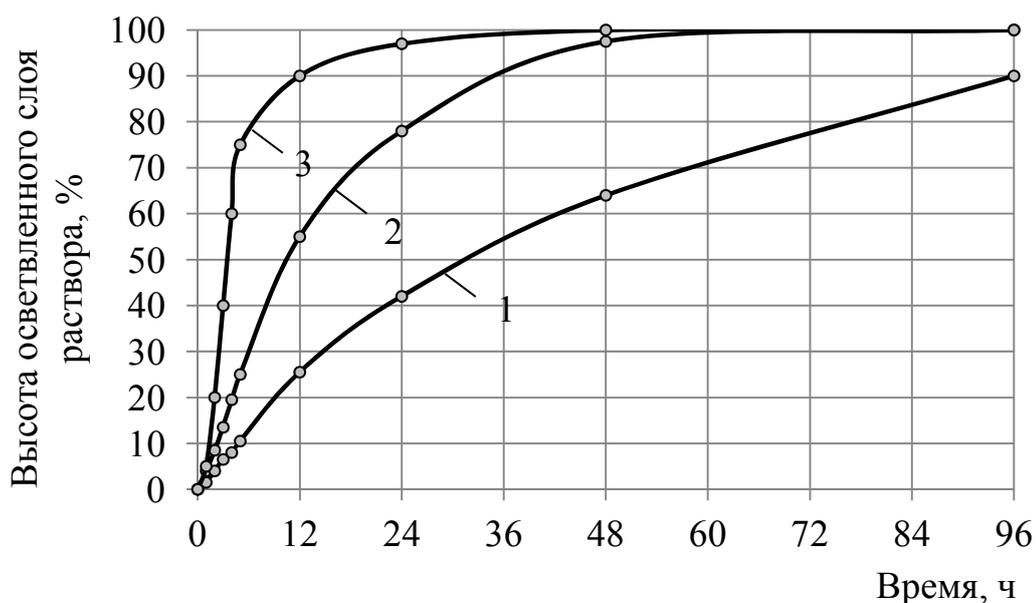


Рис. 2.12. Кривая осаждения частиц:
1 – контрольной глины; 2 – органоглины, модифицированной сульфаноламином;
3 – органоглины, модифицированной ОП-4

Результаты исследований (рис. 2.12) показали, что оседание частиц глины, модифицированной сульфаноламином, проходит медленнее, чем оседание контрольной глины, то есть, частицы органоминеральной добавки, модифицированной сульфаноламином, в водном растворе становятся более дисперсными [137].

Глина, модифицированная добавкой ОП-4, оседает быстрее необработанной глины. Очевидно, это связано с маслообразной консистенцией самой добавки, которая придает органоглине на основе ОП-4 маслянистую текстуру. Органоглина на основе ОП-4 не расщелушивается в водных растворах и не становится более дисперсной по сравнению с контрольной глиной. Полученные результаты свидетельствуют о невозможности использования добавки ОП-4 в качестве сырья при получении органоглины для сухих строительных смесей.

Дополнительно были проведены сравнительные исследования гранулометрических составов глин Камешкирского и, для сравнения, Воробьевского месторождений, обработанных добавкой ОП-10 и в естественном состоянии. Исследование гранулометрического состава проводилось пипеточным методом. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.13.

Установлено, что модифицированная глина хорошо диспергируется в воде: увеличивается содержание мелких фракций и уменьшается содержание крупных фракций [69, 95]. Так, содержание частиц размером менее 0,001 мм в органоглине на основе Камешкирского месторождения составляет 46 %, фракций 0,01-0,005 мм – 16 %, а в контрольном составе соответственно 27 и 36 %.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае с воробьевской глиной. Содержание частиц размером 0,001-0,005 мм в органоглине составляет 23,5 %, фракций 0,01-0,063 мм 32 %, а в контрольном составе соответственно 3 % и 43,5 %. При этом модификация глин органической добавкой способствовала увеличению содержания частиц размером менее 0,001 мм в органоглине на основе Камешкирского месторождения на 68 %, на основе Воробьевского месторождения – на 33 %.

Установлено, что адсорбция органической добавки сульфанола способствует гидрофилизации поверхности глины [92, 94, 114]. В качестве критерия гидрофильности глины применялся показатель теплоты смачивания и количество связываемой воды в системе. Относительное количество связываемой воды (А, %) рассчитывалось по формуле

$$A = \frac{Q_{см} \rho h}{q} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

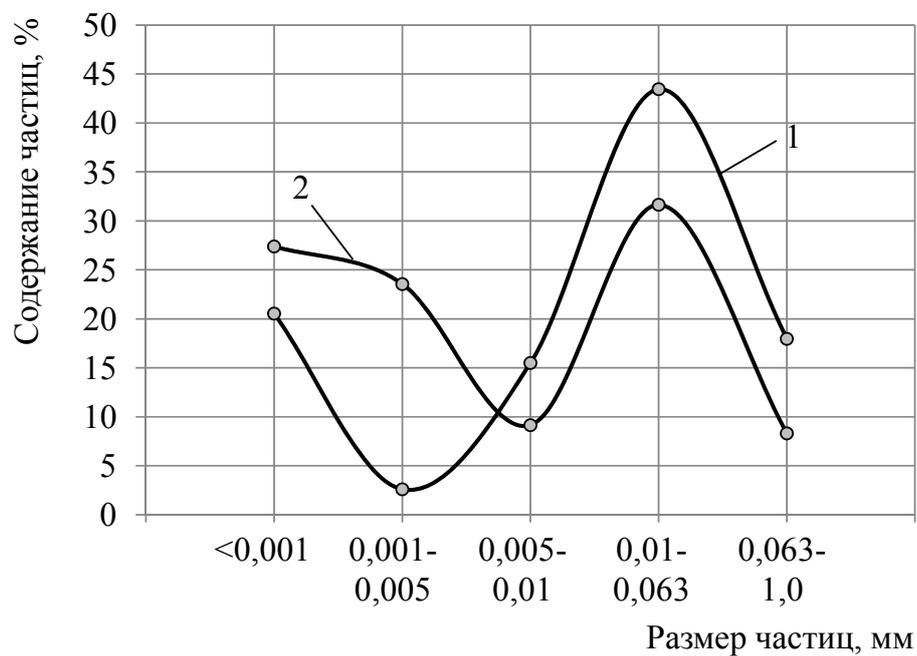
где $Q_{см}$ – теплота смачивания 1 г минерального порошка, Дж/г;

ρ – плотность связанной воды, г/м³;

h – толщина монослоя связанной воды, м;

q – полная поверхностная энергия системы вода-пар, Дж/м².

а)



б)

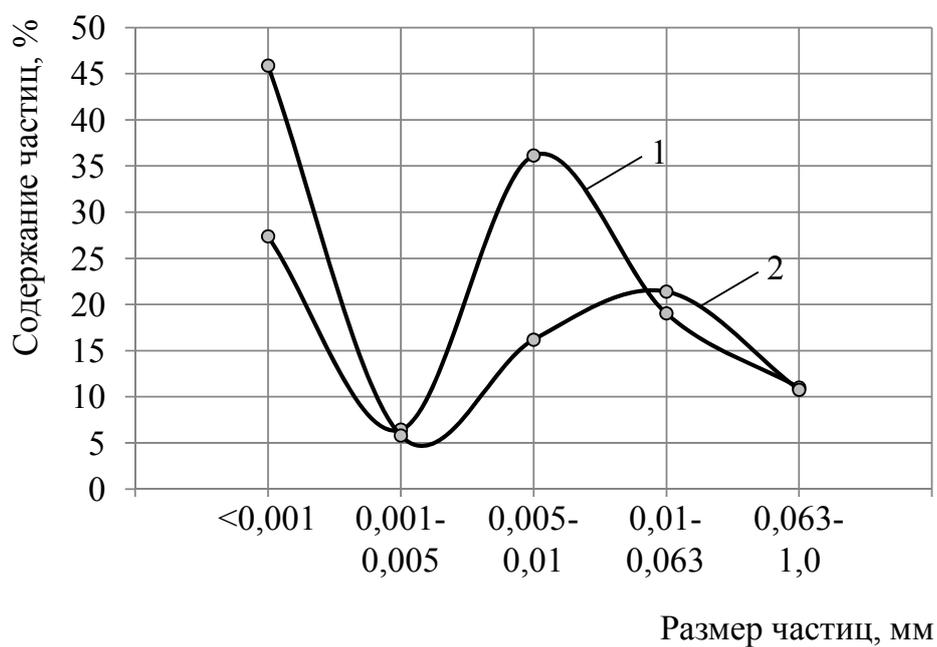


Рис. 2.13. Гранулометрические составы глины месторождения:
а) Воробьевское; б) Камешкирское:
1 – немодифицированная глина;
2 – глина, модифицированная органической добавкой

В табл. 2.11 приведены значения количества связанной воды на примере адсорбции добавки сульфанола из 0,1 %-ного раствора. Величину эффективной удельной поверхности твердой фазы ($S_{уд.э}$) рассчитывали по формуле

$$S_{уд.э} = \frac{Q_{см}}{q}. \quad (2.7)$$

Т а б л и ц а 2.11

Показатели гидрофильности глины

Вид глины	Теплота смачивания, кДж/кг	Количество связанной воды, %	Эффективная удельная поверхность, $S \cdot 10^3$, м ² /кг
Воробьевская, удельная поверхность $S_{уд} = 1264$ м ² /кг	70,00	18,49	603,4
Воробьевская, модифицированная сульфанолом, удельная поверхность $S_{уд} = 1278$ м ² /кг	96,67	25,55	833,6

Установлено, что удельная теплота смачивания поверхности модифицированной глины $Q_{см}$ оставляет $Q_{см} = 96,67$ кДж/кг, а необработанной глины – $Q_{см} = 70,00$ кДж/кг. Наблюдается увеличение количества связанной воды и эффективной удельной поверхности.

Результаты исследования адсорбирующей способности глин (рис. 2.10) свидетельствуют, что камешкирская глина по сравнению с белинской, воробьевской и лягушовской глинами обладает более высокими адсорбирующими свойствами. Вероятно, это связано с минеральными составами глин, хотя все они и относятся к смешанослойным глинам, все же в камешкирской глине преобладание имеет монтмориллонитовая составляющая.

Исходя из результатов проведенных исследований, рекомендуется при получении органоминеральной добавки использовать неионогенные добавки ОП-7 и ОП-10 и анионную добавку сульфанола. При этом, в зависимости от выбранного ПАВ, на получение 1 кг органоминеральной добавки потребуется 38 г добавки ОП-7, либо 45 г ОП-10 или 46 г сульфанола.

В данной работе при последующей разработке состава сухой строительной смеси предлагается в качестве органоминеральной добавки использовать камешкирскую глину после модификации его добавкой ОП-10.

2.2. Разработка минеральной добавки для сухих строительных смесей

Штукатурные покрытия на основе известковых составов отличаются низкими показателями прочности при сжатии, для повышения которых в рецептуру ССС вводятся активные минеральные добавки.

Анализ литературных данных свидетельствует, что [19] одним из способов получения активных минеральных добавок является обжиг каолиновых глин при температуре 600–800 °С. При обжиге происходит возрастание реакционной способности глины за счет увеличения количества активных центров на поверхности ее частиц. Известно, что поверхность дисперсных материалов отличается от объема повышенным энергетическим потенциалом, наличием избыточной поверхностной энергии, и многие процессы протекают самопроизвольно именно на ее активных центрах [85, 97]. Поэтому активные центры поверхности минеральных добавок в первую очередь будут обуславливать их реакционную способность и влияние на процессы взаимодействия в системе “вяжущее-минеральная добавка”.

В основу современных теорий кислот и оснований положены представления Бренстеда и Льюиса. По протонной теории кислот и оснований Бренстеда и электронной теории кислот и оснований Льюиса твердой кислотой может быть названо тело, обладающее способностью отдавать протон или принимать электронную пару, а твердым основанием – тело, являющееся акцептором протонов и донором электронов [89]. Известно [85], что поверхность глины представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа [110].

Большинство процессов, протекающих на поверхности частиц глины, носят локальный характер и во многом определяются энергетическими параметрами конкретных активных центров [90]. В связи с этим особую важность приобретает исследование спектра распределения центров адсорбции по кислотно-основному типу, а также характера его изменения в процессе обжига глины при различных температурах [91].

Основанием применения добавки метакаолинита является то, что он является одним из наиболее реакционных добавок к извести. Метакаолинит, помимо повышения прочностных характеристик известковых отделочных покрытий, также существенно улучшает реологические характеристики штукатурных растворов [15]. Недостатками данного метода получения активной минеральной добавки из глин являются существенные энергозатраты на обжиг.

Глины Поволжья, в том числе Пензенского региона, по своему минералогическому составу в основном являются смешанными. В связи с этим разработка технологии получения активной минеральной добавки на основе смешаннослойных глин [58] для известковых ССС представляет практический и теоретический интерес.

Предлагается получение активных минеральных добавок из смешаннослойных глин путем их обжига при низких температурах. По данным [121] при обжиге глины в интервале температур 450-650 °С образуется одноводный каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (гидроксоалюминиевая соль метакремниевой кислоты), который является более реакционноактивным по отношению к извести, чем метакаолинит.

При разработке минеральной добавки использовались глины Воробьевского, Камешкирского, Белинского, а также Иссинского месторождений Пензенской области.

В данной работе для выявления распределения и концентрации кислотно-основных центров на поверхности частиц глины, использовался индикаторный метод адсорбции индикаторов с различными значениями pK_a .

В основе методики лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды. Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда, так и на центрах Льюиса, на которых по координационному механизму адсорбированы молекулы воды в соответствии с его значением pK_a^x .

Количественное определение центров адсорбции ($q_{pK_a^x}$, мг-экв/г или мг-экв/м²) данной кислотной силы проводилось фотометрическим методом. Растворы фотометрировались в кюветах относительно растворителя на фотоэлектроколориметре КФК-3КМ при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}). Изменение оптической плотности в результате процесса адсорбции индикатора (ΔD) на поверхности образца вычислялось по формуле

$$\Delta D = \left\| (D_0 - D_1) \right\| \pm \left\| (D_0 - D_2) \right\|. \quad (2.8)$$

Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывалось по формуле

$$q_{pKa^x} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \cdot \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right| \right), \quad (2.9)$$

где C_{ind} – концентрация раствора индикатора, мг-моль/мл;
 V_{ind} – объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл;
 D_0 – оптическая плотность индикатора до сорбции;
 D_1 – оптическая плотность индикатора после сорбции;
 D_2 – оптическая плотность “холостого” раствора.

Знак “–” соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 < D_0$ или D_1 и $D_2 > D_0$. Знак “+” соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

Данная методика позволяет проводить количественное определение суммарной кислотности по Льюису и Бренстеду с дифференциацией реакционных центров по типу и силе в зависимости от pKa^x применяемого индикатора.

Для фотометрирования готовились 3 серии растворов.

Серия 1 (рабочий раствор). В центрифужные пробирки емкостью 10 мл заливались нужные объемы индикаторов с определенным значением pKa^x , разбавлялись до метки водой, перемешались и через 30 минут высыпались навески ($a \approx 0,04$ г) глины. После установления адсорбционного равновесия измерялось при длине волны (λ_{max}), соответствующей каждому индикатору, значение оптической плотности – D_1 . Перед измерением пробирки с материалом центрифугировались в течение 3-5 минут. В этом опыте учитывается взаимодействие материала с растворителем и процесс адсорбции.

Серия 2 (“холостой опыт”). Навески образца ($a_2 \approx a_1$) помещались в сухие центрифужные пробирки емкостью и заливались 6 мл воды. Через 1 час раствор декантировался в другую пробирку с предварительным центрифугированием, как описано выше. К раствору добавлялись нужные объемы индикаторов, доводилась до метки вода, суспензия перемешивалась, выдерживались 30 минут и измерялось значение оптической плотности (D_2), учитывающее $\pm \Delta D_2$ за счет изменения pH среды и растворения образца. В этом опыте исключался процесс сорбции индикатора.

Серия 3 (раствор индикатора). В пробирки емкостью 10 мл заливались нужные объемы индикаторов, разбавлялись до метки водой, перемешивались и через 30 минут измерялось значение оптической плотности (D_0).

На основании полученных данных строилась кривую распределения кислотно-основных центров на поверхности диатомита в координатах $q_{pKa^x} = f(pKa^x)$.

При проведении испытаний применялись следующие индикаторы: бриллиантовый зеленый (pKa=+1,5), фуксин (pKa=+2,1), метиловый оранжевый (pKa=+3,46), бромфеноловый синий (pKa=+4,1), бромкрезоловый пурпурный (pKa=+6,4), бромтимоловый синий (pKa=+7,3), тимоловый синий (pKa=+8,8), нильский голубой (pKa=+10,5) и этиленгликоль (pKa=+14,2).

Определение емкости катионного поглощения производилось адсорбционным методом, основанным на адсорбции органического красителя (метиленового голубого) поверхностью кристалликов глинистого минерала.

Исследование проводилось в следующей последовательности.

1. Готовился 0,3 %-ный раствор метиленового голубого и выдерживался в темной посуде и темном месте в течение 3 сут.

2. 10 г глины высушивалось при температуре 105-110 °С и измельчалось до полного прохождения через сито с 2500 отв/см².

3. В три мерные колбы вместимостью 100 см³ помещалось по 0,3 г подготовленной глины.

4. При помощи пипетки в колбы заливалось по 50 см³ 0,3 %-ного водного раствора органического красителя.

5. Содержимое колб встряхивалось в течение 20 мин и быстро отфильтровывалось через фильтр «Синяя лента». Так как часть концентрации метиленового голубого теряется на фильтре, первые капли профильтрованного раствора отбрасывались.

6. Измерение концентрации раствора метиленового голубого после обработки им пробой глины производилось на спектрофотокориметре КФК-ЗКМ. Для облегчения работы на приборе рабочий раствор метиленового голубого и фильтраты предварительно разбавлялись, для чего пипеткой отбирался раствор 1 см³, помещался в мерную колбу вместимостью 100 см³ и к нему доливалась дистиллированная вода до метки.

7. Расчет емкости катионного поглощения материала производился по формуле:

$$E = abd \cdot 100 / (c \cdot 100e), \quad (2.10)$$

- где a – разность процентных содержаний метиленового голубого в растворе до и после обработки глиной;
- b – количество метиленового голубого, взятого для анализа, $b = 50$ мл;
- d – процентное содержание красителя, $d = 0,3$ %;
- c – навеска исследуемого вещества с учетом гигроскопической воды, $c = 0,3$ г;
- e – эквивалентная масса красителя метиленового голубого, $e = 319,9$.

Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда, так и на центрах Льюиса в соответствии с его значением pK_a . Количественное определение в результате дает суммарное содержание на поверхности исследуемого образца центров Льюиса и Бренстеда соответствующей силы.

Исследования производились в области бренстедовских кислотных (pK_a от 0 до 7) и основных (pK_a от 7 до 13) центров, и льюисовских кислотных ($pK_a > 13$) центров. Значению $pK_a = +7$ соответствуют центры нейтрального характера. Увеличение значений pK_a отвечает повышению донорных свойств атомов металлов, уменьшение - акцепторных. Возрастание акцепторной способности атома элемента способствует повышению кислотности поверхностного центра по Бренстеду ($pK_a < 7$).

На рис. 2.14-2.17 представлены кривые распределения центров адсорбции на поверхности глин в естественном состоянии и этих же глин после термической обработки при температурах $t = 400-600$ °С, построенные в координатах

$$q_{pK_a} = F(pK_a), \quad (2.11)$$

где q_{pK_a} – содержание активных центров, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора определенной кислотной силы – pK_a .

Воздействие температурного фактора привело к изменению энергетического состояния поверхности частиц исследуемых глин (рисунок 2.14-2.17). Сравнение распределения адсорбционных центров на поверхности материалов, имеющих практически одинаковый химический, минералогический и гранулометрический составы, свидетельствует о том, что число бренстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности термически обработанных глин превышает число таких же центров на поверхности необожженных глин.

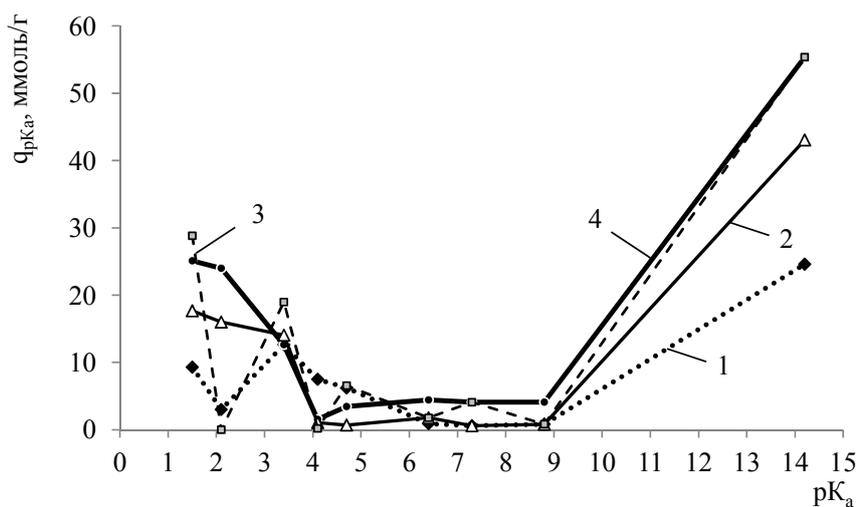


Рис. 2.14. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Воробьевского месторождения:
1 – без обжига; 2 – при 500°C; 3 – при 600°C; 4 – при 450 °C

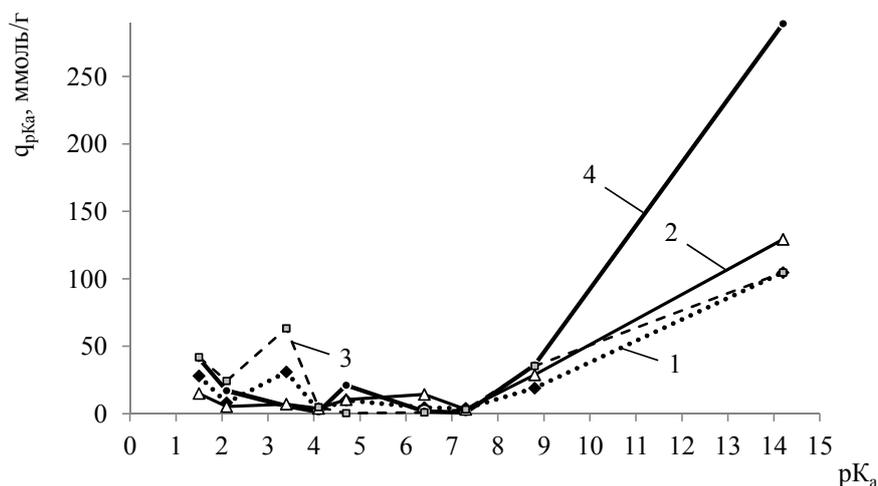


Рис. 2.15. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Камешкирского месторождения:
1 – без обжига; 2 – при 450°C; 3 – при 600°C; 4 – при 400°C

Из экспериментальных данных (рис. 2.14) следует, что в области кислотных брэнстедовских центров (pK_a от 0 до 7) количество активных центров на поверхности глины, обожженной при 450°C, составило 71,17 ммоль/г, в то время как на поверхности необожженной глины – 39,54 ммоль/г. В области основных брэнстедовских центров (pK_a от 7 до 13) количество активных центров на поверхности глины, обожженной при той же температуре, составило 8,19 ммоль/г, а на поверхности необожженной глины – 1,41 ммоль/г. Наблюдается увеличение количества активных центров при $pK_a > 13$ на поверхности обожженной

глины, составляющее 55,36 ммоль/г, в то время как на поверхности необожженной глины – 24,6 ммоль/г.

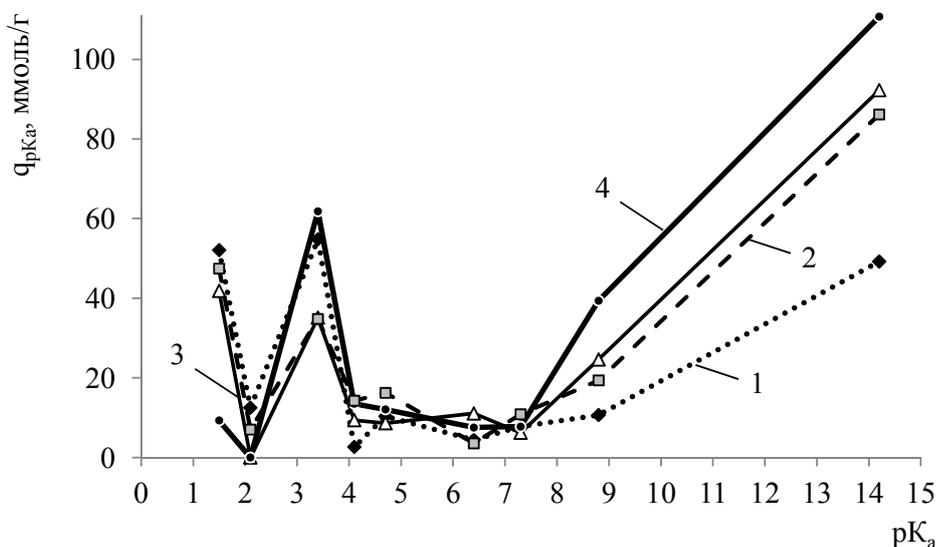


Рис. 2.16. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Белинского месторождения:
1 – без обжига; 2 – при 600°C; 3 – при 450°C; 4 – при 500°C

Аналогичная закономерность наблюдается при обжиге глин Камешкирского, Белинского и Иссинского месторождений (рис. 2.15-2.17).

В белинской глине (рис. 2.16) несмотря на то, что в области кислотных брэнстедовских центров количество активных центров на поверхности обожженной при 500 °С глины составило лишь 104,21 ммоль/г, в то время как на поверхности необожженной глины – 136,78 ммоль/г, суммарное количество общих активных центров глины после термической обработки все же превышает тот же показатель у глины без обработки (табл. 2.8).

В табл. 3.8 приведены данные по общему количеству активных центров для конкретной области кислотно-основных центров в зависимости от температуры обжига и месторождения глины.

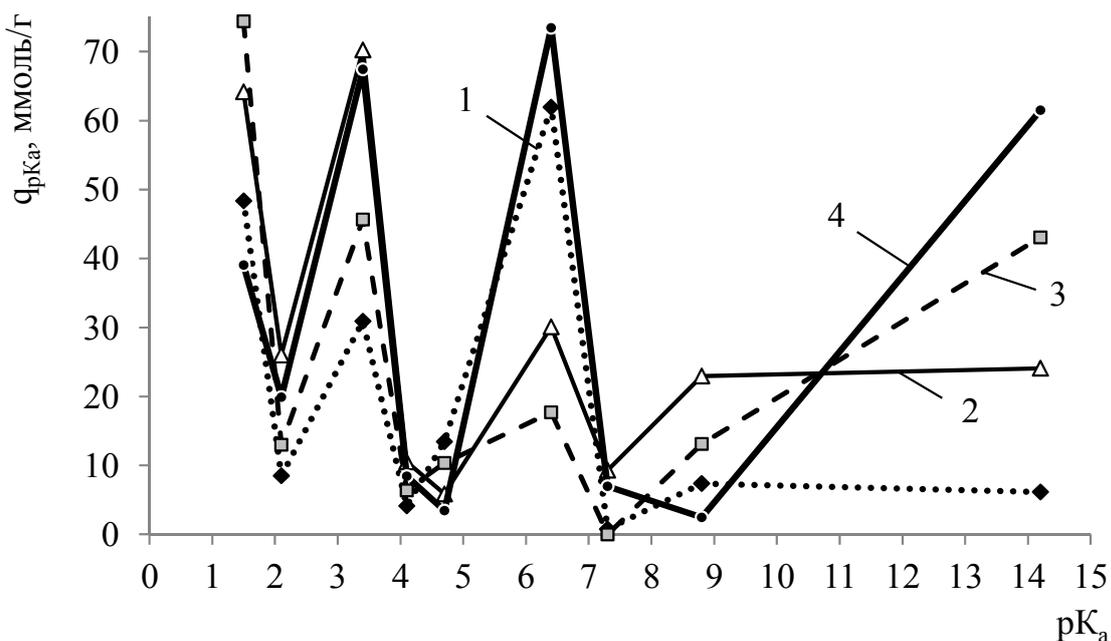


Рис. 2.17. Распределение кислотно-основных центров на поверхности минеральных добавок, получаемых при различной температуре обжига глины Иссинского месторождения:
 1 – без обжига; 2 – при 400°C; 3 – при 600°C; 4 – при 500°C

По данным табл. 2.11 можно отметить, что дегидратация поверхности слоистых алюмосиликатов приводит к образованию большого числа центров Льюиса. Так, до обжига в глине Камешкирского месторождения количество активных центров в области рК_a >13 составляло 104,57 ммоль/г, после обжига при температуре 400 °С оно составило 413,65. Именно центры Льюиса на поверхности глин придают ей большую реакционную способность с вяжущим.

В табл. 2.12 представлены результаты определения суммарного количества активных центров смешанослойных глин в зависимости от температуры обжига.

Результаты исследований (табл. 2.11, 2.12) свидетельствуют о значительном различии в активности поверхности обожженной и необожженной глины, причем отличается не только количество центров адсорбции различных типов, но и суммарное содержание центров адсорбции.

Следуя экспериментальным данным (табл. 2.12), можно говорить о том, что наибольшим суммарным количеством активных центров характеризуются камешкирская, воробьевская, иссинская и белинская

глины после обжига при температурах соответственно 400 °С, 450 °С, 500 °С и 500 °С.

Т а б л и ц а 2.11

Влияние температуры обжига глины
на энергетическое состояние (ммоль/г) ее поверхности

Месторождение глины	Температура обжига глины, °С	Область кислотно-основных центров (рК _а)		
		0-7	7-13	>13
1	2	3	4	5
Воробьевское	без обжига	39,14	1,41	24,60
	450	71,17	8,19	55,36
	500	51,23	1,41	43,06
	600	56,32	4,29	55,36
Камешкирское	без обжига	83,50	22,73	104,57
	400	87,70	36,85	413,65
	450	55,36	55,36	129,17
	600	135,24	38,36	104,57
Белинское	без обжига	136,78	18,41	49,21
	450	106,03	30,80	92,26
	500	104,21	47,11	110,72
	600	123,23	110,72	86,15
Иссинское	без обжига	167,30	8,15	6,15
	400	206,87	32,26	24,09
	500	211,75	9,43	61,51
	600	167,49	13,12	43,06

Т а б л и ц а 2.12

Влияние температуры обжига
на суммарное количество активных центров

Месторождение глины	Температура обжига, °С	Суммарное количество активных центров, ммоль/г
Камешкирское	без обжига	210,8
	400	413,65
	450	216,96
	600	278,17
Воробьевское	без обжига	65,55
	450	134,72
	500	95,7
	600	115,97
Белинское	без обжига	204,398
	450	229,09
	500	262,04
	600	218,89
Иссинское	без обжига	181,60
	400	263,22
	500	282,69
	600	223,67

3. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ СУХОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ГЛИН

3.1. Оптимизация гранулометрического состава заполнителя для сухих строительных смесей

Доля заполнителя в составе сухой смеси может достигать 80-85 % общего объема материала, поэтому исследование его гранулометрических характеристик имеет большое практическое значение. Решение задачи оптимизации качества мелкого заполнителя для сухих строительных смесей должно базироваться на определении роли основных факторов: гранулометрического состава и формы зерен.

В Поволжье, в том числе на территории Пензенской области, имеются значительные запасы кварцевых и красящих песков, которые могут служить сырьем при производстве заполнителей для ССС. При подборе заполнителя для ССС исследовались кварцевые пески Чаадаевского и Ухтинского месторождений, а также красящие пески Нижне-Аблязовского и Старо-Славкинского месторождений.

Пески Ухтинского месторождения относятся к группе мелких песков. По минеральному составу являются кварцевыми с примесью полевого шпата, глауконита, глинисто-опаловых агрегатов, а также фракций тяжелых минералов – циркона, рутила, ильменита, дистена и др. В химическом составе преобладает кремнезем до 97 %. Среднее значение модуля крупности составляет 1,38. Данный песок характеризуется истинной плотностью, равной $\rho_{\text{ист}} = 2650 \text{ кг/м}^3$, насыпной плотностью – $\rho_{\text{нас}} = 1340 \text{ кг/м}^3$ и удельной поверхностью – $S_{\text{уд}} = 20 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В песках Чаадаевского месторождения содержание кварца составляет 95-96 % с примесью полевых шпатов и глауконита до 2 %, содержание ильменита, магнетита, турмалина, циркония и рутила – до 0,25 %. Естественная влажность песков находится в пределах 3,03-4,37 %, средняя плотность – 1700 кг/м^3 . Среднее содержание глинистых частиц – 0,53-1,20 %. Химический состав песков Чаадаевского месторождения характеризуется следующим соотношением основных компонентов (в %): SiO_2 – 97,30-99,42; Al_2O_3 – 0,10-0,95; Fe_2O_3 – 0,46-0,80; CaO – 0,14-0,70; MgO – до 0,40; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,13-0,33; SO_3 – 0,019; R_2O – 0,90-1,45; п.п.п. – 0,34-0,54. Огнеупорность песков составляет 1700-1730 °С. Газопроницаемость песков при влажности 2-4 % варьирует от 450 до 550 единиц.

Пески Нижне-Аблязовского месторождения представляют собой смесь песка и глины красно-коричневого цвета. Пески мелкозернистые, содержание глинистых частиц в них колеблется от 1 до 14 %, песчаной фракции – 84,20-98,32 % с преобладанием главным образом фракций с размером зерен от 0,25 до 0,05 мм, пылеватых частиц – до 2 %. Содержание пигмента в песке составляет 97 кг/м³. Валовое количество кремнезема (SiO₂) в пробах находится в пределах от 89,34 до 95,48 %. Количество окислов железа колеблется от 0,40 до 4,79 %, среднее его содержание составляет около 2 %. Содержание водорастворимых солей в породах незначительное. Количество их колеблется от следов до 2,81 %. В табл. 3.1 приведены данные по дисперсности заполнителя.

Таблица 3.1

Дисперсность ниже-аблязовского песка

Средний диаметр частиц $d_{cp} \cdot 10^{-6}$, м	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /кг	Насыпная плотность, $\rho_{нас}$, кг/м ³	Истинная плотность, $\rho_{ист}$, кг/м ³
33,2	67,93	1309,5	2660

Пески Старо-Славкинского месторождения имеют мелкозернистый состав и являются глауконитовыми. Содержание кварца в песках составляет 55-92 %, глауконита – 8-25 %. Концентрируется глауконит в основном во фракциях 0,1-0,25 (1-14 %) и менее 0,01 мм (10-100 %). Содержание К₂О в песках составляет 0,54-0,81 %, бора – 0,03-0,37 %, меди – 0,009-0,068 %, марганца – 0,019-0,024 %, цинка – 0,040-0,063 %, свинца – 0,003 %, хрома и кобальта – следы.

Пески для строительных растворов должны обладать наименьшей межзерновой пустотностью [39]. В связи с этим при разработке состава ССС предпочтение отдавалось пескам смешанного зернового состава. В табл. 3.2 приведены гранулометрические составы, т.е. процентные содержания фракций ниже-аблязовского, ухтинского, чаадаевского и старо-славкинского песков.

Пустотность заполнителя в ССС определяет расход вяжущего, поэтому исследование гранулометрических характеристик песков несет практическую значимость [47, 55]. В табл. 3.3 представлены значения насыпной плотности и межзерновой пустотности исследуемых песков.

Основная задача оптимизации гранулометрического состава заполнителя заключалась в подборе соотношений между тремя основными

фракциями песка (0,16-0,315; 0,315-0,63; 0,63-1,25). Выбор того или иного соотношения между фракциями песка зависит от значения насыпной плотности [106]. Исследование выполнялось поэтапно.

Т а б л и ц а 3.2

Процентные содержания фракций песков Пензенского региона

Фракция песка, мм	Месторождение песка			
	Нижне- Аблязовское	Ухтинское	Чаадаевское	Старо- Славкинское
Больше 2,5	-	1,0	-	1,7
2,5-1,25	-	2,1	0,3	0,7
1,25-0,63	-	9,6	12,1	2,8
0,63-0,315	0,8	39,5	58,1	42,5
0,315-0,16	75,7	44,0	26,6	48,4
Меньше 0,16	23,5	3,8	2,9	3,9

Т а б л и ц а 3.3

Плотность и межзерновая пустотность исследуемых песков

Наименование месторождения песка	Фракция	Насыпная плотность, кг/м ³	Межзер- новая пустотность, %
Старо-Славкинское	1,25-0,63	1426,2	46,0
	0,63-0,315	1437,9	45,5
	0,315-0,16	1405,9	46,7
Нижне-Аблязовское	0,63-0,315	1379,7	47,7
	0,315-0,16	1296,9	50,9
	0,63-0,16	1304,7	50,6
Чаадаевское	1,25-0,63	1599,3	39,6
	0,63-0,315	1529,9	42,3
	0,315-0,16	1418,2	46,5
Ухтинское	1,25-0,63	1530,3	42,3
	0,63-0,315	1522,3	42,6
	0,315-0,16	1460,1	44,9

На первом этапе изучалось изменение насыпной плотности песка, содержащего две фракции. На рис. 3.1-3.3 представлены графики изменения насыпной плотности песка при различном сочетании двух фракций.

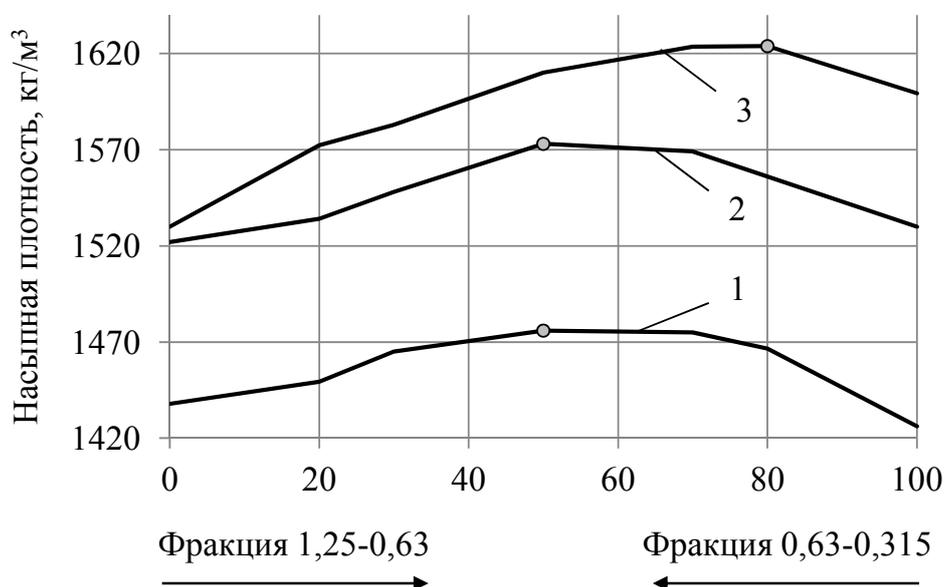


Рис. 3.1. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций 1,25-0,63: 0,63-0,315:
 1 – Старо-Славкинское месторождение; 2 – Ухтинское месторождение;
 3 – Чаадаевское месторождение

Для старо-славкинского песка оптимальным является соотношение фракций 1,25-0,63:0,63-0,315 соответственно 50 %:50 % с насыпной плотностью 1475,9 кг/м³, для чаадаевского песка – соотношение 80% : 20% с насыпной плотностью 1623,8 кг/м³, для ухтинского песка – соотношение 50 %:50 % с насыпной плотностью 1573,0 кг/м³.

Для песков Старо-Славкинского, Чаадаевского и Ухтинского месторождений оптимальным является соотношение фракций 1,25-0,63:0,315-0,16 соответственно 70 %:30 % с насыпной плотностью соответственно 1537,3 кг/м³, 1664,5 кг/м³ и 1603,3 кг/м³.

Результаты исследования старо-славкинского песка показали, что в качестве оптимального состава следует выбрать 100 %-ю фракцию 0,63-0,315 мм с насыпной плотностью 1437,9 кг/м³.

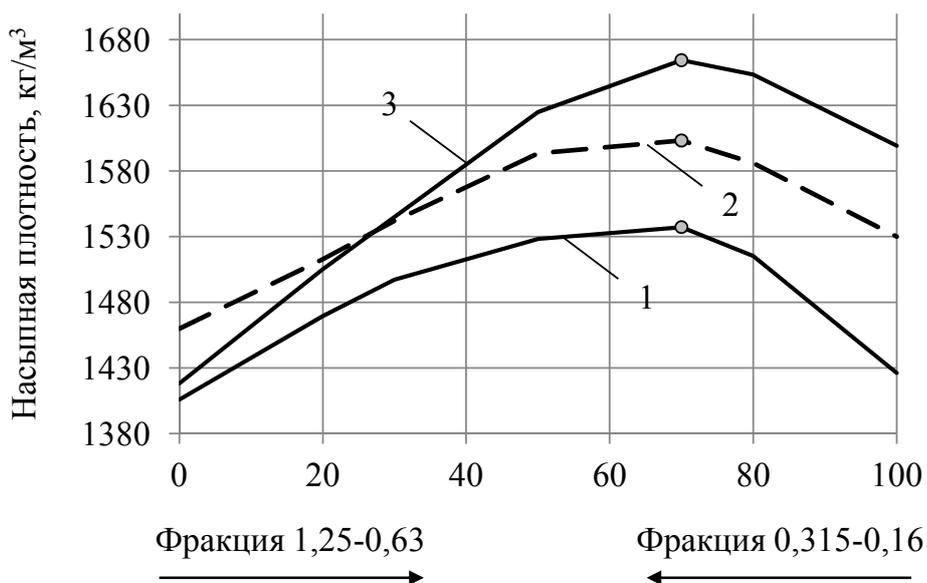


Рис. 3.2. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций 1,25-0,63 : 0,315-0,16:
 1 – Старо-Славкинское месторождение; 2 – Ухтинское месторождение;
 3 – Чаадаевское месторождение

Установлено, что наиболее плотная упаковка ниже-аблязовского песка достигается при соотношении фракций 0,63-0,315 и 0,315-0,16 соответственно 70%:30%. Содержание фракции 0,63-0,315 в данном песке составляет всего лишь 0,8% (таблица 3.2). В связи с этим при дальнейшей разработке состава ССС рекомендуется использовать фракцию 0,63-0,16 с насыпной плотностью $\rho_{\text{нас}} = 1304,7 \text{ кг/м}^3$.

Для песка Чаадаевского месторождения оптимальным является соотношение фракций 0,63-0,315:0,315-0,16 соответственно 80%:20% с насыпной плотностью $1538,2 \text{ кг/м}^3$.

Наибольшая плотность упаковки при применении песка Ухтинского месторождения достигается при соотношении фракций 1,25-0,63 мм и 0,315-0,16 мм соответственно 70%:30% с $\rho_{\text{нас}} = 1603 \text{ кг/м}^3$. В то же время содержание фракции 1,25-0,63 мм составляет лишь 9,6% от общего объема (таблица 4.1). Поэтому при дальнейшей разработке состава ССС было принято решение применять песок Ухтинского месторождения с соотношением фракций 0,63-0,315 мм и 0,315-0,16 мм соответственно 80%:20%. Плотность песка при этом составляет $\rho_{\text{нас}} = 1527 \text{ кг/м}^3$.

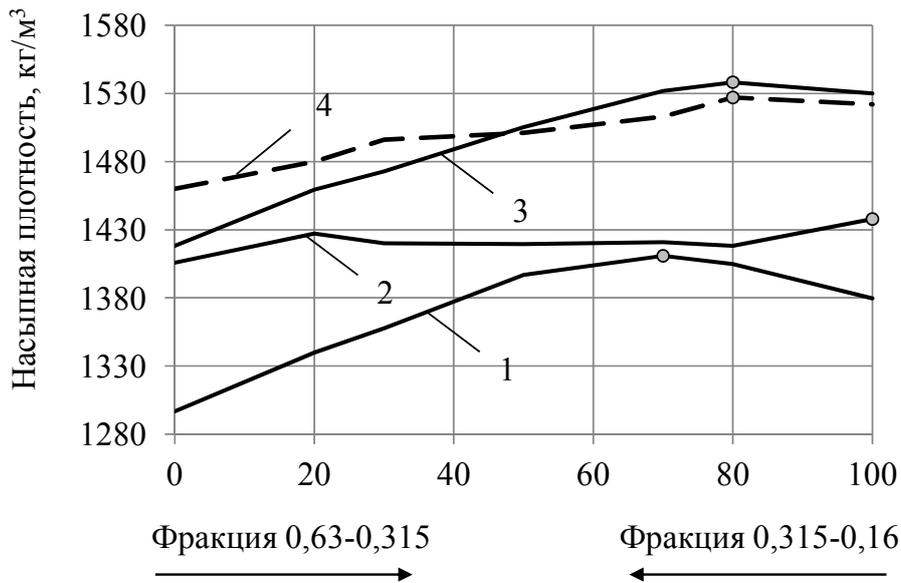


Рис. 3.3. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций 0,63-0,315 : 0,315-0,16:
 1 – Старо-Славкинское месторождение; 2 – Нижне-Аблязовское месторождение; 3 – Чаадаевское месторождение;
 4 – Ухтинское месторождение

На рис. 3.4-3.6 приведены значения плотности при различном соотношении трех фракций исследуемых песков Чаадаевского и Старо-Славкинского месторождений.

Установлено, что для песка Старо-Славкинского месторождения оптимальным будет соотношение фракций (1,25-0,63:0,63-0,315): (0,315-0,16) соответственно 70 % : 30 % с насыпной плотностью 1523,5 кг/м³, у песка Чаадаевского месторождения – 80 % : 20 % с насыпной плотностью 1650 кг/м³.

В трехфракционном составе (1,25-0,63: 0,315-0,16) : (0,63-0,315) песка Старо-Славкинского месторождения оптимальным является соотношение 80 % : 20 % с насыпной плотностью 1541,5 кг/м³.

Песок Чаадаевского месторождения обладает наибольшей насыпной плотностью 1664,5 кг/м³ при 100 %-ой фракции 1,25-0,63: 0,315-0,16.

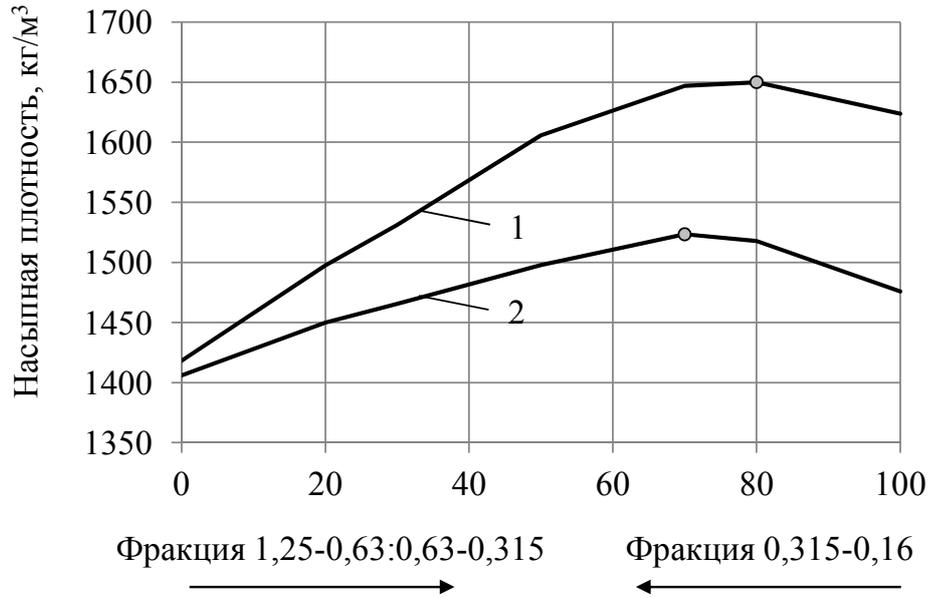


Рис. 3.4. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций (1,25-0,63 : 0,63-0,315) : (0,315-0,16):
1 – Чадаевское месторождение; 2 – Старо-Славкинское месторождение

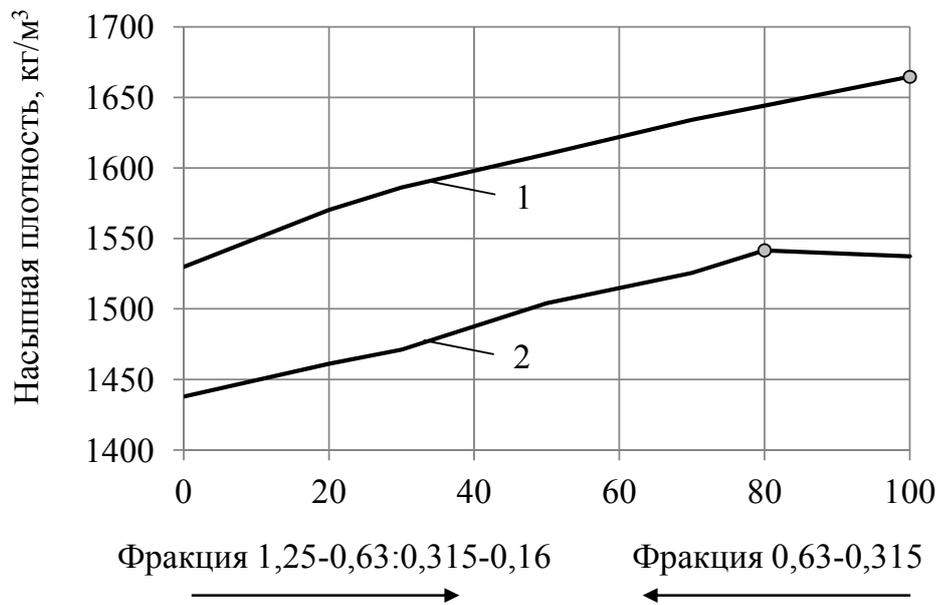


Рис. 3.5. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций (1,25-0,63 : 0,315-0,16) : (0,63-0,315):
1 – Чадаевское месторождение; 2 – Старо-Славкинское месторождение

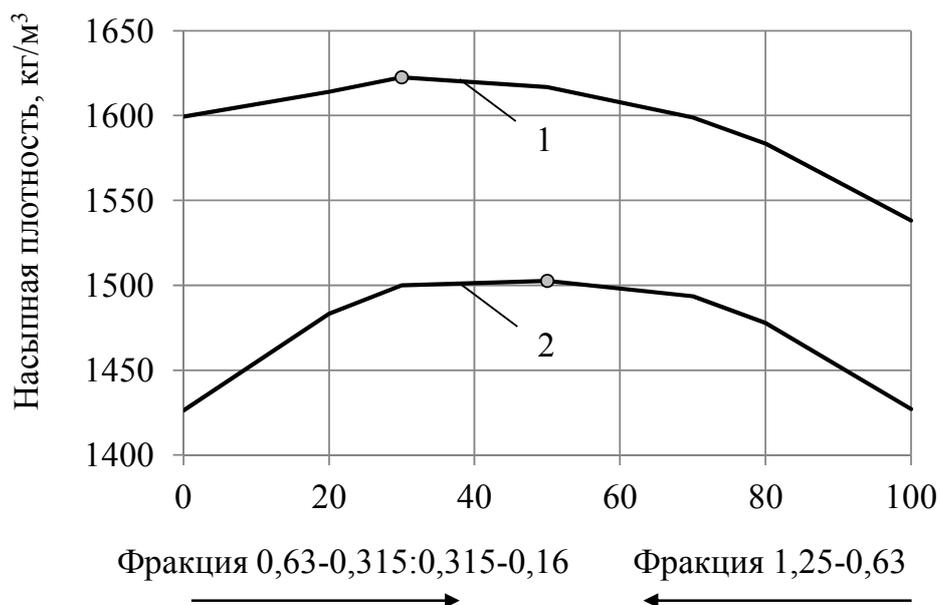


Рис. 3.6. Зависимость изменения насыпной плотности песка от соотношения фракций (0,63-0,315 : 0,315-0,16) : (1,25-0,63):
1 – Чаадаевское месторождение; 2 – Старо-Славкинское месторождение

В трехкомпонентной системе (0,63-0,315: 0,315-0,16) : (1,25-0,63) для песка Старо-Славкинского месторождения оптимальным является соотношение фракций соответственно 50 %:50 % с насыпной плотностью 1502,6 кг/м³, для песка Чаадаевского месторождения – соотношение 30 %:70 % с насыпной плотностью 1622,6 кг/м³.

Таким образом, наибольшая плотность упаковки песка Чаадаевского месторождения достигается при соотношении фракций 1,25-0,63 мм и 0,315-0,14 мм соответственно 70 %:30 % с насыпной плотностью 1664,5 кг/м³.

Песок Старо-Славкинского месторождения имеет наименьшую межзерновую пустотность при соотношении фракций (1,25-0,63: 0,315-0,16) : (0,63-0,315) соответственно 80 % : 20 % с насыпной плотностью 1541,5 кг/м³. Глауконитовые пески Старо-Славкинского месторождения по сравнению с ниже-аблязовским песком имеют слабо выраженный зеленоватый оттенок. При введении в состав ССС заполнителя из этого песка сухая смесь получается серого цвета, что требует дополнительного введения пигмента. Поэтому в дальнейшем при разработке состава штукатурной ССС старо-славкинский песок не рекомендуется.

Исходя из результатов проведенных исследований, было принято решение при дальнейшей разработке состава ССС использовать кварцевые пески Ухтинского месторождения и цветные пески Нижне-Аблязовского месторождения.

Помимо гранулометрического состава песка, важным фактором при выборе заполнителя также является форма его зерен. Характер формы зерен имеет определяющее значение для реологии дисперсных систем [41, 20, 99].

В зарубежной [145, 139] и отечественной [36] технической литературе приводятся методики оценки формы частиц песка с помощью коэффициента угловатости $K_{уг}$ (фактора Хейвуда).

Фактор Хейвуда (Heywoodfaktor) представляет собой параметр, определяемый как отношение измеренной удельной поверхности к удельной поверхности, рассчитанной исходя из представлений об эквивалентном диаметре частиц в виде правильных сфер. Такая методика соответствует оценке коэффициента угловатости формы зерен песка [36].

Коэффициент угловатости рассчитывался по формуле

$$K_{уг} = \frac{S_{факт}}{S_{т}}, \quad (3.1)$$

где $S_{факт}$ – фактическая удельная поверхность, $м^2/кг$;

$S_{т}$ – теоретическая удельная поверхность, $м^2/кг$.

Теоретическая удельная поверхность песка рассчитывалась по формуле

$$S_{т} = \frac{6}{\rho} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{X_i}{D_i}, \quad (3.2)$$

где ρ – теоретическая плотность зерен кварцевого песка, $кг/м^3$;

X_i – доля песка на (i) сите от общей массы песка, взятой для определения гранулометрического состава;

D_i – средний диаметр зерен одной фракции, м, вычисленный по формуле

$$D_i = \frac{D_n + D_{n+1}}{2}, \quad (3.3)$$

где D_n – размер ячейки сита, через которое прошла фракция песка, м;

D_{n+1} – размер ячейки сита, на котором фракция песка осталась, м.

Фактическая удельная поверхность песка определялась методом БЭТ [55]. Результаты испытаний и расчетов приведены в табл. 3.4.

Т а б л и ц а 3.4

Значения коэффициента угловатости для различных песков

Наименование материала	$S_{\text{факт}}$ по методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{кг}$	S_m , $\text{м}^2/\text{кг}$	$K_{\text{уг}}$
Ухтинский песок без просева	800,00	776,35	1,03
Ухтинский песок фракций 0,63-0,315 и 0,315-0,16 с соотношением соответственно 80% : 20%	700,00	582,39	1,20
Нижне-аблязовский песок без просева	2800,00	1511,87	1,85
Нижне-аблязовский песок фракций 0,63-0,16	2000,00	986,50	2,03

Установлено, что коэффициент угловатости зерен песка Нижне-Аблязовского месторождения составляет $K_{\text{уг}} = 1,85-2,03$, что характеризует его более развитую поверхность по сравнению с ухтинским песком. Шероховатая поверхность песка Нижне-Аблязовского месторождения должна будет способствовать формированию более высокой прочности известкового композита.

3.2. Закономерности твердения известковых композитов с применением добавок на основе смешанослойных глин

Твердение гидратной извести является карбонатным и обусловлено одновременным протеканием двух процессов: кристаллизации гидрата окиси кальция из насыщенного водного раствора при испарении воды и образования карбоната кальция [19]. Испарение влаги и карбонизация растворов на гашеной извести протекают очень медленно и в начальный период твердения на рост прочности преимущественно влияют процессы высыхания и перекристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [19, 84, 98].

При твердении известково-песчаного композита, по мнению автора [19], кристаллики образующегося кальцита срастаются как друг с другом, так и с частичками образующегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и мелкого заполнителя. При этом объем твердой фазы увеличивается, что приводит к дополнительному уплотнению и упрочнению твердеющего раствора.

В процессе изучения закономерностей формирования структуры и свойств известково-песчаных образцов были исследованы составы с песками Ухтинского и Нижне-Аблязовского месторождений с различными их соотношениями к извести. Водоизвестковое (В/И) соотношение подбиралось с учетом оптимальной удобоукладываемости

смеси. Для достижения одинаковой подвижности смеси водоизвестковое соотношение (В/И) растворов на основе ухтинского песка составляло 1,4, на основе ниже-аблязовского – 1,75. Результаты исследований приведены на рис. 3.7 и табл. 3.5.

Составы с соотношением известь:песок = 1:2 отличаются слишком медленным набором пластической прочности. Так, через 140 часов с момента добавления воды пластическая прочность для составов с ниже-аблязовским песком составила лишь $\tau = 0,016$ МПа, для составов с ухтинским песком – $\tau = 0,038$ МПа. Набор пластической прочности составов с соотношением известь:песок = 1:3 по сравнению с 1:4 также происходит медленно. Через 140 ч с начала твердения значение пластической прочности для образцов с ниже-аблязовским песком достигло лишь $\tau = 0,074$ МПа, в то время как для соотношения известь:песок = 1:4 оно возросло до $\tau = 0,241$ МПа.

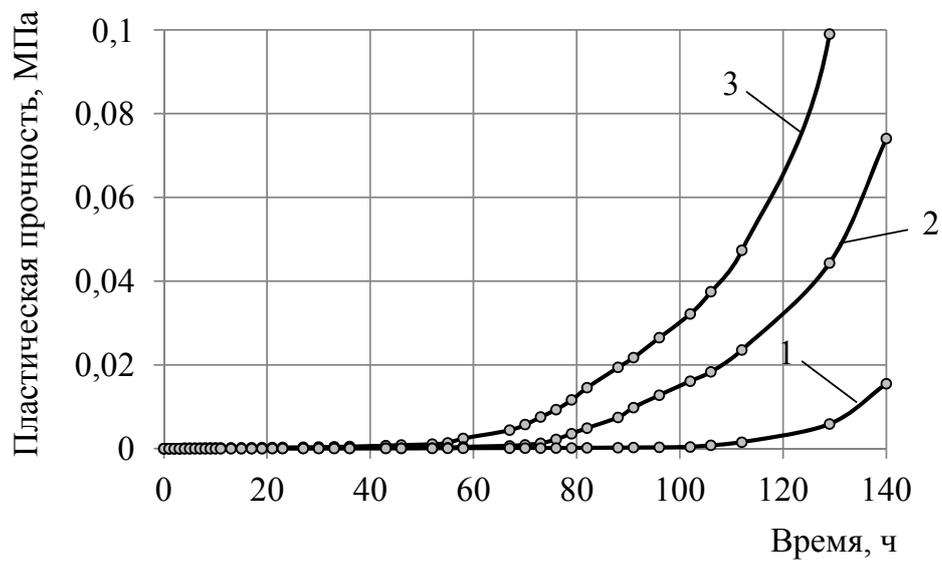
Составы с применением песка Ухтинского месторождения по сравнению с ниже-аблязовским песком характеризуются более интенсивным набором пластической прочности. У составов при соотношении известь-песок = 1:4, содержащего ниже-аблязовский наполнитель, значение пластической прочности $\tau = 0,1$ МПа достигло лишь через 128 ч с момента затворения, в то время как с ухтинским песком – через 89 ч.

Приведенные в табл. 3.5 данные свидетельствуют, что с увеличением содержания песка наблюдается закономерное снижение прочности при сжатии известково-песчаных композитов. Так, при содержании известь:песок=1:2 прочность при сжатии образцов с ниже-аблязовским песком составила $R_{сж}=1,62$ МПа, при содержании известь:песок=1:4 – $R_{сж}=1,38$ МПа.

Кроме того, с увеличением содержания наполнителя влияние формы и шероховатости поверхности зерен песка проявляется в большей степени. Увеличение прочности при сжатии известкового композита при содержании известь:песок=1:2 при применении ниже-аблязовского песка по сравнению с ухтинским песком составляет 23 %, а при соотношении известь:песок=1:4 – 64 %.

Согласно справочным данным [63, 65], известково-песчаные составы для штукатурных работ применяют с соотношением известкового теста и наполнителя в пределах от 1:2,5 до 1:4. Введение именно такого количества наполнителя важно с экономической и технической точки зрения. В то же время по совокупности технологических (табл. 3.5) и реологических (рис. 3.7) свойств оптимальное соотношение извести и песка составило как 1:4, поэтому дальнейшая разработка состава ССС производилась именно с данным соотношением.

а)



б)

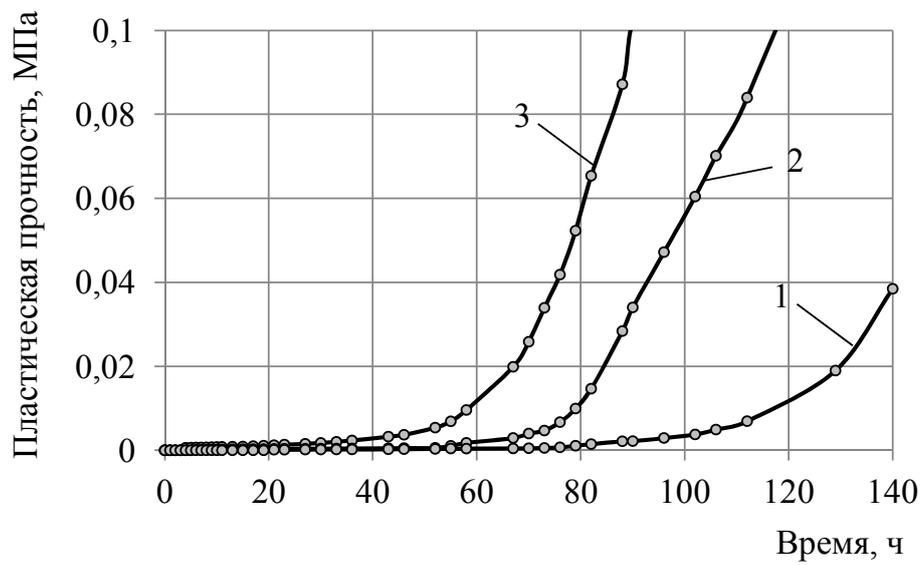


Рис. 3.7. Влияние содержания заполнителя на основе нижне-аблязовского (а) и ухтинского (б) песков на кинетику изменения пластической прочности смеси:
1 – известь:песок = 1:2;
2 – известь:песок = 1:3;
3 – известь:песок = 1:4

Влияние вида и содержания заполнителя
на прочность известково-песчаных композитов

Состав	В/И	Прочность при сжатию, $R_{сж}$, МПа		
		7сут	14 сут	28 сут
Известь:нижне-аблязовский песок = 1:2	1,75	1,1	1,53	1,62
Известь:нижне-аблязовский песок = 1:3	1,75	0,94	1,38	1,51
Известь:нижне-аблязовский песок = 1:4	1,75	0,79	1,23	1,38
Известь:ухтинский песок = 1:2	1,4	0,93	1,19	1,32
Известь:ухтинский песок = 1:3	1,4	0,72	0,99	1,09
Известь:ухтинский песок = 1:4	1,4	0,58	0,79	0,84

Для регулирования процесса структурообразования и повышения прочности известково-песчаного раствора в рецептуру вводили минеральную добавку в виде обожженной глины. Твердение известково-песчаных образцов кроме карбонизации и кристаллизации гидроксида кальция при введении обожженной глины также будет сопровождаться образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмосиликатов кальция. Последние соединения способствуют дополнительному повышению прочности отделочных составов. Однако, метаканолит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ может вступать в реакцию с известью лишь с растворением исходного вещества, в то время, как одноводный каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ может взаимодействовать с $Ca(OH)_2$ топомическим путем [122].

Для определения содержания минеральной добавки в составе ССС были проведены исследования по выбору оптимальной концентрации обожженной глины, при которой будет достигаться наибольшее значение предела прочности при сжатии известкового композита (рис. 3.8). В качестве минеральной добавки применялись глины Воробьевского, Камешкирского, Белинского и Иссинского месторождений после обжига при температуре 500 °С, в качестве мелкого заполнителя – ухтинский песок.

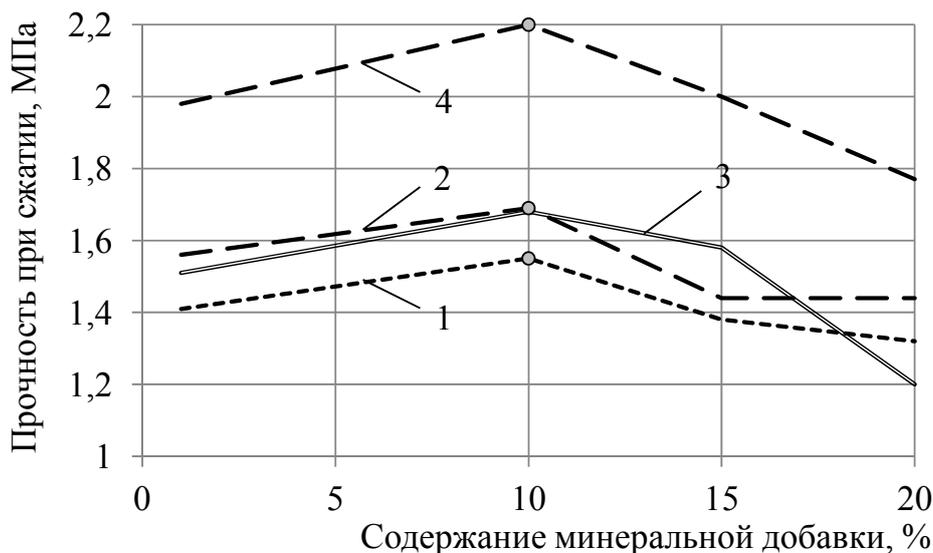


Рис. 3.8. Изменение прочности известкового композита в зависимости от концентрации минеральной добавки на основе глин месторождений: 1 – Воробьевское; 2 – Камешкирское; 3 – Иссинское; 4 – Белинское

На основании полученных графиков (рис. 3.8) можно сделать вывод о том, что наибольшая прочность при сжатии достигается при введении в состав ССС минеральной добавки в количестве 10 % от массы извести. Так, при добавлении в рецептуру ССС воробьевской глины после обжига при температуре 500 °С в количестве 10 % прочность при сжатии $R_{сж}$ составила 1,55 МПа, в количестве 15 % – 1,38 МПа, в количестве 20 % – 1,32 МПа. Аналогичная закономерность наблюдается также при введении минеральных добавок на основе белинской, иссинской и камешкирской глин. Вероятно, это связано с тем, что при увеличении количества минеральной добавки более 10 % получается избыток тонкодисперсной фракции, что приводит к недостатку воды затворения.

Минеральную добавку на основе глины Воробьевского месторождения в дальнейшем рекомендуется применять совместно с заполнителем на основе ухтинского кварцевого песка, так как помимо повышения прочности при сжатии данная добавка также придает отделочному составу бежевую окраску, что позволяет его использовать в качестве декоративной штукатурки.

Минеральную добавку, получаемую температурной обработкой глины Белинского месторождения, целесообразнее использовать совместно с цветным песком Нижне-Аблязовского карьера. Данная добавка окраски смеси не меняет, но по сравнению с воробьевской

глиной дает большую прочность при сжатии, которая после 28 суток воздушно-сухого твердения составляет 2,45 МПа.

В подтверждение вышесказанному был проведен рентгенографический анализ [29, 68, 127] известково-песчаных образцов с добавлением глины Воробьевского месторождения после обжига при температурах 500 °С и 600 °С, а также анализ известкового камня (рис. 3.9-3.12). В качестве мелкого заполнителя применялся песок Нижне-Аблязовского месторождения.

При анализе рентгенограммы известкового камня (рис. 3.9) были идентифицированы линии, относящиеся к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,9361 Å; 4,8997 Å; 3,1099 Å; 2,6384 Å; 2,6268 Å; 1,9267 Å; 1,7957 Å; 1,6865 Å; 1,4825 Å; 1,4480 Å; 1,3161 Å; 1,3137 Å; 1,3120 Å) и кальцитам (3,0363 Å; 1,9168 Å; 1,5555 Å).

При анализе рентгенограммы известково-песчаного состава без минеральной добавки, приведенной на рис. 3.10, идентифицированы следующие соединения: кварц (4,2986 Å; 3,3609 Å; 3,3324 Å; 2,2884 Å; 1,5439 Å), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,9536 Å; 1,9376 Å; 1,9305 Å), кальцит (3,0463 Å; 2,2981 Å; 2,1026 Å; 1,9162 Å; 1,8821 Å; 1,8754 Å), а также цеолиты (2,6336 Å; 2,5057 Å; 1,3834 Å).

На рентгенограмме известково-песчаных образцов с применением глины, обожженной при температуре 600°С, помимо перечисленных выше соединений, дополнительно идентифицируются линии, относящиеся к гидроалюмосиликатам кальция $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (7,1073 Å; 2,6168 Å; 2,4943 Å; 2,4520 Å) (рис. 3.11).

Анализ рентгенограммы известково-песчаного образца с добавкой 20 % глины, обожженной при температуре 500 °С, приведенной на рисунке 3.12, свидетельствует о большем содержании гидроалюмосиликатов кальция $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Интенсивность линий (2,6120 Å; 2,4843 Å; 2,0932 Å; 2,0842 Å), относящихся к цеолитам, выше. Большее содержание цеолитов в структуре образца с глиной, обожженной при температуре 500 °С, обеспечивает большую прочность образцов.

Дополнительно для оценки структурообразования известково-песчаных составов с добавлением минеральной добавки исследовалась кинетика связывания извести. Для оценки процесса структурообразования определялась кинетика связывания оксида кальция CaO . Содержание в извести активного CaO определялось титрованием навески извести соляной кислотой до тех пор, пока все активные частицы CaO не будут нейтрализованы кислотой. Для этого предварительно измельченная и просеянная через сито № 008 навеска извести массой 1 г помещалась в коническую колбу 250 мл, добавлялось 150 мл дистиллированной воды, закрывалось часовым стеклом и нагревалось в

течение 5-7 мин, не доводя до кипения. После остывания добавлялось 2-3 капли однопроцентного спиртового раствора фенолфталеина и титровалось 1 н раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания содержимого. Титрование производилось медленно, с добавлением кислоты по каплям. Титрование заканчивалось, если в течение 8 минут при периодическом взбалтывании раствор оставался бесцветным. Количество активной окиси кальция определялось по формуле

$$\%CaO_{\text{акт}} = \frac{V \cdot 2,804 \cdot K}{m}, \quad (2.10)$$

где $\% CaO_{\text{акт}}$ – содержание активного CaO, %;

V – количество 1 н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

2,804 – количество CaO, соответствующее 1 мл 1 н раствора соляной кислоты, умноженное на 100;

K – поправка к титру 1 н раствора соляной кислоты;

m – навеска извести, г.

Исследовались известково-песчаные образцы на основе песка Нижне-Аблязовского месторождения с добавлением глин Белинского и Камешкирского месторождений без обжига и после обжига при температурах 500 и 600 °С. Результаты испытаний представлены на рис. 3.13.

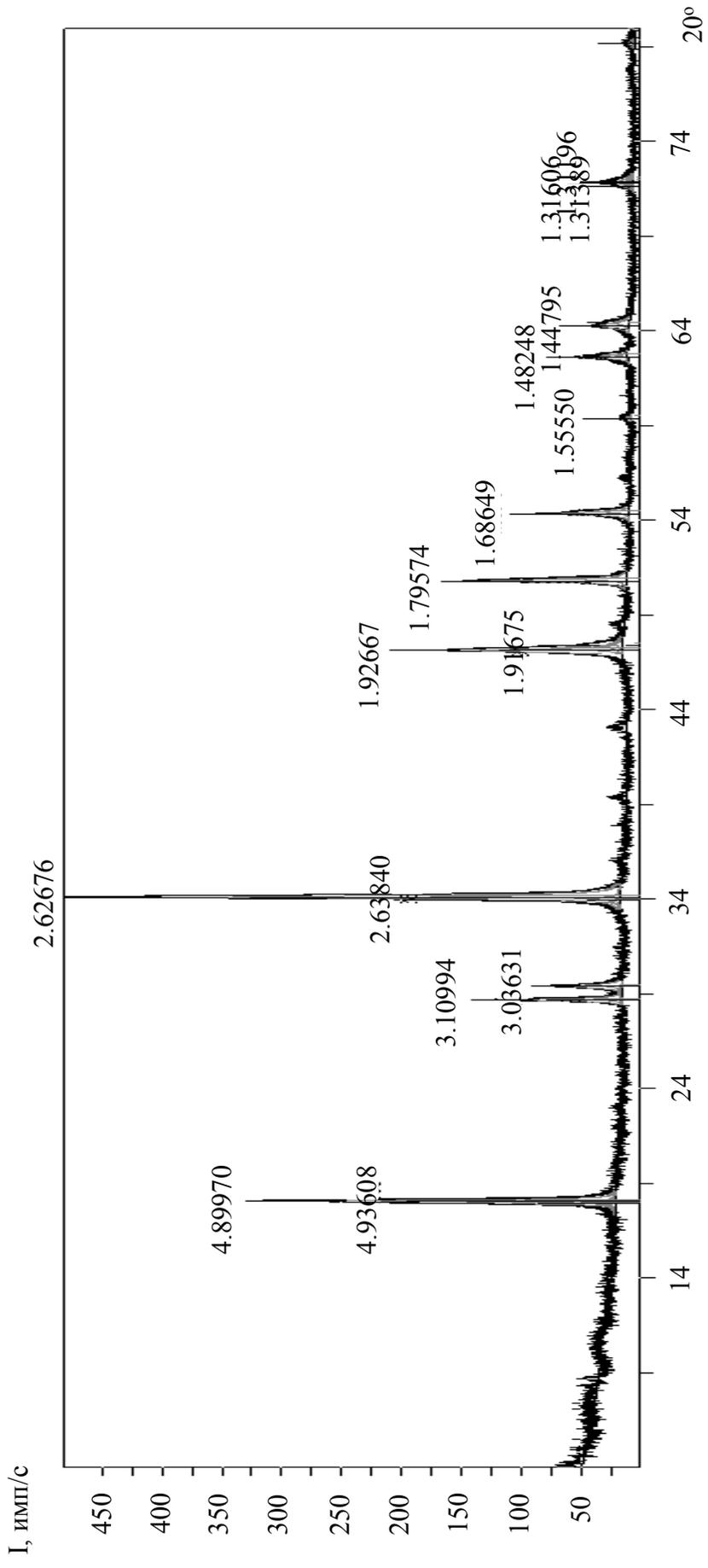


Рис. 3.9. Рентгенограмма известкового камня

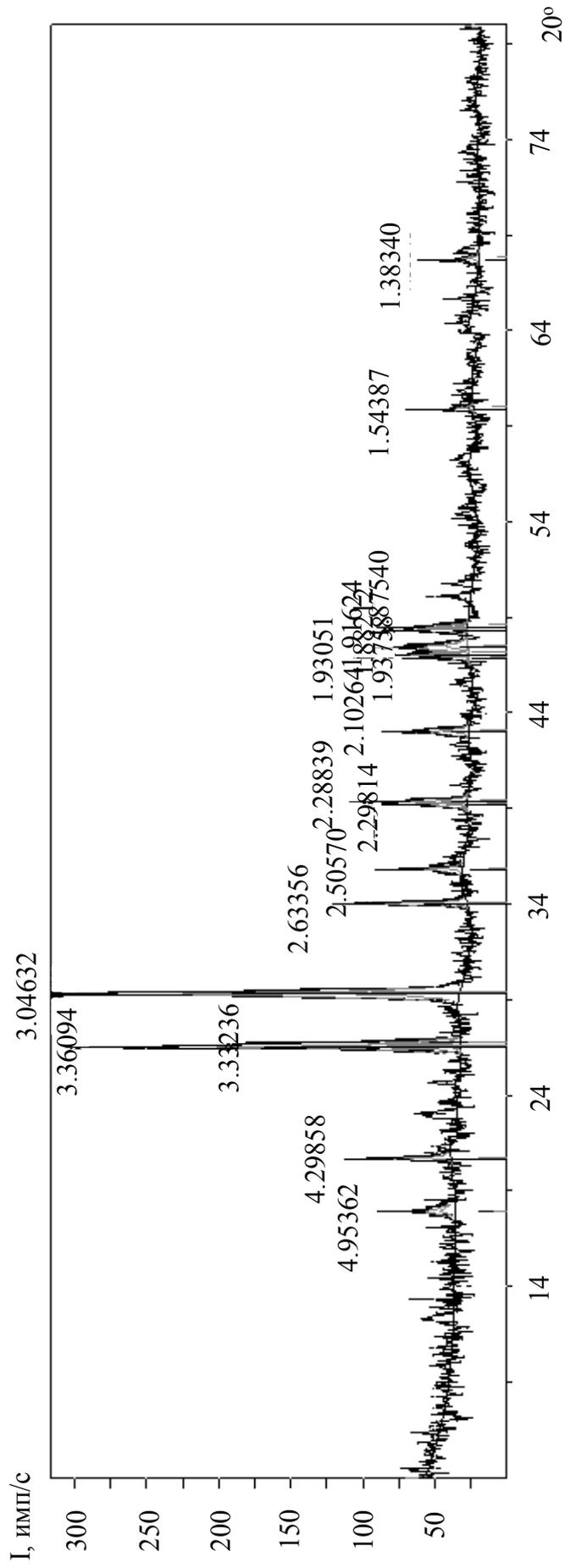


Рис. 3.10. Рентгенограмма известково-песчаного состава без добавки

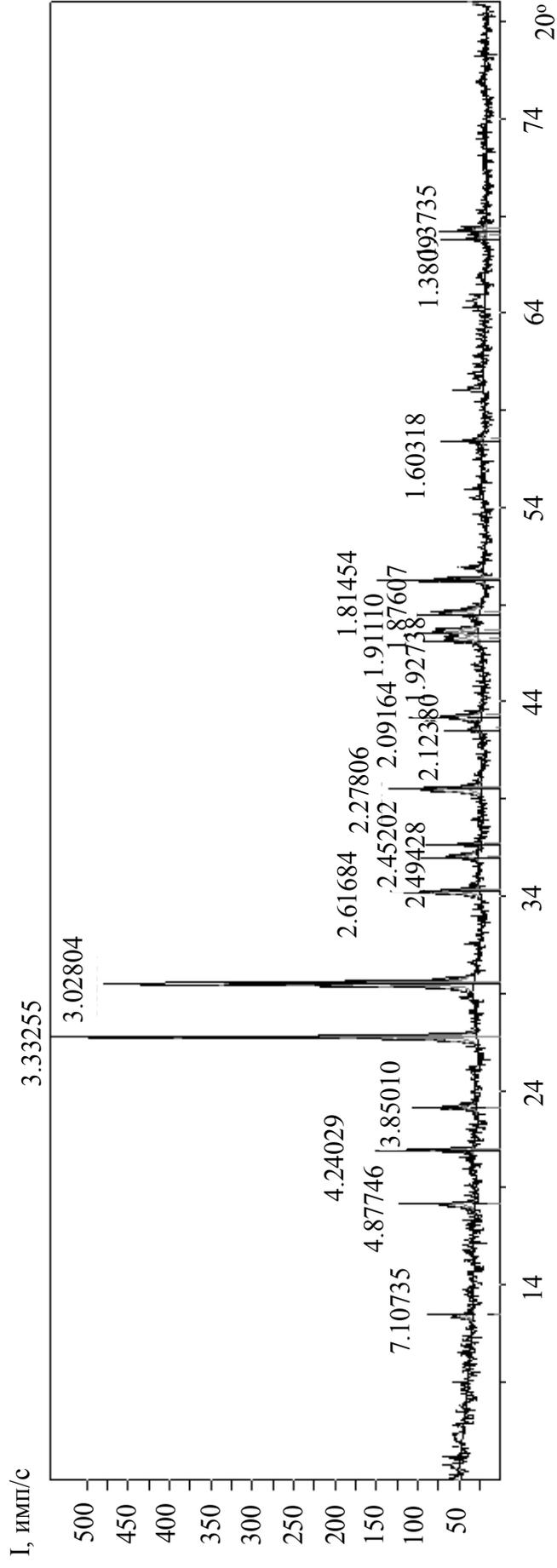


Рис. 3.11. Рентгенограмма известково-песчаного состава с добавлением обожженной при температуре 600°С глины

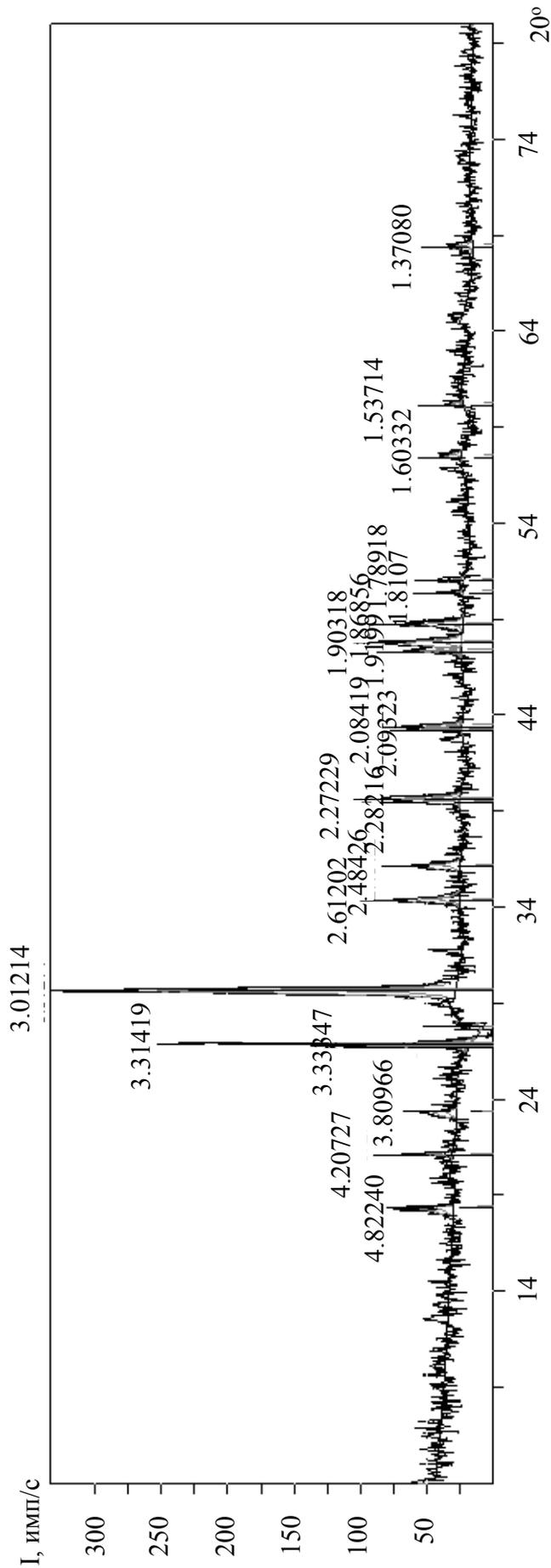


Рис. 3.12. Рентгенограмма известково-песчаного состава с добавлением обожженной при температуре 500°С глины

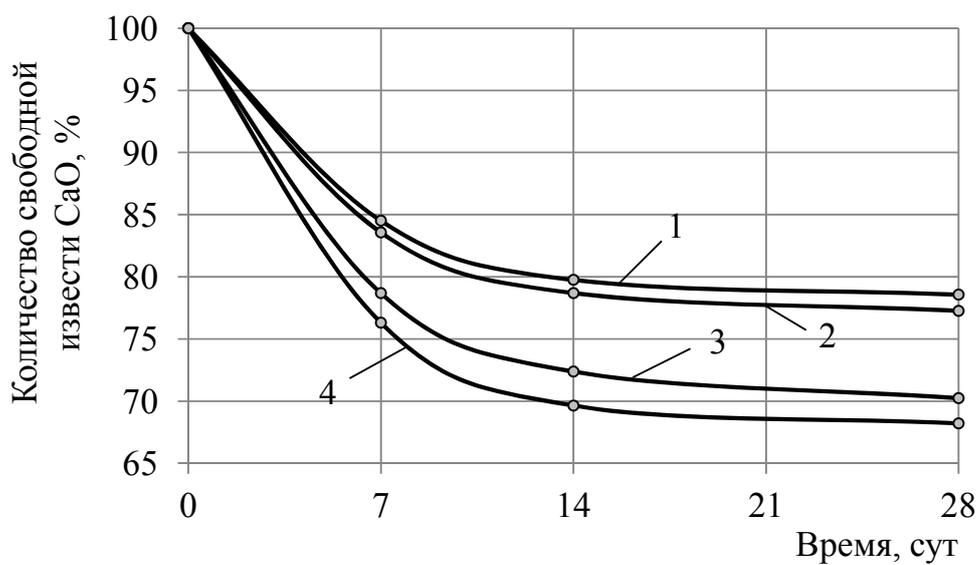
Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что с течением времени наблюдается уменьшение количества свободной извести. Так, в возрасте 7 суток количество свободной извести в известково-песчаном составе составляет 84,5 %, а в возрасте 28 суток 78,6 % (рис. 3.13, кривая 1). Установлено меньшее содержание количества свободной извести в составах с применением глины после обжига при температуре 500 °С. Так, в образцах с добавлением белинской и камешкирской глин, обожженных при этой температуре, содержание свободной извести на 28-е сутки твердения уменьшилось до 68,21 % и 70,83 % соответственно (рис. 3.13, кривая 4). Полученные результаты коррелируют с данными РФА (рис. 3.9-3.12).

Подтверждением данных РФА являются показатели прочности известково-песчаного раствора после 28 суток воздушно-сухого твердения (табл. 3.6). Образцы готовились на основе ухтинского песка с добавлением минеральных добавок в количестве 10 % от массы извести.

Экспериментальные данные (табл. 3.6) показывают, что введение в известково-песчаный состав обожженной глины способствует повышению прочности при сжатии в возрасте 28 суток воздушно-сухого твердения в зависимости от температуры обжига и вида глины в 2,0-2,6 раза. При введении камешкирской глины наибольшее значение прочности при сжатии в возрасте 28 суток твердения достигается при введении в состав добавки, обожженной при температуре 400 °С, и составляет $R_{сж} = 1,75$ МПа, в то время как у состава без добавки – 0,84 МПа. При введении воробьевской глины, обожженной при температуре 450 °С, прочность повышается до 1,67 МПа. Введение белинской и иссинской глин после обжига при температуре 500 °С способствуют повышению прочности составов до 2,2 и 1,68 МПа соответственно.

Результаты проведенных исследований подтверждают, что добавление в известково-песчаный состав низкообжиговой глины способствует увеличению прочности известковых композитов на 6-26 % по сравнению с метакаолинитом за счет образующегося при температуре 400-500 °С одноводного каолинита, который в водной щелочной среде распадается на ионы $Al(OH)^{2+}$ и SiO_3^{2-} . Бесконечный нанорадикал $[SiO_3]_{\infty}^{2-}$ обладает повышенной активностью в водной среде к оксиду и гидрату кальция, в то время как бесконечные слои из радикала $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$ каолинита и конечный радикал $[Si_2O_7]^{6-}$ в метакаолините имеют малую активность к извести [121].

а)



б)

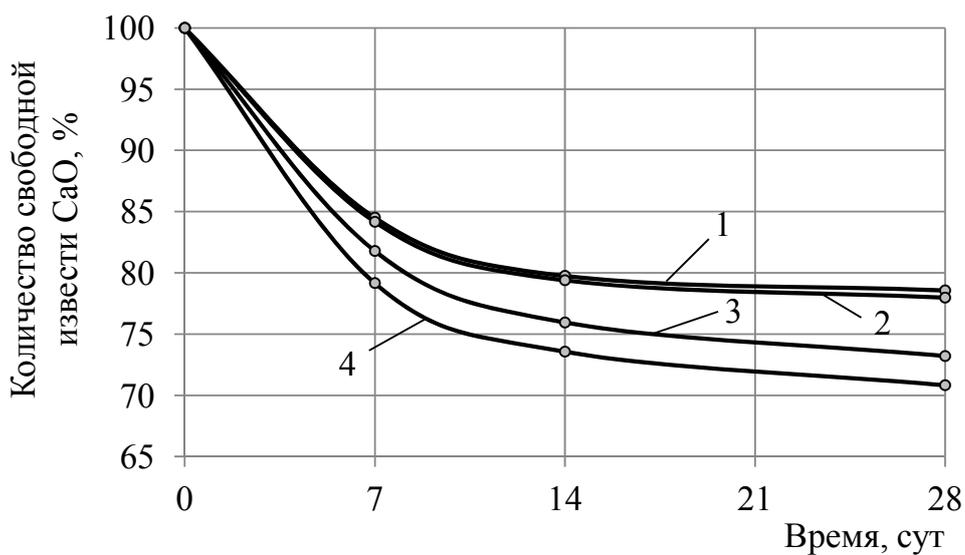


Рис. 3.13. Кинетика изменения концентрации свободной СаО в известково-песчаных составах с добавлением глины Белинского (а) и Камешкирского (б) месторождений:
1 – контрольный состав без глины;
2 – без обжига; 3 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
4 – после обжига при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Т а б л и ц а 3.6

Влияние температуры обжига на значение предела прочности при сжатии $R_{сж}^*$, МПа

Место-рождение глины	Без добавки	С добавкой глины без обжига	Температура обжига глины, °С				
			400	450	500	550	600
Камешкирское	0,84±0,03	1,22±0,04	1,75±0,03	1,70±0,02	1,69±0,02	1,63±0,01	1,58±0,02
Воробьевское		0,95±0,02	1,28±0,03	1,67±0,02	1,55±0,02	1,52±0,04	1,5±0,03
Белинское		1,31±0,05	1,62±0,02	1,71±0,06	2,2±0,04	1,98±0,01	1,78±0,04
Иссинское		0,95±0,04	1,45±0,05	1,57±0,02	1,68±0,03	1,64±0,02	1,58±0,03

Примечание. При значении доверительной вероятности, составляющей 95 %.

Для исследования процесса дегидратации глины Воробьевского месторождения проводился ее дифференциально-термический анализ (ДТА) (рис. 3.14) [2, 134]. При анализе полученной термограммы установлено, что в воробьевской глине присутствует 6,1 % связанной воды, которая постепенно удаляется до температуры 1000 °С с образованием новых минералов. Результаты анализа приведены в табл. 4.6. При обжиге глины при температуре 400 °С удаляется 2,2 % воды, при 500 °С – 3,4 %, при 550 °С – 3,7 %, при 600 °С – 4,0 %. Установлено (рис. 4.14), что половина связанной воды в количестве 2,9 % в воробьевской глине удаляется при температуре 450 °С, при которой образуется одноводный каолинит, придающий минеральной добавке наибольшую активность к извести (табл. 3.6).

На рис. 3.15 приведены кривые кинетики набора прочности известковых составов по результатам аппроксимации опытных данных по определению прочности при сжатии исследуемых образцов. Аппроксимация данных производилась с помощью программы CurveExpert 1.3. Точками на рисунках обозначены экспериментальные значения предела прочности при сжатии известковых образцов.

Исходя из результатов аппроксимационных и экспериментальных исследований (рис. 3.15), следует, что глины после обжига при температурах 400-500 °С (кривая 2) способствуют более интенсивному структурообразованию известково-песчаных образцов, чем глины, обожженные при температуре 600 °С (кривая 1).

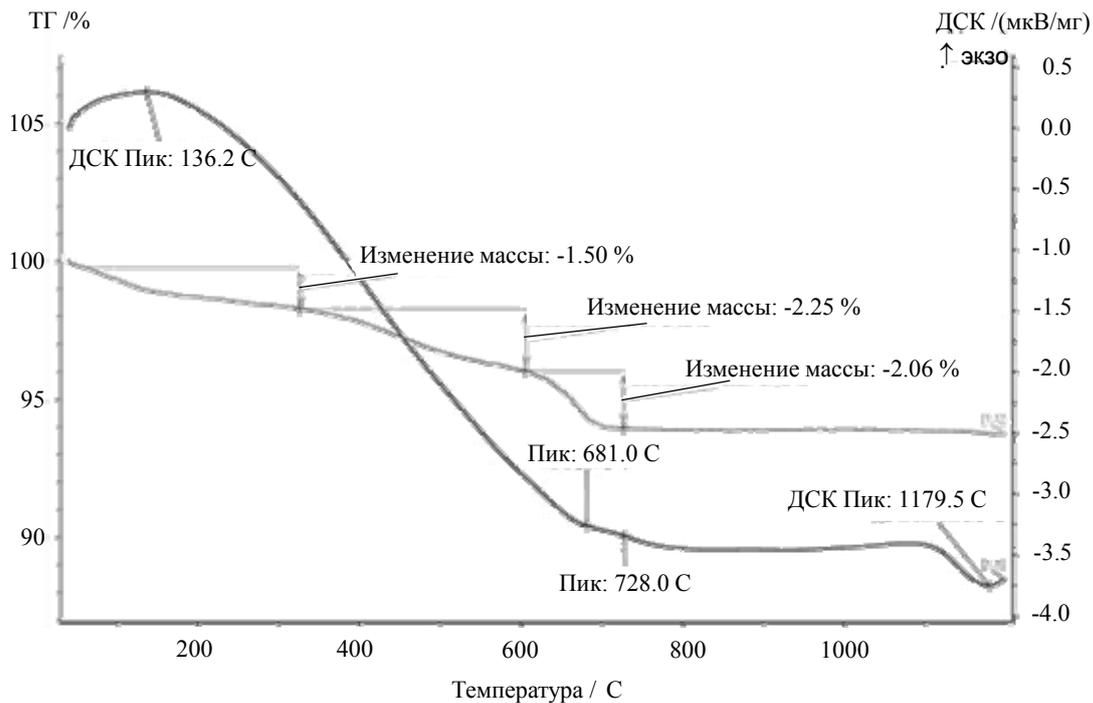
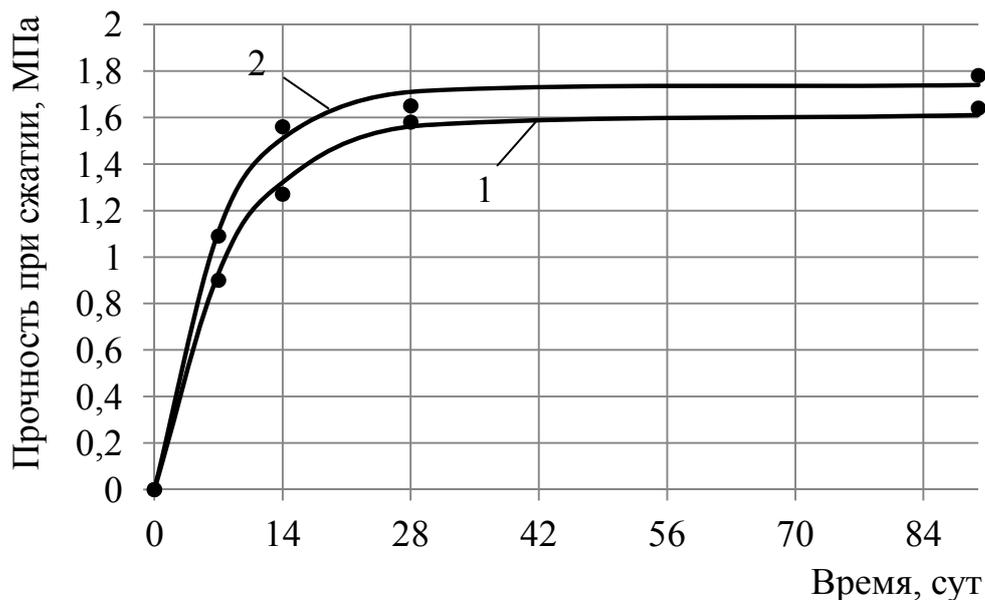


Рис. 3.14. Дериватограмма глины Воробьевского месторождения

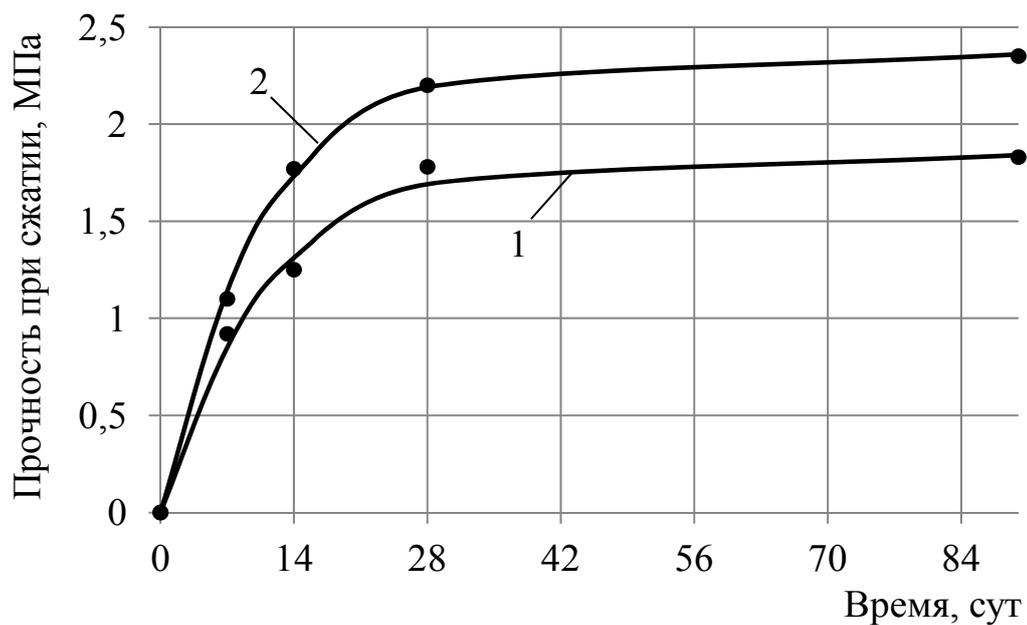
Дополнительно были проведены исследования по оценке кинетики твердения образцов с добавлением минеральных добавок, способствующих наибольшему увеличению прочности (1,67-2,20 МПа), и с введением глины после обжига при температуре 600 °С. Образцы готовились также на основе песка Ухтинского месторождения с концентрацией минеральных добавок 10 % от массы извести.

а)



- 1 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 2 – после обжига при $t=450\text{ }^{\circ}\text{C}$

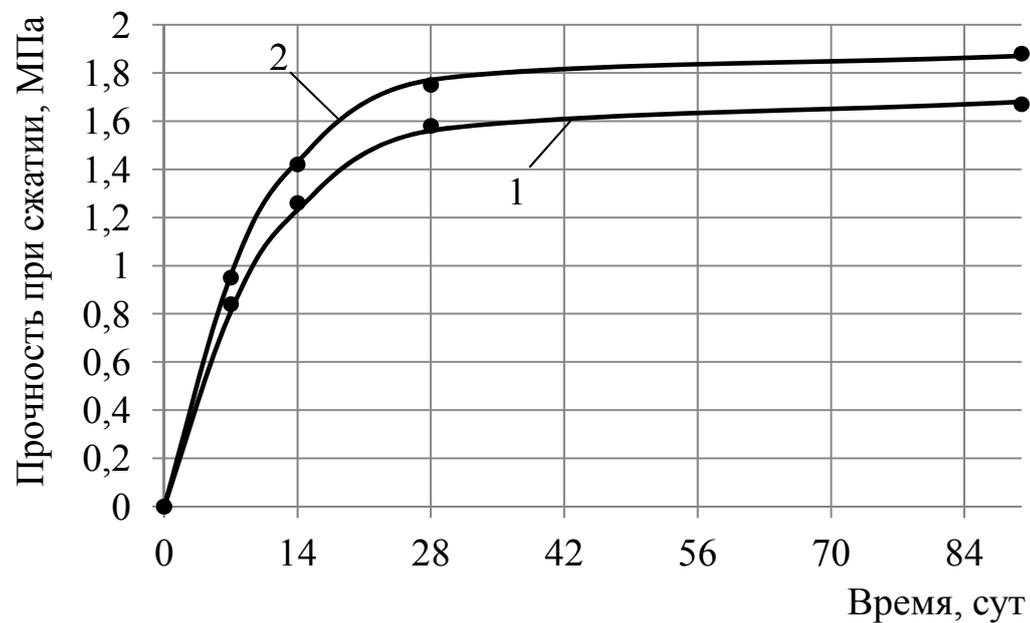
б)



1 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;

2 – после обжига при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

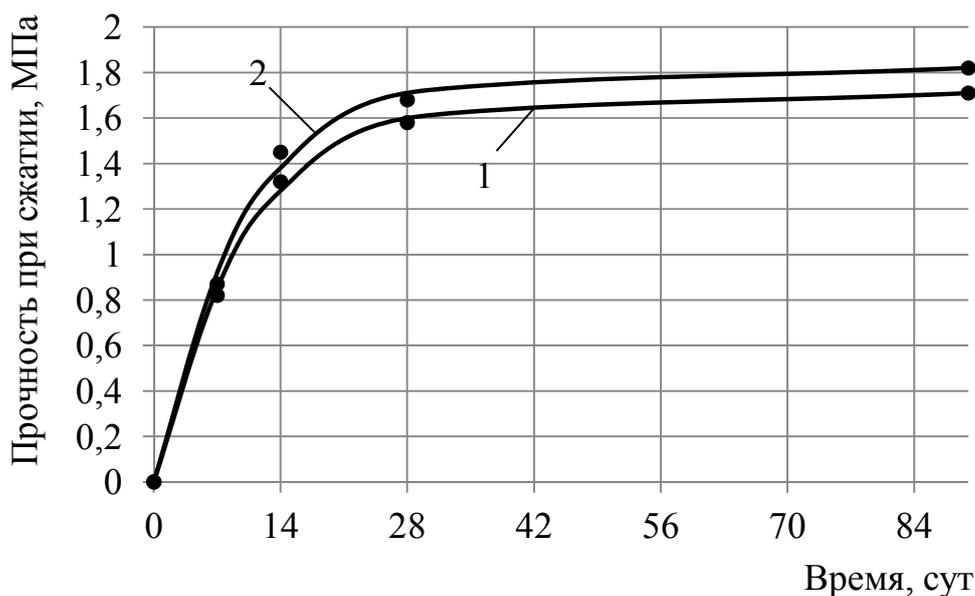
в)



1 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;

2 – после обжига при $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

г)



- 1 – после обжига при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 2 – после обжига при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 3.15 – Кинетика набора прочности известково-песчаных составов с добавлением глины месторождения:
 а) Воробьевское; б) Белинское; в) Камешкирское; г) Иссинское

Кривые, представленные на рис. 3.15, описываются экспоненциальным уравнением

$$y = a(1 - e^{-bx}), \quad (3.5)$$

- где a – константа, учитывающая максимально-возможную прочность при сжатии;
 b – константа скорости структурообразования;
 x – время твердения.

Значения константы скорости структурообразования b приведены в табл. 3.7.

Анализ результатов расчета свидетельствует, что при низкотемпературном обжиге глины значение константы скорости структурообразования выше по сравнению с обжигом глины при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Так, константа скорости структурообразования b для известковых составов с добавлением воробьевской глины после обжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила $0,123\text{ МПа/сут}$, в то время, как для составов с глиной, обожженной при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $0,146\text{ МПа/сут}$. Аналогичная закономерность наблюдается и с введением минеральных добавок на основе белинской, камешкирской и иссинской глин.

Т а б л и ц а 3.7

Значения констант уравнения кинетики набора прочности

Месторождение глины	Температура обжига глины, °С	<i>a</i>	<i>b</i>
Воробьевское	450	1,744	0,146
	600	1,611	0,123
Белинское	500	2,360	0,095
	600	1,838	0,090
Камешкирское	400	1,873	0,103
	600	1,681	0,094
Иссинское	500	1,817	0,102
	600	1,707	0,099

В табл. 3.8 приведены результаты исследований по влиянию органо-минеральной добавки на твердение известково-песчаного состава. Концентрация органо-минеральной добавки составляла 1 %

Т а б л и ц а 3.8

Влияние минеральных и органо-минеральных добавок на показатель $R_{сж}^*$ известковых составов

Месторождение заполнителя	Содержание добавки, %		Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа		
	органоминеральной	минеральной	7сут	14сут	28 сут
Нижне-Аблязовское	-	-	0,79±0,05	1,23±0,04	1,38±0,02
	1	-	0,76±0,02	1,28±0,04	1,36±0,03
	1	10	1,31±0,03	2,07±0,05	2,47±0,03
Ухтинское	-	-	0,58±0,04	0,79±0,02	0,84±0,03
	1	-	0,6±0,03	0,82±0,03	0,88±0,02
	1	10	1,15±0,02	1,54±0,01	1,65±0,04

Примечание. При значении доверительной вероятности, составляющей 95 %.

Анализ данных табл. 3.8 показывает, что органо-минеральная добавка не снижает показателей прочности при сжатии известково-песчаных составов как с применением ниже-аблязовского песка, так и при использовании ухтинского песка.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что известковые составы характеризуются высокой водопотребностью и медленным набором прочности [19]. С целью регулирования приведенных недостатков известковых отделочных составов в рецептуру сухой смеси вводились пластифицирующие добавки и редиспергируемые

порошки [26]. С целью выбора оптимального пластификатора для разрабатываемых ССС исследовались отечественные пластифицирующие добавки Кратасол ПЛ, Хидетал П-4, С-3, СП-3, а также импортные добавки Melment[®] F15G и Melflux[®] 1641F (табл. 3.9-3.11).

Т а б л и ц а 3.9

Основные показатели суперпластификатора С-3

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели
1	Массовая доля активного вещества в пересчете на сухой продукт, % не менее	90
2	Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора с массовой долей 2,5%	7,0-9,0
3	Пластифицирующий эффект без снижения прочности во все сроки твердения, мм, не менее	125
4	Плотность не менее, кг/ м ³	500

Добавка Melment F 15G представляет собой сульфонированный порошковый продукт поликонденсации на основе меламина, полученный методом распылительной сушки (табл. 3.10).

Т а б л и ц а 3.10

Основные показатели Melflux 1641 F и Melment F 15G

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели	
		Melflux 1641 F	Melment F 15G
1	Внешний вид	порошок белого цвета	
2	Химическая основа	меламинформальдегид	поликарбонат
3	Насыпная плотность, кг/м ³	750	510
4	Потери массы при нагревании, %	4,0	2,0
5	рН 20% раствора при 20°С	7-10	6,5-8,5
6	Рекомендуемая дозировка (масс. % на массу вяжущего)	0,2-2,0	0,05-1,5

Т а б л и ц а 3.11

Основные показатели добавок Кратасол ПЛ, Хидетал П-4 и СП-3

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели		
		Кратасол ПЛ	Хидетал П-4	СП-3
1	Цвет порошка	темно-коричневый	от светло-жёлтого до тёмно-коричневого	коричневый
2	Массовая доля сухих веществ, % не менее	95	92	90
3	Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора с массовой долей 2,5 %	4,5-6	≥4,5	8±1
4	Содержание хлоридов, % не более	0,1	0,1	0,1

В качестве редиспергируемых порошков применяли добавки Neolith 7200 и Mowilith Pulver DM 1142 P, которые содержат антикоагулянты и средства против слеживания. Редиспергируемые полимерные порошки Neolith[®] производятся на базе сополимеров винилацетата, акрилатов и версататов. Редиспергируемые порошки Mowilith[®] производятся методом распылительной сушки водных синтетических дисперсий на базе сополимеров винилацетата, этилена, акрилатов и версататов. Добавка Mowilith Pulver DM 1142 P – это редисперсионный порошок в виде мономеров винилацетата, этилена и поливинилового спирта.

Показателем снижения водопотребности пластифицирующих добавок является их водоредуцирующий эффект. При оценке водоредуцирующего эффекта концентрация пластификаторов составляла 0,7% от массы извести. Результаты проведенных экспериментов показали, что добавки С-3 и СП-3 обладают одинаковыми и наиболее высокими значениями водоредуцирующего коэффициента, составляющими 1,6, в то время как у добавок Кратасол ПЛ и Хидетал П-4 они составили лишь 1,4. С зарубежными добавками водоредуцирующего эффекта, равного 1,5, удалось достигнуть при концентрации

пластификаторов Melment^R F15G и Melflux^R 1641F соответственно 2 % и 1,5 % от массы извести, так как при невысоких дозировках никакого пластифицирующего эффекта не наблюдалось.

С учетом высокой стоимости добавок зарубежного производства и их невысокого пластифицирующего эффекта при дальнейшей разработке составов ССС применяли отечественную добавку С-3.

В табл. 3.12 приведены результаты определения водоредуцирующего эффекта добавки С-3 с различной концентрацией в известковых составах с добавлением мелкого заполнителя. Исследовались известково-песчаные составы на основе ухтинского и ниже-аблязовского песков.

Т а б л и ц а 3.12

Водоредуцирующий эффект пластификатора С-3

Месторождение заполнителя	Концентрация пластифицирующей добавки, %						
	0,7	1	1,2	1,5	1,7	2	2,5
Ниже- Аблязовское	-	-	1,16	1,23	1,34	1,38	-
Ухтинское	1,11	1,31	-	-	-	-	-

Исходя из результатов проведенных испытаний, при разработке состава ССС оптимальным содержанием пластификатора С-3 для смеси из ниже-аблязовского песка будет являться 2 % от массы извести, для ухтинского песка – 1 % от массы извести.

При дальнейшей разработке состава ССС были проведены исследования по определению влияния водоредуцирующего эффекта пластификатора С-3 на показатели прочности известковых составов (табл. 4.9). Водоизвестковое соотношение (В/И) подбиралось с учетом водоредуцирующего эффекта пластификатора.

Результаты экспериментальных данных показали, введение в известково-песчаный состав суперпластификатора С-3 способствует возрастанию прочности при сжатии известковых композитов с применением ухтинского песка в 2,3 раза, с применением ниже-аблязовского песка – в 1,9 раза (табл. 3.13).

В то же время совместное введение в состав ССС пластификатора С-3 с минеральными добавками способствовало дополнительному повышению прочности известково-песчаных композитов по сравнению с контрольным составом. При применении ухтинского песка прочность при сжатии составила 2,14 МПа, с ниже-аблязовским песком – 3,56 МПа.

Для более интенсивного набора прочности и улучшения адгезионной прочности отделочных покрытий на основе известковых ССС предлагается дополнительно в небольших количествах вводить релаксированные порошки. В водном растворе сухой смеси релаксированный порошок превращается в клеящую полимерную субстанцию, которая после высыхания оставляет эластичные мостики в порах наносимого на основу отделочного материала и на его границе с основой. Эти мостики обеспечивают высокую адгезию с основой штукатурки.

Т а б л и ц а 3.13

Изменение прочности при сжатии известковых составов при добавлении пластифицирующей добавки

Месторождение заполнителя	В/И	Содержание С-3, %	Содержание минеральной добавки, %	Прочность при сжатии, МПа		
				7 сут	14 сут	28 сут
Ухтинское	1,4	-	-	0,58	0,79	0,84
	1,07	1	-	1,29	1,81	1,97
	1,07	1	10	1,49	1,97	2,13
Нижне- Аблязовское	1,75	-	-	0,79	1,23	1,38
	1,27	2	-	1,34	2,29	2,6
	1,27	2	10	1,48	2,84	3,55

В качестве релаксированных порошков в работе применялись добавки Neolith 7200 [24] и Mowilith Pulver DM 1142 P в количестве 0,5 % и 1 % от массы сухих компонентов. Результаты исследований представлены в табл. 3.14.

Исходя из полученных результатов (табл. 3.14), при разработке состава ССС с применением ухтинского песка предлагается в рецептуру смеси вводить релаксированный порошок Mowilith Pulver DM 1142 P в количестве 1 %, так как именно данная концентрация показала наибольшую прочность при сжатии известкового композита ($R_{сж} = 2,52$ МПа).

Состав ССС с применением песка Нижне-Аблязовского месторождения характеризуется наибольшими показателями прочности при сжатии при введении порошка Mowilith Pulver DM 1142 P в количестве 1 % ($R_{сж} = 4,20$ МПа). Концентрация 0,5 % релаксированного порошка повышает прочность до $R_{сж} = 3,71$ МПа. В соответствии с

требованиями стандарта DIN V 18550(2005-04) [125], достаточная долговечность штукатурного покрытия, трещиностойкость и сопротивляемость внешним отрицательным воздействиям, обеспечиваются при показателях прочности на сжатие от 2,5 до 5,5 МПа. В связи с этим, целесообразней с экономической точки зрения применение ССС с концентрацией редиспергируемого порошка Mowilith Pulver DM 1142 P, составляющей 0,5 % от массы сухих веществ.

Т а б л и ц а 3.14

Изменение прочности при сжатии известковых составов при добавлении редиспергируемых порошков

Месторождение заполнителя	В/И	Содержание С-3, %	Содержание органически-минеральной добавки, %	Содержание минеральной добавки, %	Содержание, %		Прочность при сжатии $R_{сж}$ МПа		
					Neolith 7200	Mowilith Pulver DM 1142 P	7 сут	14 сут	28 сут
Ухтинское	1,07	1	-	-	-	-	1,29	1,81	1,97
	1,07	1	1	10	-	-	1,47	1,96	2,14
	1,07	1	1	10	0,5	-	1,54	2,07	2,23
	1,07	1	1	10	1	-	1,63	2,21	2,37
	1,07	1	1	10	-	0,5	1,56	2,15	2,3
	1,07	1	1	10	-	1	1,84	2,35	2,52
Нижне- Аблязов- ское	1,27	2	-	-	-	-	1,34	2,29	2,6
	1,27	2	1	10	-	-	1,49	2,85	3,56
	1,27	2	1	10	0,5	-	1,75	3,19	3,65
	1,27	2	1	10	1	-	1,83	3,42	3,96
	1,27	2	1	10	-	0,5	1,80	3,27	3,71
	1,27	2	1	10	-	1	1,95	3,63	4,20

3.3. Реологические и технологические свойства сухих строительных смесей с применением добавок на основе смешанослойных глин

Реологические свойства известково-песчаных составов оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3 [102]. Для этого в исследуемую систему с определенным интервалом погружался металлический конус, на который действовала нагрузка с одинаковой массой. Измерение проводилось систематически вплоть до момента превращения смеси в

известковый камень. Пластическую прочность известкового теста P_m (МПа) рассчитывается по формуле

$$P_m = K_\alpha \frac{F}{h_m^2}, \quad (3.6)$$

где F – нагрузка на конус, г;

h_m – глубина погружения конуса, см;

K_α – константа конуса, причем

$$K_\alpha = \frac{1}{\pi} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \operatorname{ctg}\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (3.7)$$

где α – угол при вершине конуса (в его осевом сечении).

Оценивалось влияние минеральной добавки на кинетику изменения пластической прочности составов. Готовились составы на нижеаблязовском заполнителе (известь-песок = 1:4) с добавлением белинской глины до и после обжига при температурах 500 и 600 °С (рис. 3.16).

Установлено, что минеральные добавки повышают пластическую прочность на ранних сроках твердения (рис. 3.16). Наиболее быстрый рост пластической прочности наблюдался для состава с добавлением белинской глины после обжига при 500 °С (рис. 3.15, кривая 4), пластическая прочность через 67 часов с момента затворения составила 0,064 МПа, в то время, как для состава с добавкой глины, обожженной при температуре 600 °С, - 0,054 МПа.

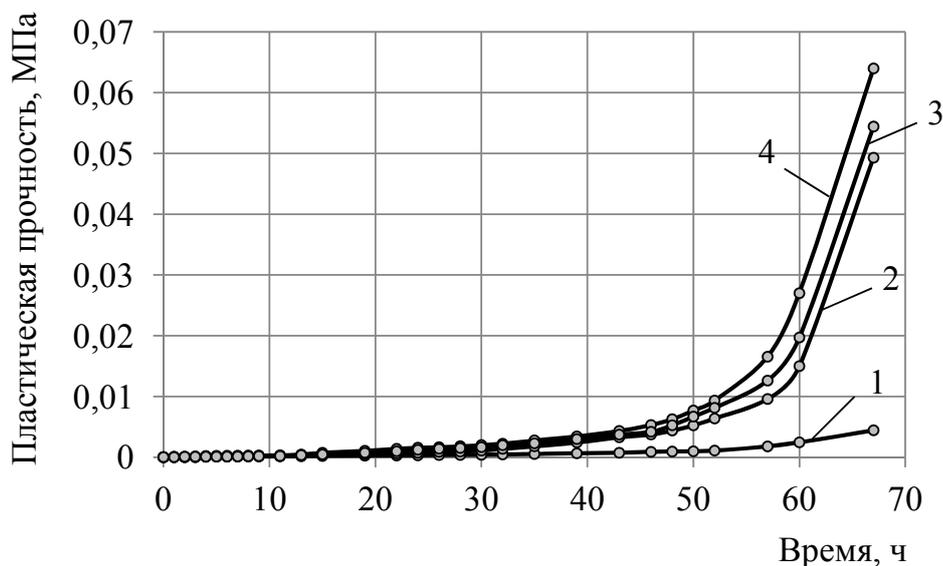


Рис. 3.16. Влияние температуры обжига глины на кинетику изменения пластической прочности смеси:
 1 – контрольный состав (без добавки); 2 – содержание глины 10 % от массы извести (без обжига); 3 – содержание глины 10 % от массы извести (глина обожжена при температуре 600 °С); 4 – содержание глины 10 % от массы извести (глина обожжена при температуре 500 °С)

Ускорение набора прочности известково-песчаных составов и последующее ее повышение возможно за счет уменьшения водопотребности смеси. С этой целью при разработке составов ССС в их рецептуру вводилась пластифицирующая добавка С-3 (с учетом водоредуцирующего эффекта) [56]. На рис. 3.17 представлены графики влияния рецептуры ССС на кинетику изменения пластической прочности известково-песчаных составов на основе ниже-аблязовского и ухтинского песков. Водоизвестковое отношение В/И контрольных составов (рисунок 3.17) с ниже-аблязовским песком составляло 1,75, с ухтинским песком – 1,4. При введении суперпластификатора С-3 водоизвестковое соотношение составов на основе ниже-аблязовского песка сократилось до 1,27, на основе ухтинского – до 1,07.

Как показали результаты проведенных исследований, введение в известково-песчаный состав пластификатора С-3 повышает скорость набора пластической прочности (рис. 3.17, кривая 3). Введение в состав минеральных добавок совместно с пластификатором С-3 существенно влияет на кинетику твердения и реологические показатели известково-песчаного композита. Так, например, пластическая прочность состава с ниже-аблязовским песком, содержащего добавку С-3 в количестве 2 % от массы извести, составила 0,064 МПа через 36 ч с начала твердения (рис. 3.16,а, кривая 3), тогда как пластическая прочность состава, содержащего пластификатор С-3 и 10 % минеральной добавки 0,064 МПа уже через 23 часа с момента затворения (рис. 3.16, а, кривая 4). Аналогичная закономерность наблюдается и в составах с ухтинским песком.

Поскольку декоративные штукатурки наносятся тонким слоем, то потеря влаги в отделочном составе сопровождается повышением жёсткости смеси, осложняя технологические операции по выравниванию отделочного слоя, повышая трудоёмкость выполняемых работ. В связи с этим, важной характеристикой декоративной отделочной смеси является водоудерживающая способность, позволяющая сохранить подвижность смеси в течение определенного времени.

В табл. 3.15 и 3.16 приведены данные влияния органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок на водоудерживающую способность и начальную пластическую прочность составов с применением ухтинского и ниже-аблязовского песков.

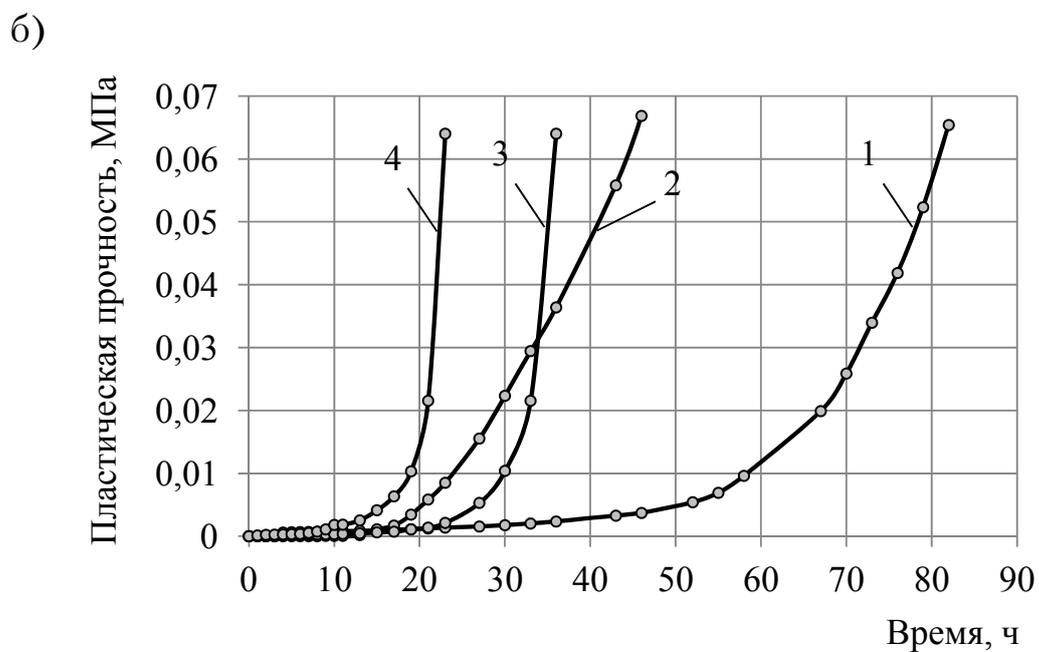
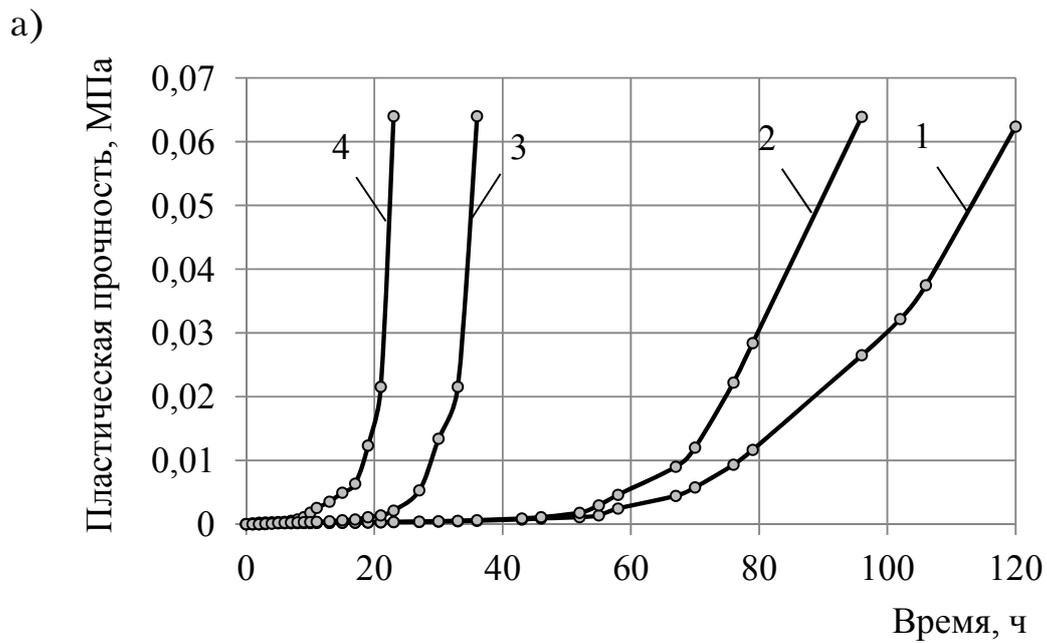


Рис. 3.17. Влияние рецептуры ССС на кинетику изменения пластической прочности смеси на основе ниже-аблязовского (а) и ухтинского (б) песков:
 1 – контрольный состав без добавки;
 2 – содержание минеральной добавки 10 %; 3 – с добавлением С-3;
 4 – содержание минеральной добавки 10 % + С-3

Содержание минеральной и органоминеральной добавок бралось от массы извести в количестве соответственно 10 и 1 %. Количество добавки Mowilith Pulver DM 1142 P составляло 1 % от массы сухого вещества. Содержание суперпластификатора С-3 в составах с нижнеаблязовским песком составляло 2 %, с ухтинским песком – 1 %. В качестве контрольного был принят известково-песчаный состав с соотношением И:П = 1:4. Для сравнения в работе также использовали добавку органобентонит. Содержание органобентонита составляло 1 % от массы извести.

Т а б л и ц а 3.15

Влияние рецептуры ССС с ухтинским песком
на его реологические и технологические характеристики

Состав	В/И	Водоудерживающая способность, %	Начальная пластическая прочность, τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$
Контрольный без добавок	1,4	96,1	8,48
то же + органоминеральная добавка (1 %)	1,4	96,5	4,58
то же + органобентонит (1 %)	1,4	96,7	5,48
то же + минеральная добавка (10 %)	1,4	97,0	5,04
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %)	1,4	97,3	5,73
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3(1 %)	1,07	97,4	5,77
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3 (1 %) + Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	1,07	98,0	5,12

Из экспериментальных данных (табл. 3.16) следует, что известковые составы с органоминеральной и минеральной добавками характеризуются достаточной водоудерживающей способностью, составляющей 96,5-98 %.

Таблица 3.16

Влияние рецептуры ССС с ниже-аблязовским песком на его реологические и технологические характеристики

Состав	В/И	Водоудерживающая способность, %	Начальная пласти-ческая прочность τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$
Контрольный без добавок	1,75	96,5	4,40
то же + органоминеральная добавка (1 %)	1,75	97,0	2,38
то же + минеральная добавка (10 %)	1,75	96,9	2,57
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %)	1,75	97,3	3,03
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3 (2 %)	1,27	97,6	3,13
то же + органоминеральная добавка (1 %) + минеральная добавка (10 %) + С-3 (2 %) + Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	1,27	98,3	2,85

Как показали результаты проведенных исследований, совместное введение органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок в рецептуру ССС способствует повышению водоудерживающей способности составов с ухтинским песком до 98 %, с ниже-аблязовским песком – до 98,3 %.

4. ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОТДЕЛОЧНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ СУХОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ

4.1. Оценка устойчивости к сползанию отделочного слоя на основе сухой строительной смеси

Одной из проблем при выполнении штукатурных отделочных работ является сползание растворных смесей после их нанесения на вертикальные поверхности. В течение времени, пока раствор ещё не потерял своих пластических свойств, под действием силы тяжести может происходить смещение слоёв раствора относительно друг друга, в результате чего происходит деформация и нарушение сплошности штукатурного покрытия [70, 104,]. В связи с изложенным, актуальной является проблема повышения устойчивости к сползанию отделочного слоя.

В работах [64, 116] оценка устойчивости к сползанию отделочного слоя заключалась в следующем. Отделочный слой толщиной δ и высотой h жестко скреплен с материалом стены (подложкой). Слой нагружен объемными силами ρ . На границе слоя возникают касательные напряжения τ , которые удерживают в равновесии рассматриваемый слой

Для оценки условия нахождения слоя покрытия в равновесии (отсутствии «сползания») можно воспользоваться неравенством

$$|\tau_{\max}| = 4\gamma\delta \leq \tau_{\text{сд}}, \quad (4.1)$$

где γ – средняя плотность материала отделочного слоя.

Значения $\tau_{\text{сд}}$ суммируются из предельного напряжения сдвига τ_0 – реологической характеристики и адгезионной прочности покрытия и подложки $\tau_{\text{ад}}$

$$\tau_{\text{сд}} = \tau_0 + \tau_{\text{ад}}. \quad (4.2)$$

Учитывая, что в начальный момент нанесения отделочного слоя величина $\tau_{\text{ад}}$ очень мала, выражение (4.2) может быть записано в виде

$$\tau_{\max} < k\tau_0, \quad (4.3)$$

где k – коэффициент, учитывающий вклад адгезионной прочности в условие (4.2).

Выражение (4.3) может быть использовано для определения оптимальной толщины покрытия, исключающей его сползание с вертикальной поверхности.

Для оценки влияния органоминеральной добавки на устойчивость к сползанию отделочного раствора были проведены следующие испытания. На стеклянную пластину и поверхность из цементно-песчаного раствора, расположенные горизонтально, были нанесены составы ССС толщиной 12 мм, после чего пластины поднимали в вертикальное положение. Определяли угол наклона пластины, при котором наблюдалось сползание отделочного раствора. Для сравнения приготавливались составы с применением добавки органобентонит в количестве 1 % от массы извести [61]. В качестве контрольного был принят известково-песчаный состав с ухтинским песком с соотношением И:П = 1:4. Водоизвестковое соотношение (В/И) при этом составляло В/И=1,4. Содержание органоминеральной добавки составляло от 1 % до 10 % от массы извести.

Результаты экспериментов показали, что на поверхности цементно-песчаного раствора устойчивость к сползанию отделочного слоя на основе исследуемых составов при толщине 12 мм сохраняется даже при угле наклона пластины, равного 90°, в то время как с поверхности стеклянной пластины сползание происходило уже при угле наклона 15°. Поэтому при определении предельного напряжения сдвига $\tau_{\text{сд}}$ известковых составов на стеклянной подложке угол наклона пластины составлял 14°. Такое различие обусловлено вкладом адгезионной прочности. Результаты расчетов и исследований приведены в табл. 4.1.

Установлено, что введение добавок органобентонита и органоминеральных добавок на основе смешанослойных глин приводит к снижению пластической прочности отделочного состава и повышению значений касательных напряжений τ_{max} (табл. 4.1). Значение пластической прочности τ_0 и максимальных напряжений τ_{max} контрольного состава составляют $\tau_0 = 8,48 \times 10^{-5}$ МПа и $\tau_{\text{max}} = 101,41 \times 10^{-5}$ МПа, а при введении органоминеральной добавки в количестве 1 % соответственно – $\tau_0 = 4,58 \times 10^{-5}$ МПа и $\tau_{\text{max}} = 101,72 \times 10^{-5}$ МПа. Аналогичные закономерности наблюдаются и при введении органобентонита.

Результаты исследований показали, что при введении органоминеральной добавки увеличивается адгезионная прочность покрытия на растворной подложке (табл. 4.1). В то же время, наибольшие значения коэффициента, учитывающего вклад адгезионной прочности в условие (4.3), наблюдаются в составах с органоминеральной добавкой в количестве 1% от массы извести ($k=22,21$). С увеличением содержания

органоглины максимальные касательные напряжения τ_{max} увеличиваются при уменьшении адгезионной прочности $\tau_{ад}$.

Т а б л и ц а 4.1

Влияние органоминеральных добавок
на устойчивость к сползанию известковых составов

Состав	Пластическая прочность, τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$	Максимальные касательные напряжения, τ_{max} , МПа $\times 10^{-5}$	На растворной подложке		На стеклянной подложке
			коэффициент k	предельное напряжение сдвига, $\tau_{сд}$, МПа $\times 10^{-5}$	предельное напряжение сдвига, $\tau_{сд}$, МПа $\times 10^{-5}$
Известь: песок=1:4 (контрольный)	8,48	101,41	11,96	101,41	104,55
то же + органобентонит (1 %)	5,48	101,68	18,55	101,68	105,04
то же + органоминеральная добавка (1 %)	4,58	101,72	22,21	101,72	105,08
то же + органоминеральная добавка (3 %)	5,00	102,34	20,47	102,34	105,72
то же + органоминеральная добавка (5 %)	5,34	102,95	19,28	102,95	106,35
то же + органоминеральная добавка (10 %)	6,00	104,50	17,42	104,50	107,95

Исходя из данных табл. 4.1, можно говорить о том, что с увеличением содержания органоминеральной добавки в составе смеси увеличиваются как максимальные напряжения, так и силы сцепления растворной смеси на стеклянной подложке, благодаря которым известковый состав сохраняет стойкость к сползанию до угла наклона пластины 15°.

Были рассчитаны значения касательных напряжений в отделочном слое при различной толщине его нанесения на вертикальную поверхность (табл. 4.2).

Установлено, что максимальные значения касательных напряжений при толщине отделочного слоя 10-15 мм составляют $\tau_{\max} = 84,77 \times 10^{-5} - 127,15 \times 10^{-5}$ МПа, что значительно выше пластической прочности. Однако сползание отделочного раствора происходит лишь при толщине 15 мм. Очевидно, устойчивость отделочного слоя к сползанию до толщины 12 мм обусловлена вкладом адгезионной прочности $\tau_{\text{ад}}$.

Т а б л и ц а 4.2

Максимальные значения касательных напряжений
в отделочном слое

Максимальные значения касательных напряжений при толщине слоя, $\tau_{\text{тах}}, \text{МПа} \times 10^{-5}$		
10 мм	12 мм	15 мм
84,77	101,72	127,15

Методы определения устойчивости к сползанию растворов также изложены в стандарте DIN EN 1308 [124]. Согласно данному стандарту на бетонную плиту наносится толстый слой раствора, к которому после 2 мин прикладываются плитки размером 10×10 см с нагруженным грузом весом 5 кг. Через 30 секунд с момента нагружения груз снимается с поверхности раствора, и бетонная плита устанавливается в вертикальное положение на 20 мин. По истечении этого времени бетонная плита вновь возвращается в горизонтальное положение и измеряется расстояние между жестко закрепленной линейкой и плитками. При этом сползание плиток должно быть не более 0,5 мм.

В отечественном стандарте ГОСТ 10277 [30] приведена методика определения стекания раствора с вертикальной поверхности визуальным методом. Для этого пластинку с нанесенным раствором устанавливают в вертикальном положении (по длине пластинки) и выдерживают ее в течение 30 мин. Исследуемый раствор не должен стекать.

В работе устойчивость отделочного слоя к сползанию оценивалась визуальным методом. Для этого исследуемый раствор наносился на бетонную поверхность площадью 10×10 см с толщиной слоя от 5 до 20 мм и выдерживался в вертикальном положении в течение 5 мин, по истечении которого оценивалась устойчивость к сползанию.

В качестве контрольного был принят известково-песчаный состав с ухтинским песком с соотношением И:П = 1:4. Содержание минеральной, органоминеральной и пластифицирующей добавок бралось в % от массы извести. Количество добавки Mowilith Pulver DM 1142 P составляло 1 % от массы сухого вещества. Для сравнения в работе также

использовали добавку органобентонит, содержание которого составляло 1 % от массы извести. Результаты исследований приведены в табл. 4.3.

Установлено, что низкой устойчивостью к сползанию характеризуется контрольный состав. Отделочный слой на основе такого состава обладает устойчивостью к сползанию лишь до толщины 5 мм, в то время состав с органоминеральной добавки сохраняет устойчивость к сползанию до толщины 15 мм. Такие же результаты получаются и при введении в рецептуру добавки органобентонит.

Введение в известково-песчаный состав суперпластификатора С-3 позволяет несколько повысить устойчивость к сползанию до толщины отделочного слоя 17 мм. Наличие в рецептуре растворной смеси добавок С-3 и органоглины позволяет повысить устойчивость к сползанию до толщины отделочного слоя 20 мм. Введение в рецептуру добавки релаксанта порошка Mowilith Pulver DM 1142 Р способствует повышению прилипаемости состава к отделяемой поверхности, повышению пластической прочности, что в целом способствует повышению устойчивости к сползанию состава. В составах с заполнителем из ниже-аблязовского карьера наблюдается аналогичная закономерность.

Дополнительно оценивалось смещение относительно жестко закрепленной линейки верхних слоев отделочного слоя, нанесенного толщиной 12 мм на бетонную поверхность. Экспериментальные данные показали, что смещение отделочного слоя на основе контрольного раствора составило 1 мм, на основе состава с органоглиной в количестве 1 % от массы извести – 0,3 мм, а при содержании органоглины 3 % и выше – смещения не наблюдается. При введении в рецептуру добавки органобентонита в количестве 1 % смещение также отсутствует.

Таблица 4.3

Устойчивость отделочного слоя к сползанию

Состав	Пределное напряжение сдвига, τ_0 , МПа $\times 10^{-5}$	Толщина слоя, мм					
		5	10	12	15	17	20
И:П=1:4, В/И=1,4 (контрольный)	8,48	-	+	+	+	+	+
И:П=1:4, В/И=1,4 + органоминеральная добавка (1 %)	4,58	-	-	-	+	+	+
И:П=1:4, В/И=1,4 + органобентонит (1 %)	5,48	-	-	-	+	+	+
И:П=1:4, В/И=1,07 + добавка С-3 (1 %)	9,00	-	-	-	-	+	+
И:П=1:4, В/И=1,07 + органоминеральная добавка (1 %) + добавка С-3 (1 %)	10,10	-	-	-	-	-	-
И:П=1:4, В/И=1,07 + органобентонит (1 %) + добавка С-3 (1 %)	9,33	-	-	-	-	-	-
И:П=1:4, В/И=1,07 + органоминеральная добавка (1 %) + добавка С-3 (1 %) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	12,34	-	-	-	-	-	-
И:П=1:4, В/И=1,07 + органобентонит (1 %) + добавка С-3 (1%) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	11,73	-	-	-	-	-	-

П р и м е ч а н и е . Знак (-) означает отсутствие сползания, знак (+) – наличие сползания отделочного слоя

4.2. Трещиностойкость покрытий на основе сухих строительных смесей

Список дефектов известковых покрытий, составляющих 80 % куммулятивной кривой диаграммы Парето, состоит в основном из трещин вдоль вертикального стыка по торцу здания, разнотонности окраски, отслаивания [42, 60, 105]. Это позволяет считать их источником «отказа» независимо от вида покрытий. При этом такой дефект как трещины по покрытию вдоль вертикального стыка панелей идет в диаграмме Парето на первом месте и составляет 22,6-66,6 % от общего числа дефектов в зависимости от вида покрытия и срока эксплуатации.

В связи с этим для увеличения стойкости известковых покрытий следует обеспечить их трещиностойкость [27]. Для оценки трещиностойкости покрытий на основе разработанной рецептуры ССС были проведены замеры усадочных деформаций покрытий в процессе отверждения. Усадочные деформации отделочных составов определялись с помощью оптического компаратора ИЗА-2 и вычислялись по формуле

$$\varepsilon = \frac{l_0 - l_i}{l_0} \cdot 100\%, \quad (4.4)$$

где l_0 – длина образца (расстояние между реперами) в начальный период твердения, мм;

l_i – длина образца в промежуточные периоды твердения, мм.

Измерение усадочных деформаций образцов проводилось в процессе их отверждения при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха $\varphi = 50-55$ % с помощью оптического компаратора ИЗА-2. Размеры образцов составляли $2 \times 2 \times 8$ см. На рис. 4.1-4.2 представлены графики изменения усадочных деформаций покрытий на основе составов, представленных в табл. 4.4.

Анализ данных (рис. 4.1-4.2) свидетельствует, что добавление в рецептуру ССС минеральных, органоминеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок способствует снижению усадочных деформаций. Так, у контрольного состава с применением нижеаблязовского песка (рис. 5.2, кривая 3) после 10 суток твердения значение усадочных деформаций составило $\varepsilon = 0,0625$ %, в то время, как у 4 состава за тот же период усадка достигла лишь $\varepsilon = 0,0327$ %.

Составы ССС

№ П/П	Состав	В/И	Содержание добавки, %			
			минеральной	органоминеральной	С-3	Mowilith Pulver DM 1142 P
1	Известь: ухтинский песок = 1:4	1,4	-	-	-	-
2	Известь: ухтинский песок = 1:4	1,07	10	1	1	1
3	Известь: ниже-аблязовский песок = 1:4	1,75	-	-	-	-
4	Известь: ниже-аблязовский песок = 1:4	1,27	10	1	2	0,5

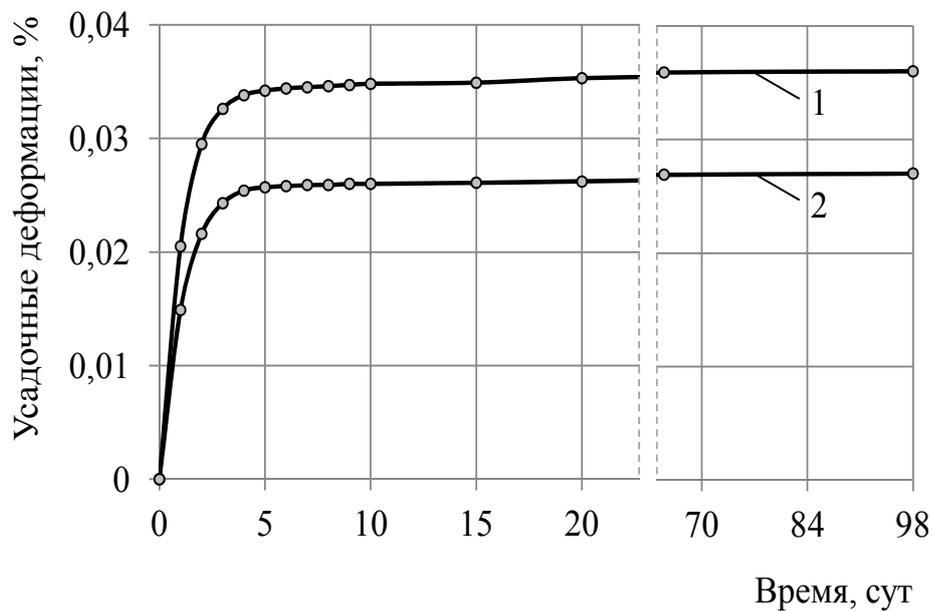


Рис. 4.1. Изменения усадочных деформаций в процессе твердения:
1 – состав (табл. 4.4); 2 – состав (табл. 4.4)

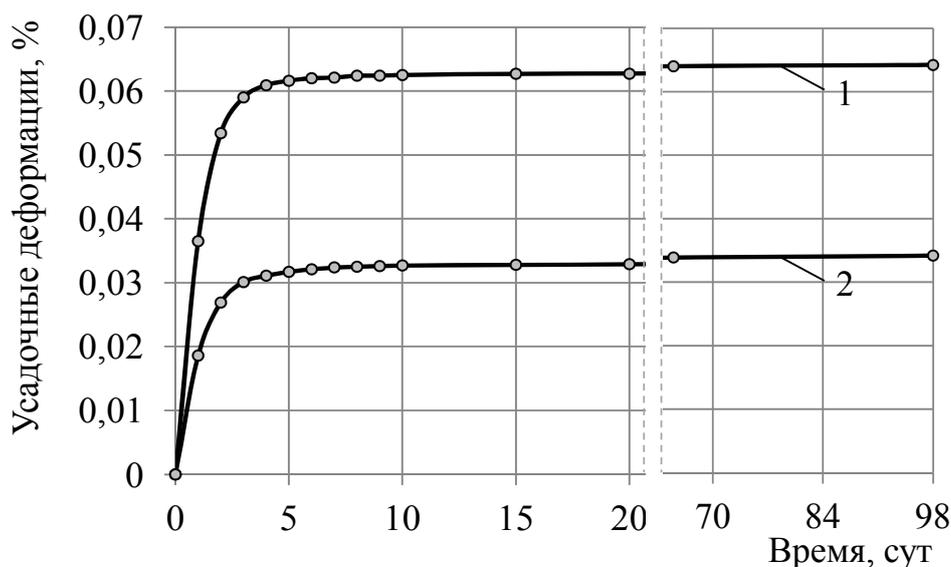


Рис. 4.2. Изменения усуточных деформаций в процессе твердения: 3 – состав (табл. 4.4); 4 – состав (табл. 4.4)

Наиболее интенсивный рост усуточных деформаций образцов происходит в течение 4 суток твердения, после чего наблюдается заметная стабилизация. Так, у 4-го состава в течение 5 суток твердения усуточные деформации возросли до $\varepsilon = 0,0317\%$, а после 98 суток твердения усадка увеличилась лишь на 8 % и составила $\varepsilon = 0,0342\%$.

Аналогичная закономерность наблюдается и у составов на ухтинском песке (рис. 4.1). При этом образцы на основе кварцевого песка по сравнению с образцами на ниже-аблязовском заполнителе характеризуются меньшими усуточными деформациями, составляющими после 98 суток твердения для 1-го состава $\varepsilon = 0,036\%$, для 2-го состава – $\varepsilon = 0,027\%$. По-видимому, данный факт обусловлен фракционными составами песков и коэффициентом угловатости их зерен. Кроме того, ниже-аблязовский песок характеризуется наличием глинистой составляющей.

Полученные данные свидетельствуют о достаточной усуточной трещиностойкости отделочного слоя на основе предлагаемых рецептур.

Известно, что трещины появляются также под действием внутренних и внешних факторов, вызывающих деформации растяжения, превышающие предельную растяжимость материала [103]. Учитывая данный факт, был проведен анализ деформативных свойств покрытий. Определение предела прочности при растяжении (когезионной прочности) проводилось по ГОСТ 18299-72* [32] на разрывной машине ИР 5057-50. Метод основан на растяжении испытуемого образца до

разрыва при скорости деформирования 1 мм/мин. Образцы составов размерами 1×1×5 см закреплялись в зажимах разрывной машины так, чтобы его продольная ось была расположена в направлении растяжения, а приложенные силы действовали равномерно по всему сечению образца. Испытания проводились при температуре воздуха 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 60 %.

Расчёт предела прочности при растяжении проводился по результатам испытания не менее четырех образцов каждого состава. Предел прочности при растяжении R_{kog} , МПа (Н/мм²) для каждого образца вычислялся по формуле

$$R_{kog} = \frac{F_{pi}}{S_{oi}}, \quad (4.5)$$

где F_{pi} – растягивающая нагрузка в момент разрыва, Н;

S_{oi} – начальная площадь поперечного сечения образца, мм².

Модуль упругости вычислялся по диаграмме «напряжение – деформация» по тангенсу угла наклона к оси абсцисс касательной (Z), проведенной к начальному прямолинейному участку диаграммы.

Модуль упругости для каждого образца ($E_{упр}$) в МПа вычислялся по формуле

$$E_{упр} = \frac{R'_{kogi}}{\varepsilon'_i} \cdot 100, \quad (4.6)$$

где R'_{kogi} – предел прочности при растяжении в момент отрыва касательной от диаграммы «напряжение – деформация», МПа;

ε'_i – относительное удлинение при разрыве, %.

Результаты экспериментов представлены на рис. 4.3-4.4 и в табл. 4.5.

Полученные результаты (рис. 4.3, 4.4) свидетельствуют о том, что добавление в рецептуру минеральных, органоминеральных и полимерных добавок позволяет получить материал с прочностью при растяжении до $R_{kog} = 0,35-0,36$ МПа. Относительные деформации составили $\varepsilon = 0,015$ мм/мм при применении ухтинского песка и $0,017$ мм/мм при применении ниже-аблязовского песка. У образцов на основе контрольных составов разрушение происходит при деформации, равной $\varepsilon = 0,013$ мм/мм.

Дополнительно трещиностойкость оценивалась по условному показателю трещиностойкости $K_{тр}$, который определялся как отношение прочности при изгибе к прочности при сжатию по формуле

$$K_{тр} = R_{изг} / R_{сж} . \quad (4.7)$$

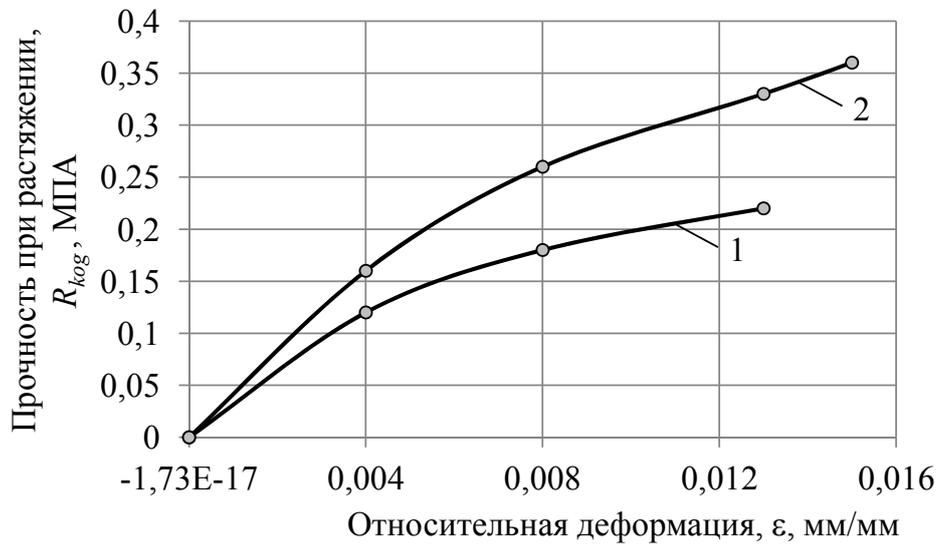


Рис. 4.3. Изменение относительных деформаций при растяжении известковых покрытий с использованием ухтинского песка: 1 – 1 состав (табл. 4.4); 2 – 2 состав (табл. 4.4)

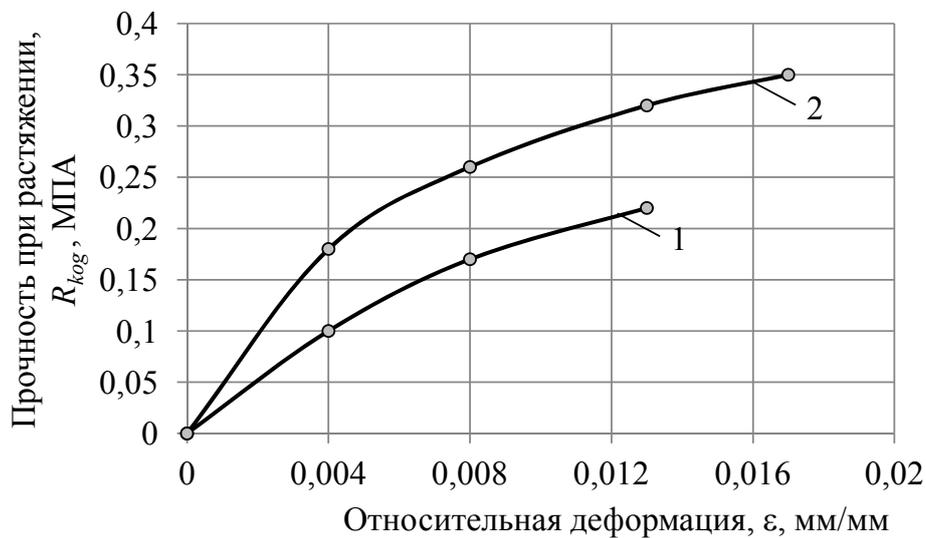


Рис. 4.4. Изменение относительных деформаций при растяжении известковых покрытий с использованием ниже-аблязовского песка: 1 – 3 состав (табл. 4.4); 2 – 4 состав (табл. 4.4)

В табл. 4.5 приведены результаты эксперимента. Результаты расчета показывают, что образцы покрытий обладают достаточной трещиностойкостью. Значения условного коэффициента трещиностойкости $K_{тр}$ составляют для контрольного состава с ухтинским песком $K_{тр} = 0,49$, для состава с тем же песком при введении минеральных, органоминеральных и полимерных добавок – 0,58, для контрольного состава с ниже-аблязовским песком – 0,46, для состава с этим же песком при введении минеральных, органоминеральных и полимерных добавок – 0,54.

Т а б л и ц а 4.5

Деформативные свойства покрытий на основе ССС

№ состава	В/И	Значения показателей					
		$E_{упр},$ МПа	$E_{деф},$ МПа	$\epsilon_{упр}^*$	$\epsilon_{пл}^*$	$K_{тр}$	$R_{kog},$ МПа
1	1,40	24,44	16,92	$\frac{0,0047}{36,15}$	$\frac{0,0083}{63,84}$	0,49	0,22
2	1,07	40,00	24,00	$\frac{0,0042}{28,00}$	$\frac{0,0108}{72,00}$	0,58	0,36
3	1,75	25,88	16,92	$\frac{0,0038}{29,23}$	$\frac{0,0092}{70,77}$	0,46	0,22
4	1,27	50,00	20,59	$\frac{0,0024}{14,11}$	$\frac{0,0146}{85,88}$	0,54	0,35

П р и м е ч а н и е . Над чертой приведены значения деформаций, мм/мм, под чертой – значение доли в общей деформации, %.

Растрескивание покрытий происходит, когда внутренние растягивающие напряжения достигнут значения когезионной прочности материала покрытия, т.е.

$$\sigma = R_{kog}. \quad (4.8)$$

Таким образом, для оценки монолитности отделочного слоя необходимо изучение напряженного состояния покрытий. В работах Г. И. Горчакова, Л. П. Орендлихер приведена расчетная схема оценки растрескивания отделочного слоя [28]. Данная схема была применена для оценки растрескивания отделочного слоя на основе разработанного состава ССС (рис. 4.5).

Был выполнен расчет напряжений, возникающих при усадке отделочного слоя, нанесенного на бетонное основание с помощью программного модуля SCAD Office 11. Число конечных элементов по высоте отделочного слоя при его толщине 5 мм составляло 10, а при

высоте 10 мм – 20. По ширине и длине число конечных элементов составляло 16.

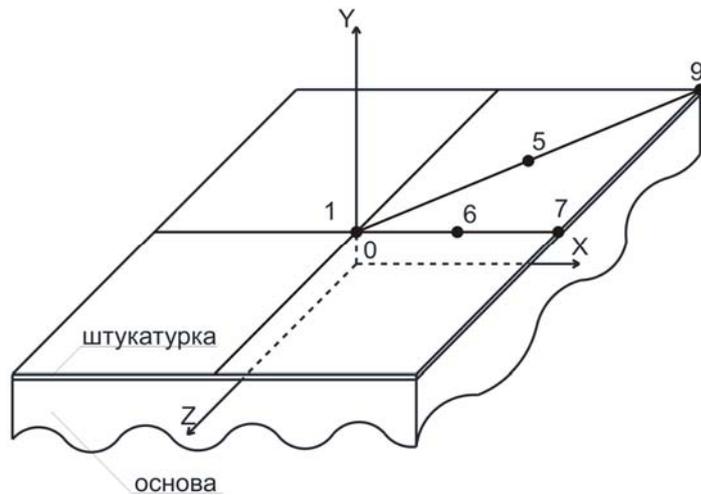


Рис. 4.5. Расчетная модель отделочного слоя

Рассматривался случай, когда усадочные проявления основы, на которую нанесен отделочный слой, полностью завершены, т.е. перемещения в зоне контакта отсутствуют. Расчет выполнялся для толщины отделочного слоя 5 и 10 мм. Размеры расчетной модели в плане были приняты равными 800×800 мм. По результатам расчета в программе SCAD Office 11.3 были построены графики распределения напряжений (рис. 4.6, 4.7).

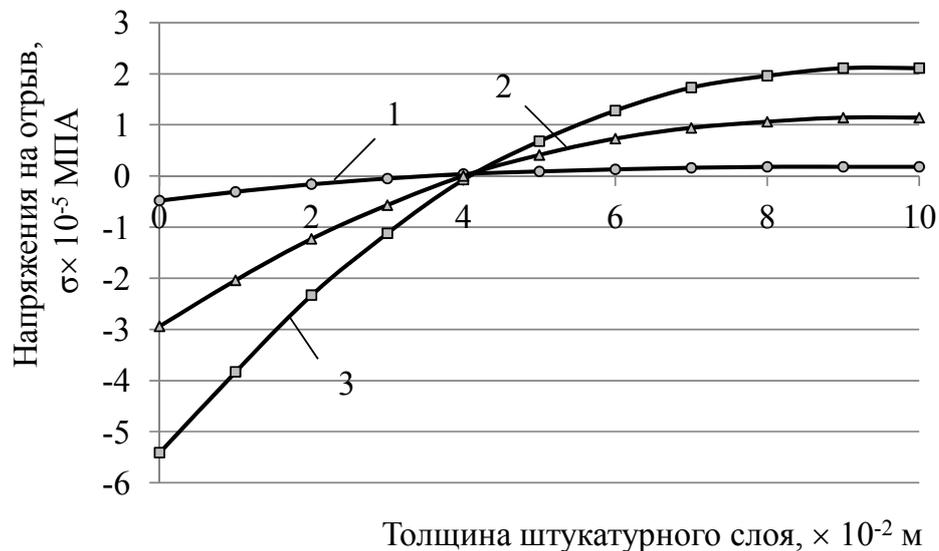


Рис. 4.6. Напряжения на отрыв σ_y :
1 – в точке 1; 2 – в точке 6; 3 – в точке 5

Как показывают результаты расчетов, при толщине отделочного слоя 5 мм напряжения на отрыв σ_y по высоте отделочного слоя в краевой зоне (точка 9) в контактном слое составляют $\sigma_y = 489,15 \times 10^{-5}$ МПа, а на поверхности – $\sigma_y = 111,07 \times 10^{-5}$ МПа. При увеличении толщины отделочного слоя до 10 мм напряжения на отрыв уменьшаются соответственно до $\sigma_y = 88,79 \times 10^{-5}$ МПа и $\sigma_y = 15,83 \times 10^{-5}$ МПа. В центре модели отделочного покрытия (точка 1) при толщине отделочного слоя 10 мм напряжения на отрыв σ_y в зоне контакта являются растягивающими и составляют $\sigma_y = 0,48 \times 10^{-5}$ МПа, а на поверхности – сжимающими и составляют $\sigma_y = 0,18 \times 10^{-5}$ МПа (рис. 4.6, кривая 1). По мере удаления от центра модели напряжения возрастают и в точке 5 в зоне контакта составляют $\sigma_y = 5,41 \times 10^{-5}$ МПа (растягивающие), а на поверхности – $\sigma_y = 2,11 \times 10^{-5}$ МПа (сжимающие) (рис. 4.6, кривая 3).

В зоне контакта отделочного слоя с основанием напряжения по оси X σ_x и по оси Z σ_z равны и их максимальные значения составляют $\sigma_x = \sigma_z = 7,4 \times 10^{-5}$ МПа (рис. 4.7).



Рис. 4.7. Нормальные напряжения в зоне контакта штукатурки с отделываемым покрытием по линии 1-7:
1 – по оси X σ_x ; 2 – по оси Z σ_z

Полученные значения растягивающих напряжений в отделочном слое свидетельствуют, что они значительно меньше когезионной прочности, составляющей $R_{kog} = 0,36$ МПа. Это обеспечивает усадочную трещиностойкость штукатурного слоя.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что составы из ССС на основе местного сырья удовлетворяют условиям трещиностойкости отделочных составов и могут применяться для декоративной внутренней отделки стен зданий и сооружений.

4.3. Прочность сцепления покрытий с подложкой

Важным свойством ССС является адгезионная способность покрытий на их основе к поверхностям отделяемых элементов [48]. Мерой оценки адгезионной способности отделочных покрытий является величина адгезионной прочности. Это показатель, зависящий от рецептуры отделочной композиции, вида и состояния подложки, технологии нанесения и условий формирования покрытий.

Адгезионная прочность суммируется из

$$R_{\text{адг}} = R_1 + R_2, \quad (4.9)$$

где R_1 – адгезионная прочность, обеспечиваемая силами физико-химического взаимодействия между подложкой и отделочным покрытием;

R_2 – адгезионная прочность, обеспечиваемая силами механического сцепления отделочного покрытия и подложки.

Для оценки адгезионной способности покрытий на основе разработанных ССС изучалась адгезионная прочность известково-песчаных отделочных составов с поверхностью цементно-песчаных подложек. Исследовались смеси с добавлением органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и модифицирующих добавок, а также контрольные составы (табл. 4.6).

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 4.6, свидетельствует, что контрольные составы (без добавок) характеризуются низкими значениями адгезионной прочности, составляющей для покрытий с ухтинским песком $R_{\text{адг}} = 0,19$ МПа, с ниже-аблязовским – $R_{\text{адг}} = 0,29$ МПа. По всей видимости, низкая клеящая способность обусловлена чрезвычайно медленным набором прочности при сжатии в ранние сроки твердения.

При введении в составы с ухтинским и ниже-аблязовским песками органоминеральных, минеральных, пластифицирующих и полимерных добавок значения адгезионной прочности увеличиваются до $R_{\text{адг}} = 0,60-0,76$ МПа (в зависимости от вида заполнителя).

Адгезионные свойства отделочных составов

Состав	В/И	Адгезионная прочность, $R_{адг}$, МПа
Известь:ухтинский песок=1:4 (контрольный состав)	1,4	0,19
Известь:ухтинский песок=1:4+органоминеральная добавка (1 %) +минеральная добавка (10 %) + добавка С-3 (1 %) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (1 %)	1,07	0,60
Известь:нижне-аблязовский песок=1:4 (контрольный состав)	1,75	0,29
Известь: нижне-аблязовский песок =1:4+органоминеральная добавка (1 %) +минеральная добавка (10 %) + добавка С-3 (2 %) + добавка Mowilith Pulver DM 1142 P (0,5 %)	1,27	0,76

Очевидно, наибольший вклад при этом вносится добавкой Mowilith Pulver DM 1142 P, который при затворении смеси водой диспергируется и по мере испарения влаги образует высокопрочные пленки на твердых частицах раствора, повышая ее адгезию к цементно-песчаной подложке [6, 50, 67, 86].

4.4. Гидрофизические свойства покрытий на основе отделочных составов

Для отделочных покрытий на основе разработанных ССС характерна капиллярно-пористая структура, особенности которой определяют характер взаимодействия материала с влагой при пребывании его в воздушно-влажной среде или непосредственном контакте с водой [119]. В результате такого взаимодействия изменяются физико-механические свойства отделочного покрытия, поэтому необходимо исследование особенностей взаимодействия разработанных отделочных покрытий с влагой при их эксплуатации. Для оценки гигроскопических свойств покрытий на основе предлагаемых составов (табл. 4.4) были проведены исследования их сорбционной способности, кинетики водопоглощения, водостойкости и паропроницаемости.

При изучении кинетики сорбции влаги образцы, предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре $t = 105-110$ °С до постоянной массы, были помещены в эксикаторы с различной относительной влажностью воздуха $\phi = 20-97$ % и постоянной температурой $t = 20 \pm 2$ °С.

На основании полученных данных были построены изотермы сорбции $W = f(\phi)$ (рис. 4.8, 4.9).

Результаты экспериментальных данных показали, что с увеличением относительной влажности воздуха закономерно возрастает сорбционная влажность, при этом процесс насыщения образцов влагой описывается S-образными изотермами сорбции, характерными для капиллярно-пористых материалов, хорошо смачиваемых водой. Сорбция влаги в интервале значений относительной влажности воздуха до 20 % подчиняется закону Генри в соответствии с формулой (4.10), т.е. зависимость сорбционного увлажнения от величины относительной влажности воздуха близка к линейной

$$W = k(\phi) \quad (4.10)$$

При повышении относительной влажности воздуха до 40 % влагосодержание в образцах увеличивается в соответствии с уравнением Фрейндлиха [81]. Выпуклая часть изотерм ($\phi = 20-40$ %) указывает на присутствие внутри исследуемых образцов только адсорбированной влаги, состоящей из одного слоя молекул водяного пара. Повышение относительной влажности воздуха до 70 % приводит к образованию на внутренней поверхности материала пленок адсорбированной влаги, состоящих из многих слоев молекул. Начиная с 70 %-ной влажности происходит резкое возрастание сорбционного увлажнения, что свидетельствует о протекании процесса капиллярной конденсации [21].

Результаты испытаний показали, что наименьшей сорбцией обладают покрытие на основе 1-го состава (рис. 4.8, кривая 1) и покрытие на основе 3-го состава (рис. 4.9, кривая 1). При относительной влажности воздуха $\phi = 97$ % сорбционное увлажнение составляет соответственно 1,25 % и 1,33 %.

При введении в рецептуру ССС модифицирующих добавок, в том числе минеральных и органоминеральных, влагосодержание при относительной влажности $\phi = 97$ % возрастает до 1,44 % (покрытие на основе 2-го состава) и до 1,55 % (покрытие на основе 4-го состава). Очевидно, повышение сорбционной емкости обусловлено, как отмечалось выше, образованием цеолитов в структуре покрытия, характеризующихся высокопористой структурой [96].

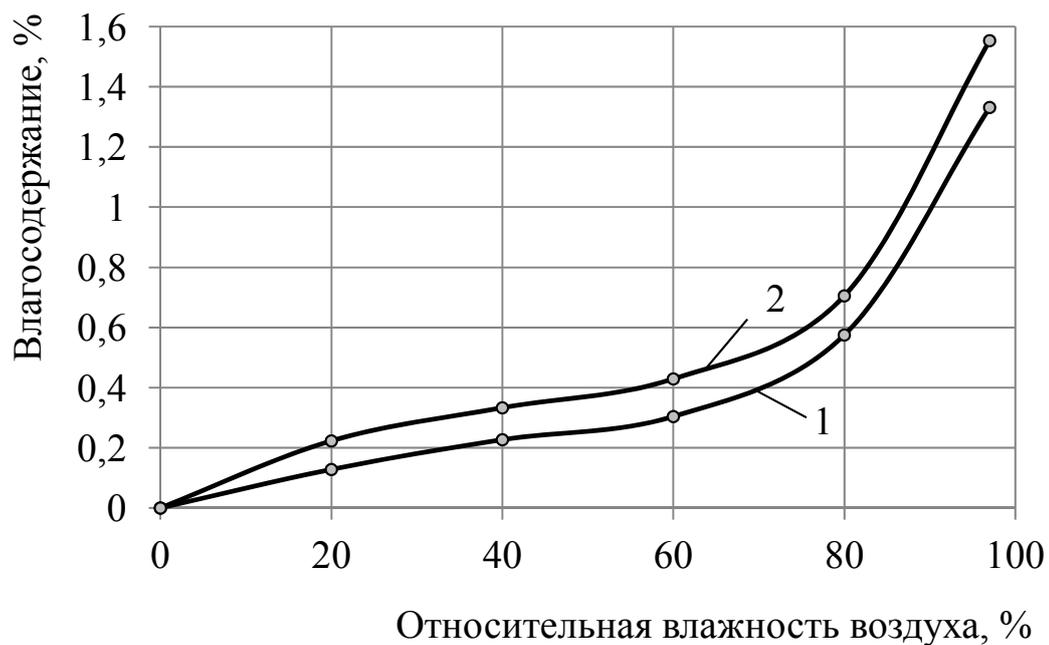


Рис. 4.8. Сорбционная способность известково-песчаных составов с использованием ухтинского песка:
 1 – покрытие на основе 1 состава (табл. 4.4);
 2 – покрытие на основе 2 состава (табл. 4.4)

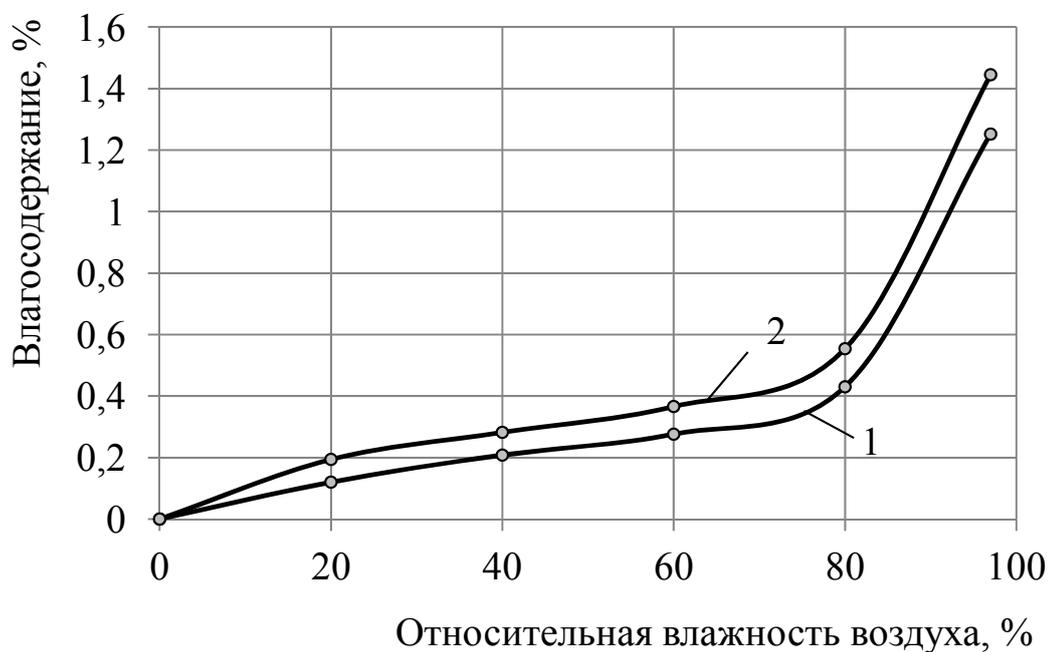


Рис. 4.9. Сорбционная способность известково-песчаных составов с использованием ниже-аблязовского песка:
 1 – покрытие на основе 3 состава (табл. 4.4);
 2 – покрытие на основе 4 состава (табл. 4.4)

При оценке кинетики водопоглощения установлено, что наиболее интенсивное водопоглощение по массе W_m наблюдалось в течение первых двух часов (рис. 4.10, 4.11). В первый момент увлажнения (3 часа) зависимость влагосодержания от времени увлажнения описывается квадратичной параболой по формуле

$$W_m = f(\sqrt{\tau}). \quad (4.11)$$

Водопоглощение W_m образцов покрытия на основе 1-го состава (рис. 4.10, кривая 1) после 4 часов водонасыщения составило $W_m = 13,13 \%$, а при введении в его рецептуру минеральных и органоминеральных добавок – $W_m = 11,97 \%$ (рис. 4.10, кривая 2). После 4 часов водонасыщения наблюдается стабилизация значений водопоглощения. После 24 ч водонасыщения водопоглощение контрольных образцов составило $W_m = 13,62 \%$, образцов с введением добавок – $W_m = 12,29 \%$ (рис. 4.10).

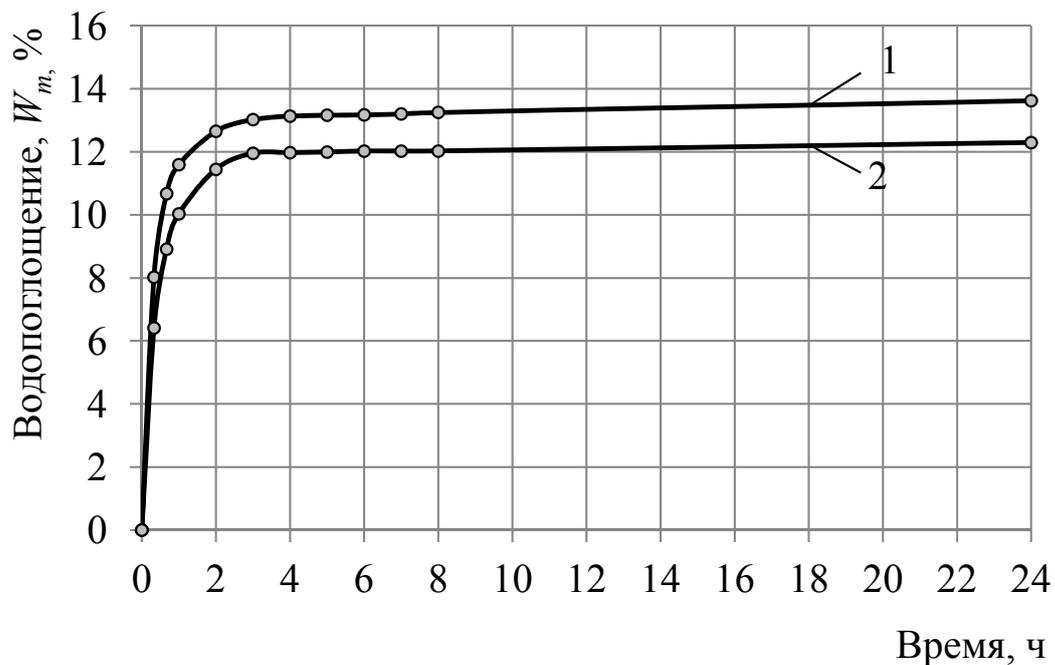


Рис. 4.10. Кинетика водопоглощения по массе известково-песчаных образцов с использованием ухтинского песка:
 1 – покрытие на основе 1 состава (табл. 5.4);
 2 – покрытие на основе 2 состава (табл. 5.4)

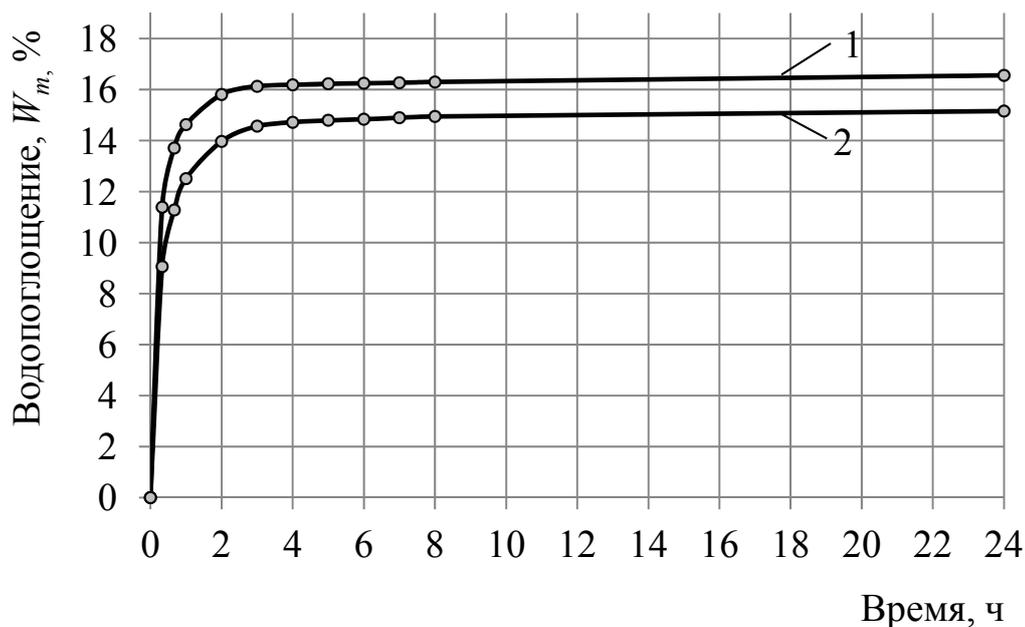


Рис. 4.11. Кинетика водопоглощения по массе известково-песчаных образцов с использованием ниже-аблязовского песка:
 1 – покрытие на основе 3 состава (табл. 4.4);
 2 – покрытие на основе 4 состава (табл. 4.4)

Аналогичные закономерности наблюдаются у покрытий на основе составов ССС с применением ниже-аблязовского песка (рис. 4.11). Более высокая скорость водонасыщения, характерная для покрытий на основе составов ССС без модифицирующих добавок (1-го и 3-го), определяется более пористой их структурой, определяющей и более высокое значение коэффициента диффузии влаги (табл. 4.7). При определении коэффициента диффузии влаги применялся экспресс-метод, заключающийся в определении изменения влагосодержания образцов при значениях времени экспозиции, одно из которых вдвое больше другого [109]. При вычислении коэффициента диффузии влаги D использовалась формула

$$D = \frac{-\ln[\Delta M_{t_2} / M_{t_1} - 1]R^2}{\pi^2 t_1}, \quad (4.12)$$

где M_{t_2} – значение влагосодержания в момент времени t_2 (нами было решено брать интервал времени 20-40 мин) (40 мин);

M_{t_1} – значение влагосодержания в момент времени t_1 (20 мин);

R – половина толщины покрытия;

t_1 – время определения влагосодержания (20 мин).

Эта формула применима при условии $t_2 = 2t_1$ и критерия Фурье $F < 0,2$.

При определении критерия Фурье пользовались формулой

$$F = \frac{Dt_2}{l^2}, \quad (4.13)$$

где D – коэффициент диффузии влаги;

t_2 – время определения влагосодержания (40 мин);

l – толщина образца, м.

Значение коэффициента диффузии влаги составляют соответственно $D = 2,34 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $3,36 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

Введение в рецептуру разработанных ССС минеральных, органо-минеральных и полимерных добавок наряду со снижением пористости на 14,5 % и 17,8 % способствует снижению водопоглощения на 11 % у составов с применением ухтинского песка, и на 9 % у составов на основе песка Нижне-Аблязовского месторождения, что обусловлено уплотнением структуры композита.

Таблица 4.7

Показатели пористости и гидрофизических свойств покрытий на основе ССС

№	Состав	Пористость, %			Водопоглощение, W_m , %	Значение коэффициента диффузии влаги, $D \times 10^{-9}$, $\text{м}^2/\text{с}$
		$P_{\text{закр}}$	$P_{\text{откр}}$	$P_{\text{общ}}$		
1	Покрытие на основе 1 состава	12,00	24,20	36,40	13,62	2,34
2	Покрытие на основе 2 состава	8,93	22,86	31,79	12,29	1,99
3	Покрытие на основе 3 состава	14,6	27,9	42,5	16,56	3,36
4	Покрытие на основе 4 состава	9,87	26,2	36,07	15,16	2,97

Установлено, что коэффициент размягчения покрытий на основе разработанных ССС составляет $K_p = 0,48-0,52$.

В процессе эксплуатации здания возможно образование конденсата на контактных поверхностях слоев стеновых конструкций [115]. При увеличении атмосферной температуры скопившаяся влага начинает переходить в фазу пара, интенсивно воздействуя на внутреннюю

поверхность покрытий и прикладывая значительное усилие, направленное на отрыв покрытия от основания. Это, в свою очередь, вызывает образование трещин, пузырей, шелушения и иных повреждений. Следовательно, для сохранения нормального микроклимата жилых помещений материалы, применяемые для отделки, должны обладать определённой паропроницаемостью.

Метод определения коэффициента паропроницаемости основан на определении количества водяных паров, прошедших через 1 см^2 поверхности отделочного состава толщиной δ за время τ при температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. На слой марли наносился исследуемый состав, после отверждения которого марля закреплялась на стакане, в котором создавалась 100 %-я относительная влажность воздуха. Марля закреплялась на стакане, со смазыванием его края по окружности парафином. В эксикатор, в котором создавалась 60 %-я относительная влажность воздуха, помещался стакан, предварительно взвешенный на аналитических весах. Периодические взвешивания продолжались до того момента, пока масса стакана с затвердевшим слоем отделочного состава становилась постоянной величиной.

Коэффициент паропроницаемости ($\text{мг}/\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{Па}$) определялся по формуле

$$\mu = \frac{P \cdot \delta}{F \cdot (E - e_{60}) \tau}, \quad (4.14)$$

где P – общее количество паров воды, перемещающейся путём диффузии через слой отделочного состава, соответствующее увеличению массы плёнки за время испытаний, мг;

δ – толщина отделочного слоя, м;

F – площадь отделочного слоя, м^2 ;

E – парциальное давление водяного пара при влажности 100 %, Па, (упругость водяного пара);

e_{60} – парциальное давление водяного пара при влажности 60 %, Па, (упругость водяного пара);

τ – продолжительность испытания, ч.

Сопrotивление паропроницанию R_n , $\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{Па}/\text{мг}$, определялся по формуле

$$R_n = \frac{\delta}{\mu}, \quad (4.15)$$

где δ – толщина отделочного слоя, м;

μ – расчётный коэффициент паропроницаемости материала, $\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{Па}/\text{мг}$.

В табл. 4.8 приведены экспериментальные данные по определению паропроницаемости отделочных покрытий на основе 2-го и 4-го составов (табл. 4.4).

Т а б л и ц а 4.8

Паропроницаемость отделочных покрытий

№ состава	Толщина отделочного слоя δ , м	Коэффициент паропроницаемости μ , мг/м·ч·Па	Сопротивление паропроницанию R_n , м ² ·ч·Па/мг
2	0,005	0,058	0,086
4	0,005	0,055	0,091

Исходя из результатов проведенных исследований, можно говорить о том, что покрытия на основе разработанных составов ССС обладают достаточной паропроницаемостью для создания «дышащей стены» внутри общественных и жилых зданий.

4.5. Влияние пигментов на свойства покрытий на основе отделочного состава

При введении в состав сухих строительных смесей минеральных добавок наряду с повышением прочности при сжатии также изменяется цвет отделочного состава (рис. 4.12).

В известковых смесях с применением песка Ухтинского месторождения в качестве минеральной добавки рекомендуется применять охристую глину Воробьевского месторождения после обжига при температуре 450 °С. Данные глины характеризуются желтым цветом за счет содержания в ней минерального природного красителя охры. При обжиге воробьевская глина приобретает насыщенный красный цвет, благодаря которому отделочный состав с добавлением минеральной добавки окрашивается в бежевый цвет (рис. 4.12, а). ССС на основе ниже-аблязовского песка имеют матовый терракотовый цвет, который при введении минеральной добавки на основе глины Белинского месторождения становится более насыщенным (рис. 4.12, б).

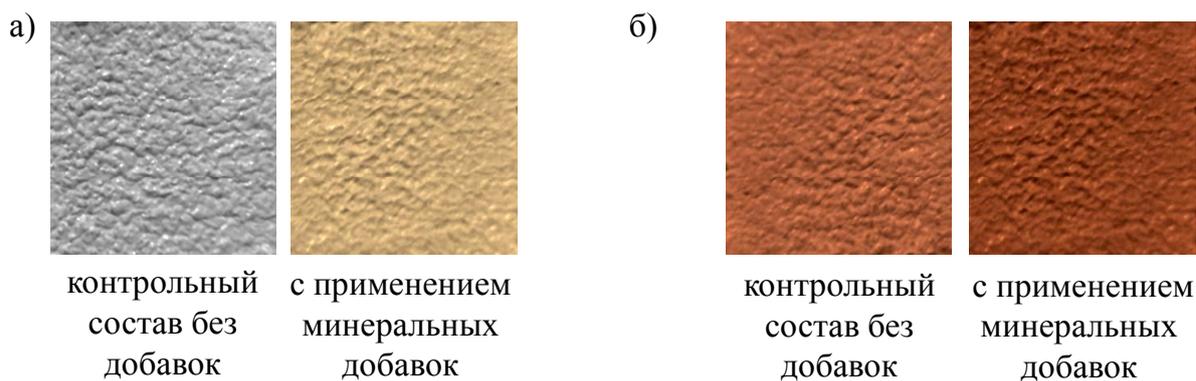


Рис. 4.12. Влияние минеральных добавок на цвет декоративного отделочного состава:
а) с ухтинским песком; б) с ниже-аблязовским песком

С целью повышения декоративных свойств и расширения цветовой палитры ССС с ухтинским песком в рецептуру смеси дополнительно вводились искусственные органические пигменты. Присутствие в составе пигментов влияет на насыпную плотность, сыпучесть, склонность к агломерации сухих смесей, а также сказывается на механических характеристиках отделочных составов [5, 8]. В связи с чем, были проведены исследования по влиянию пигментов на изменение прочности при сжатии отделочных составов наполненных различными органическими пигментами после воздушно-сухого твердения в течение 28 сут (табл. 4.10). В качестве контрольного применялся 2-й состав (табл. 4.4). В работе применялись органические пигменты, основные характеристики которых приведены в табл. 4.9.

Результаты экспериментальных данных показывают, что с увеличением содержания пигмента в рецептуре ССС, происходит снижение показателя предела прочности при сжатии $R_{сж}$. Например, прочность при сжатии контрольного состава – $R_{сж} = 2,52$ МПа. Добавление в состав ССС голубого фталоцианинового пигмента Ямодификации марки Б в количестве 0,5 % от массы извести снизило $R_{сж}$ до 2,51 МПа, в количестве 1 % – до 2,46 МПа, в количестве 2 % – до 2,38 МПа. Наибольшее снижение прочности при сжатии наблюдалось при введении в рецептуру смеси красного пигмента «Ж». При содержании данного пигмента в количестве 1 % прочность при сжатии образцов составила – 2,39 МПа, а при увеличении содержания пигмента до 3 % прочность при сжатии снизилась до $R_{сж} = 2,12$ МПа.

Таблица 4.9

Основные характеристики органических пигментов

Пигмент	Устойчивость к							Маслоемкость, г/100г
	свету	дистиллированной воде	натуральной олифе	5%-ному раствору HCl	5%-ному раствору NaOH	уайт-спириту	температуре, °C	
Красный «Ж»	2	5	2	5	4	2	100	60
Голубой фталоцианиновый В-модификации марки Б	7	5	5	5	5	5	180	42
Зеленый марки Б	7	4	5	4	4	5	140	60

Таблица 4.10

Влияние пигмента на прочностные показатели отделочного материала

Вид пигмента	Содержание пигмента, %	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа
-	-	2,52
Голубой фталоцианиновый В-модификации марки Б	0,5	2,51
	1	2,46
	2	2,38
Зеленый марки Б	1	2,44
	2	2,33
	3	2,30
Красный «Ж»	1	2,39
	2	2,27
	3	2,12

На рис. 4.13 наглядно проиллюстрирована зависимость интенсивности окраски сухой смеси от концентрации пигмента.

По результатам проведенных исследований наиболее оптимальными являются составы ССС на основе ухтинского песка с содержанием компонентов по массе, %: известь-пушонку – 19,34; ухтинский кварцевый песок фракций 0,63-0,315 мм и 0,315-0,16 мм в соотношении 80:20 – 77,35; воробьевскую глину после обжига при $t = 450$ °С – 1,93; камешкирскую глину после обработки добавкой ОП-10 – 0,19; суперпластификатор С-3 – 0,19; релдиспергируемый порошок Mowilith Pulver DM 1142 P – 0,99 и на основе ниже-аблязовского песка с содержанием компонентов по массе, %: известь-пушонку – 19,40; ниже-аблязовский цветной песок фракций 0,63-0,16 мм – 77,58; белинскую глину после обжига при $t = 500$ °С – 1,94; камешкирскую глину после обработки добавкой ОП-10 – 0,19; суперпластификатор С-3 – 0,39; релдиспергируемый порошок Mowilith Pulver DM 1142 P – 0,50.

В табл. 4.12 приведены сравниваемые показатели технологических и эксплуатационных свойств отделочных составов на основе разработанных сухих смесей и состава-прототипа.

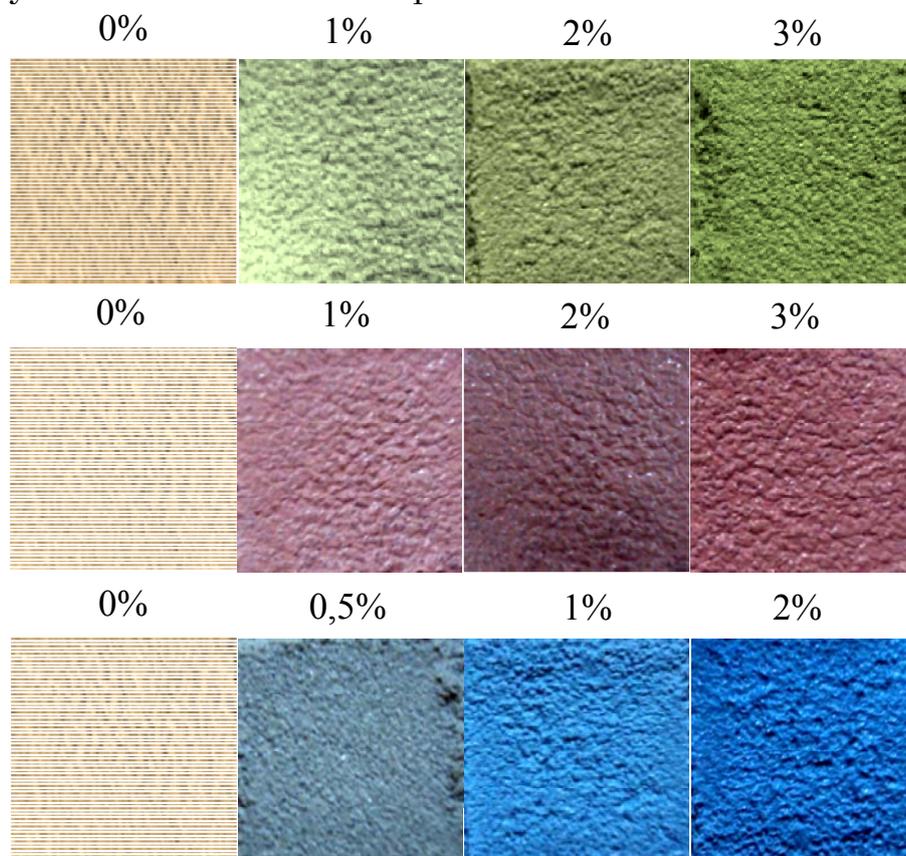


Рис. 4.13. Влияние содержания пигмента на цвет декоративного отделочного покрытия

Технологические и эксплуатационные свойства разработанных сухих смесей сравнивали со свойствами финишной классической штукатурки Рунит на основе воздушной извести, производимой компанией ООО «Ажиопроект» [62]. Технологические свойства оценивались по показателям времени высыхания, жизнеспособности составов. Время высыхания определялось в соответствии с ГОСТ 19007-73* [33]. Оценка степени высыхания производилась по семибальной шкале. Метод основан на способности покрытий, в зависимости от степени отверждения, удерживать на своей поверхности стеклянные шарики или бумагу при заданной нагрузке, и заключается в определении времени, в течение которого отделочный слой превращается в слой с требуемой степенью высыхания (табл. 4.11).

Т а б л и ц а 4.11

Определение степени высыхания
отделочных покрытий

Степень высыхания	Характеристика поверхности покрытия после испытания
1	Стеклянные шарики, свободно насыпанные на поверхность покрытия, полностью удаляются с нее мягкой волосяной кистью; при этом поверхность покрытия не повреждается
2	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа после снятия нагрузки 0,2 Н (20 г)
3	То же после снятия нагрузки 2 Н (200г)
4	Бумага не прилипает к покрытию после снятия нагрузки 20 Н (2 кг); при этом на покрытии виден след от нагрузки
5	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа после снятия нагрузки 20Н (2 кг)
6	Бумага не прилипает к покрытию, но оставляет след от нагрузки 200 Н (20 кг) после ее снятия
7	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет след после снятия нагрузки 200 Н (20 кг)

Т а б л и ц а 4.12

Технологические и эксплуатационные свойства
отделочных составов

Наименование показателя	Величина показателя отделочных составов	
	разработанного	прототипа
Средняя плотность ССС, ρ_p , кг/м ³	1290-1304	1575
Жизнеспособность при хранении в открытых емкостях, час	8-10	≥ 2
Удобоукладываемость	хорошая	хорошая
Рекомендуемая толщина одного слоя, мм	до 20	до 20
Расход отделочного состава при нане- сении толщиной слоя в 10 мм, кг/м ²	12-14	15-17
Водоудерживающая способность, %	98,0-98,3	95,0-97,0
Время высыхания при 20 °С до степени «5», мин	не более 55	не более 45
Адгезионная прочность $R_{адг}$, МПа	0,60-0,76	0,40
Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа	2,52-3,71	0,40
Усадочные деформации, ϵ , %	0,027-0,034	0,030-0,040
Коэффициент паропроницаемости μ , мг/м·ч·Па	0,055-0,058	0,047
Наличие трещин вследствие усадки	нет	нет
Температура применения, °С	5-35	5-35
Стоимость на 1.06.2013 г, руб/кг	4,28-6,62	11,00

Установлено, что по технологическим и эксплуатационным свойствам разработанная сухая смесь не уступает прототипу. В то же время, производство предлагаемых сухих смесей является более экономичным в связи с использованием местного сырья и отечественных добавок.

4.6. Опытное-производственное опробование. Разработка нормативных документов

4.6.1. Технология приготовления известково-песчаных отделочных составов

Технологическая линия по производству известково-песчаных составов включает следующие технологические модули:

- модуль приема, сушки, просева песка;
- модуль приёма, гашения, просева извести;
- модуль приготовления минеральных и органоминеральных добавок;
- смесительный модуль;
- модуль упаковки и выдачи готовой продукции.

Песок со склада, после узла загрузки, с помощью шнекового питателя подается в вибрационную сушилку. Откуда посредством элеватора высушенный песок высыпается на вибросито для отсеивания его по фракциям. Далее песок распределяется по бункерам: 0,63-0,315 мм, 0,315-0,16 мм, отсев. По мере накопления отсева в бункере он удаляется, а нужные фракции песка перегружаются в накопительные бункеры.

Комовую негашеную известь со склада направляют в дробилку и измельчают до частиц размером 5-10 мм. Для дробления извести применяют ударно-центробежные дробилки, работающие в замкнутом цикле с ситами. Известь гасят в порошок в специальных гасильных аппаратах (гидраторах) непрерывного действия. После гашения продукт направляют в воздушный сепаратор для отделения непогасившихся зерен, которые подвергают тонкому измельчению и снова подают в силосы на вторичное гашение.

Процесс приготовления органоминеральной и минеральной добавок начинается с первичного дробления комовой глины в валковой дробилке на куски размером до 20-30 мм, после которого следует вторичное дробление на бегунах мокрого помола до конечного размера частиц 0,2-0,5 мм. Далее молотый материал в виде суспензии пропускается через сито № 0,1 и направляется в смеситель, куда также загружается расчетное количество добавки ОП-10. Полученная смесь перемешивается и выдерживается в течение 10 ч для полной модификации глины поверхностно-активным веществом. По истечении данного времени суспензия органоминеральной добавки подвергается фильтрованию и сушке в фильтре-сушилке при температуре не более 80 °С. Конечным этапом приготовления органоминеральной добавки является помол в шаровой мельнице.

Для приготовления минеральной добавки освобожденная (как описано выше) от песка глина после высушивания в сушилке подвергается помолу в шаровой мельнице. Далее измельченная глина с помощью шнекового питателя поступает в электрическую вибрационную печь (температура обжига 450-500 °С), откуда выходит уже готовая минеральная добавка.

Процесс приготовления составов заключается в совместном смешивании отдозированных компонентов в смесительном модуле. Перемешивание всех компонентов сухой строительной смеси осуществляется в вибрационном смесителе. Добавки к смесителю поступают из ручного дозатора добавок.

Из смесительного модуля готовая смесь через винтовой питатель и ленточный элеватор поступает в модуль упаковки и выдачи к фасовочной машине, где предусматривается ее дозирование и расфасовка.

Перед фасовкой отделочный состав проверяется на соответствие СТО ООО РСУ «Сецработ» 3.003-2013 (приложение).

При несоответствии отдельных показателей требованиям СТО ООО РСУ «Сецработ» 3.003-2013, производится постановка штукатурки на коррекцию состава с обязательным последующим перемешиванием.

Штукатурку, соответствующую требованиям СТО ООО РСУ «Сецработ» 3.003-2013, направляют на фасовку. Фасовка штукатурки предусмотрена как в крупную, так и в мелкую тару.

Сухие компоненты упаковываются в бумажные трёх-, четырёх-слойные клапанные мешки с полиэтиленовым пакетом – вкладышем, исключающим попадание влаги и посторонних примесей. Сухая смесь упаковывается в мешки емкостью от 5 до 50 кг. Упакованная продукция на тележках отправляется на склад готовой продукции.

Технология производства сухой строительной смеси представлена на рис. 4.14.

Хранение и транспортирование готовой продукции допускается при положительных температурах. Перевозка составов может осуществляться любым видом транспорта в крытых транспортных средствах в соответствии с правилами перевозки грузов, действующих на соответствующем виде транспорта.

Перед оштукатуриванием поверхности предлагаемым составом сухой смеси существенную значимость имеет подготовка основания под штукатурку [53, 65]. Основание должно быть крепким, сухим, очищенным от пыли, грязи, старой рыхлой штукатурки, остатков масляной и эмульсионной краски. Очистка производится вручную

стальными щетками или механизировано при помощи пескоструйных аппаратов. Поверхность, предназначенная для оштукатуривания, должна быть шероховатой (насеченной) и иметь положительную температуру. Перед проведением штукатурных работ поверхность необходимо хорошо увлажнить или обработать грунтовочными составами.

Сухая смесь засыпается в емкость с чистой водой и перемешивается до однородной консистенции, после чего штукатурную смесь можно наносить на подготовленное основание.

Апробация полученных результатов в промышленных условиях осуществлялась на предприятии ООО РСУ «Спецработ».

4.6.2. Техничко-экономические показатели производства сухой строительной смеси

В табл. 4.13 представлена калькуляция себестоимости изготовления разработанных ССС по предлагаемой технологии. Стоимость материалов, используемых при производстве ССС, принята по реальным ценам 2013 года.

Таблица 4.13

Калькуляция себестоимости ССС

№ п/п	Наименование затрат	Единица измерения	Цена за единицу измерения, руб.	с цветным песком		с кварцевым песком		с кварцевым песком и пигментом	
				Норма расхода на калькуляционную единицу	Затраты на калькуляционную единицу, руб	Норма расхода на калькуляционную единицу	Затраты на калькуляционную единицу, руб	Норма расхода на калькуляционную единицу	Затраты на калькуляционную единицу, руб
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Сырье и материалы								
	Известь	т	3500	0,19396	678,86	0,19338	676,83	0,19300	675,5
	Песок	т	200	0,77584	155,17	0,77351	154,70	0,77201	154,40
	Глина	т	135	0,02127	2,87	0,02120	2,86	0,02116	2,86
	ОП-10	т	80000	0,00007	5,6	0,00007	5,6	0,00007	5,6
	Пластифицирующая добавка	т	48000	0,00388	186,24	0,00193	92,64	0,00193	92,64
	Полимерная добавка	т	200000	0,00498	996	0,00990	1980	0,00990	1980
Пигмент	т	348630	-	-	-	-	-	0,00193	672,85
Итого:		руб			2024,7		2912,6		3583,9
2	Вспомогательные материалы	руб			33,21		33,21		33,43

Окончание табл. 4.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	Амортизация основного оборудования	руб			80,00		80,00		80,00
4	Аренда помещения	руб/м ² . ч	447,92	0,46ч	206,04	0,46ч	206,04	0,46ч	206,04
5	Электроэнергия на технологические цели	кВт/ч	2,6	24,88	64,69	24,88	64,69	24,88	64,69
6	Основная заработная плата производственных рабочих	руб/ч	598,96	0,46ч	275,52	0,46ч	275,52	0,46ч	275,52
7	Дополнительная заработная плата производственных рабочих	руб/ч	179,69	0,46ч	82,66	0,46ч	82,66	0,46ч	82,66
8	Отчисления на социальное страхование	руб/ч	180,89	0,46ч	83,21	0,46ч	83,21	0,46ч	83,21
9	Заводская себестоимость 1т	руб			2850,0		3737,9		4409,5
10	Заводская себестоимость 1кг	руб			2,85		3,74		4,41

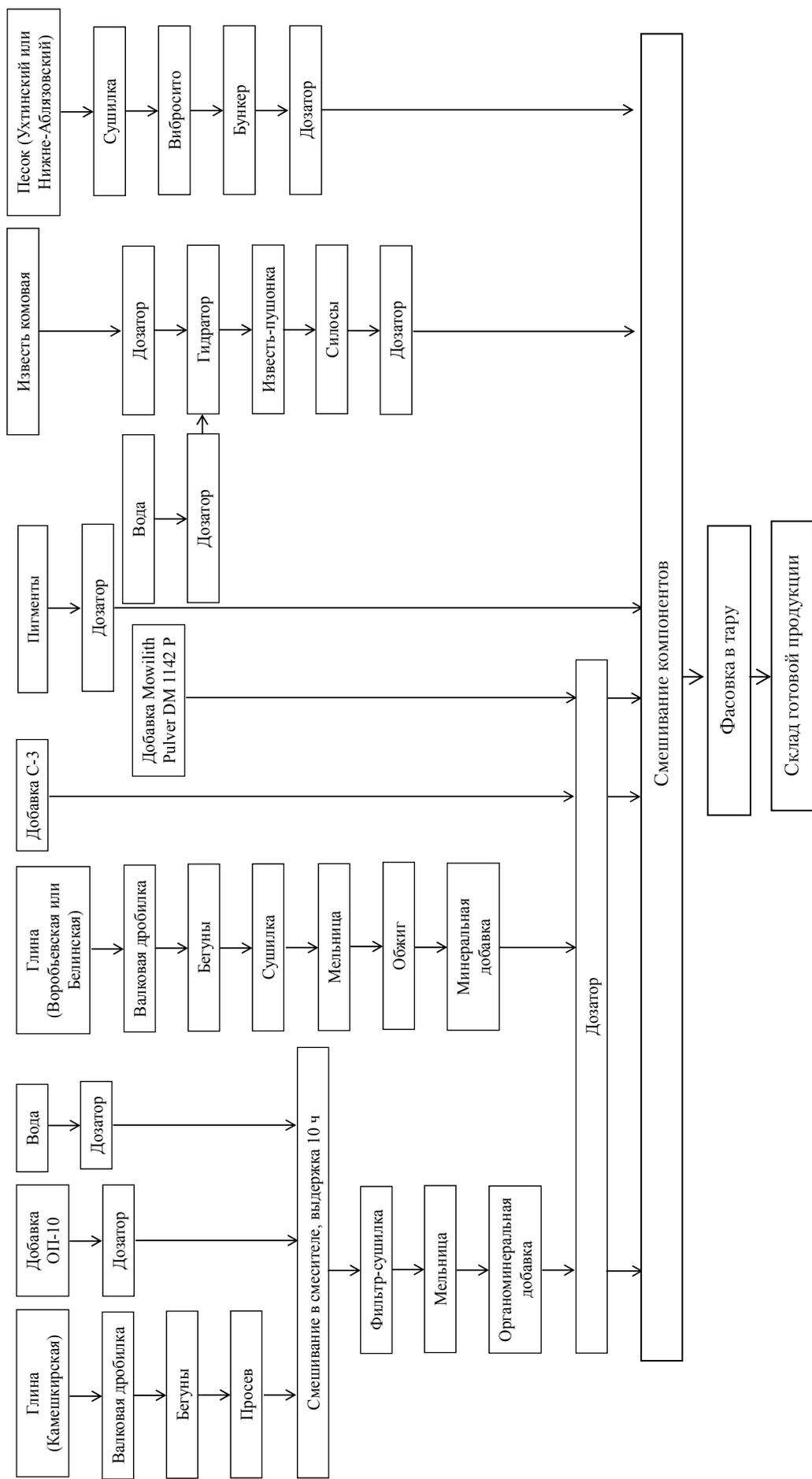


Рис. 4.14. Технология производства декоративной сухой строительной смеси

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антипов, Е. М. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин / Е. М. Антипов, М. А. Гусева, В. А. Герасин, Ю. М. Королев, А. В. Ребров, Н. R. Fisher, И. В. Разумовская // Высокомолек. соед., 2003. – Т. 45. – № 11. – С. 1874-1884.
2. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, М. Г. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 352 с.
3. Балмасов, Г. Ф. Современные добавки для производства сухих строительных смесей / Г. Ф. Балмасов, М. А. Прохоренко, Н. А. Душин // Строительные материалы. – 2005. – № 4. – С. 36-38.
4. Баталин, Б. С. Исследования эффективности добавок, применяемых для производства сухих строительных смесей / Б. С. Баталин // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 7. – С. 60-62.
5. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 431 с.
6. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 431 с.
7. Бирюков, В. С. Минеральные ресурсы России. Выпуск 1. Наиболее дефицитные виды минерального сырья (сера, калийные соли, каменная соль, фосфаты, плавиковый шпат, барит, бентонит, каолин) / Бирюков В. С., Боков В. Г., Габак Н. Ф. – М.: ВИЭМС, 1994. – 143 с.
8. Боженов, П. И. Цветные цементы и их применение в строительстве / П. И. Боженов, В. И. Холопова. – Л.: Стройиздат, 1968. – 174 с.
9. Бойтон, Р. С. Химия и технология извести / Р. С. Бойтон; пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с.
10. Большаков, Э. Л. Сухие смеси для отделочных работ / Э. Л. Большаков // Строительные материалы. – 1997. – №7. – С. 8-9.
11. Бродский, Ю. А. Буровые растворы на углеводородной основе с применением органобентонита / Ю. А. Бродский, И. З. Файнштейн, В. Заворотный // Нефть и капитал. – 2002. – № 12. – С. 41-43.
12. Бродский, Ю. А. Качественно вскрыть продуктивный пласт поможет буровой раствор с органобентонитом / Ю. А. Бродский, И. З. Файнштейн // Нефтегазовая вертикаль. – 2002. – № 5. – С. 56-58.
13. Бродский, Ю. А. Органобентонит – ключ к повышению качества целого ряда технологий / Ю. А. Бродский // Координатор инноваций. – 2003. – №1. – С. 27-28.

14. Бродский, Ю. А. Органобентонит – эффективная добавка при производстве лакокрасочных и других отделочных материалов / Ю. А. Бродский, И. З. Файнштейн // Строительные материалы. – 2000. – №10. – С. 44.
15. Брыков, А. С. Метакаолин / А. С. Брыков // Цемент и его применение. – 2012. – № 4. – С. 36-40.
16. Вдовенко, Н. В. Исследование адсорбции паров воды и бензола на органозамещенных глинистых минералах различного кристаллического строения / Н. В. Вдовенко, Ф. Д. Овчаренко, В. Н. Морару, Н. С. Дьяченко, Ю. И. Тарасевич // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – Ч. 3. – С. 14-22.
17. Вдовенко, Н. В. Электронномикроскопическое исследование микростроения органоглин / Н. В. Вдовенко, В. Н. Морару, Г.Г. Ильинская // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – № 3. – С. 27-30.
18. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
19. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства) / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
20. Вялов, С. С. Реологические основы механики грунтов / С. С. Вялов. – М.: Стройиздат, 1978. – 448 с.
21. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2008. – 336 с.
22. Гильбо, Е.В. Экономика и энергетика России: перспективы в условиях базовых природных ограничений [Электронный ресурс] / Е. В. Гильбо // Экологические системы. – 2003. – № 1. – Режим доступа: http://esco-ecosys.narod.ru/2003_1/art03.htm.
23. Годовиков, А. А. Минералогия / А. А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. – 647 с.
24. Голубев, В. И. Новые продукты на рынке добавок для сухих строительных смесей и бетонов / В. И. Голубев, П. Г. Василик // Строительные материалы. – 2006. – № 3. – С. 24-25.
25. Горбачев, Б. Ф. Минеральное сырье. Каолин: Справочник / Б. Ф. Горбачев, Н. С. Чуприна. – М.: Геоинформмарк, 1998. – 40 с.
26. Горегляд, С. Ю. Использование модифицирующих добавок при производстве сухих строительных смесей / С. Ю. Горегляд // Строительные материалы. – 2001. – № 8. – С. 28-29.
27. Горчаков, Г. И. Состав, структура и свойства цементных бетонов / Г. И. Горчаков, Л. П. Ортлихер, В. И. Савин, В. В. Воронин, Л. А. Алимов, И. П. Новикова – М.: Стройиздат, 1976. – 146 с.

28. Горчаков, Г. И. Трещиностойкость и водостойкость легких бетонов / Г. И. Горчаков, Л. П. Орендлихер, Э. Г. Мурадов. – М.: Стройиздат, 1971. – 80 с.

29. Горшков, В. С. Вяжущие, керамика и стекло. Кристаллические материалы: структура и свойства: справочное пособие / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, А. В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 1995. – 584 с.

30. ГОСТ 10277-90 Шпатлевки. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 14 с.

31. ГОСТ 15140-78* Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 11 с.

32. ГОСТ 18299-72 Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 10 с.

33. ГОСТ 19007-73* (СТ СЭВ 1442-78) Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 6 с.

34. ГОСТ 21216.2-93 Сырье глинистое. Метод определения тонкодисперсных фракций. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 8 с.

35. ГОСТ 23732-79 Вода для бетонов и растворов. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 7 с.

36. ГОСТ 29234.12-91 Пески формовочные. Метод определения формы зерен песка. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.

37. ГОСТ 5802-86 Растворы строительные методы испытания. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 17 с.

38. ГОСТ 8433-81 Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 13 с.

39. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний. – М.: Стандартиформ, 2006. – 26 с.

40. ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.

41. Гуляев, Б. Б. Специальные способы литья / Б. Б. Гуляев, А. М. Липницкий, Ф. Д. Оболенцев. – Л.: Машиностроение, 1971. – 264 с.

42. Данилов, А. М. Анализ показателей лакокрасочных покрытий методом главных компонент / А. М. Данилов, В. И. Логанина, В. А. Смирнов // Известия КазГАСУ. – 2009. – № 9. – С. 243.

43. Демиденко, К. В. Вещественный состав и технические свойства бентонитоподобных глин Центрального региона России и оценка возможности повышения их качества для использования в наиболее важных отраслях современного производства [Электронный ресурс] / К. В. Демиденко, Г. В. Ладыгина, В. Н. Лыгач, В. В. Наседкин //

Актуальные инновационные исследования: наука и практика. – 2011. – № 4. – Режим доступа:

http://www.actualresearch.ru/nn/2011_4/Article/geo/demidenok20114.htm

44. Демьянова, В. С. Высокоэффективные сухие смеси различного ассортимента и назначения / В. С. Демьянова, В. И. Калашников, Н. М. Дубошина // Строительные материалы и изделия: Материалы ХХІХ науч.-техн. конф. – 1997. – Ч. 2. – С. 30.

45. Демьянова, В. С. Сухие растворные смеси для штукатурных работ / В. С. Демьянова, В. И. Калашников, А. А. Борисов, Н. И. Попов // Материалы ХХVІІІ науч.-техн. конф. – 1995. – Ч. 2. – С. 66.

46. Демьянова В. С. Сухие строительные смеси на основе местных материалов / В. С. Демьянова, Н. М. Дубошина // Современное строительство: Материалы междунар. науч.-техн. конф. – 1998. – С. 60-61.

47. Дергунов, С. А. Проектирование составов сухих строительных смесей / С. А. Дергунов, В. Н. Рубцова. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2008. – 97 с.

48. Дерягин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 279 с.

49. Дистанов, У. Г. Минеральное сырье. Сорбенты природные / У. Г. Дистанов, Т. П. Конюхова. – М.: Геоинформмарк, 1999. – 42 с.

50. Дорошенко, Ю. М. Процессы структурообразования и свойства цементного камня с полимерными модификаторами / Ю. М. Дорошенко, Ж. И. Шанаев // Тезисы докладов научн. конф. 12-16 июня 1989. – 1989. – С. 273-276.

51. Дубошина, Н. М. Эффективные сухие строительные смеси на основе местных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Дубошина Надежда Михайловна. – Пенза, 1999. – 18 с.

52. Еремин, А. А. Сухие смеси ускоряют производство работ / А. А. Еремин // Сельское строительство. – 1998. – № 9. – С. 19.

53. Завражин, Н. Н. Производство отделочных работ в строительстве. Зарубежный опыт / Н. Н. Завражин, Г. В. Северинова, Ю. Е. Громов – М.: Стройиздат, 1987. – 310 с.

54. Зевин, Л. С. Рентгеновские методы исследования строительных материалов / Л. С. Зевин, Д. М. Хейкер. – М.: Стройиздат, 1965. – 362 с.

55. Зоткин, А. Г. Применение наполнителей в строительных смесях / А. Г. Зоткин // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 3. – С. 66-68.

56. Иванов, И. А. К методике оценки влияния пластифицирующих добавок на технологические и реологические свойства цементных композиций / И. А. Иванов, В. И. Калашников, Ю. С. Кузнецов, В. Н. Шнурко // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тез. докл. III всесоюз. Симпоз. – 1979. – С. 179-182.

57. Иванов, И. А. Местные строительные материалы / И. А. Иванов, А. В. Кондрашов. – Пенза: Приволжское книжное изд-во: Пензенское отделение, 1970. – 169 с.

58. Калашников, В. И. Глиношлаковые строительные материалы: Монография / В. И. Калашников, В. Ю. Нестеров, В. Л. Хвастунов, П. Г. Комохов, В. И. Соломатов, В. Я. Марусенцев, В. М. Тростянский – Пенза: ПГАСА, 2000. – 206 с.

59. Калашников, В. И. Сухие строительные смеси на основе местных материалов / В. И. Калашников, В. С. Демьянова, Н. М. Дубошина // Строительные материалы. – 2000. – № 5. – С. 30-33.

60. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1970. – 215 с.

61. Кашников, А. М. Ноология приготовления и введения в лакокрасочные системы паст отечественного органобентонита / А. М. Кашников, Ю. А. Бродский, А. М. Файнштейн // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 1-2. – С. 56-59.

62. Классическая финишная штукатурка Рунит [Электронный ресурс]: информация о продукции ООО Ажиопроjekt // Сухие строительные смеси Ажио: [сайт]. – Режим доступа: [http:// www. agioproject.ru/products/243/](http://www.agioproject.ru/products/243/).

63. Клочанов, П. Н. Рецептурно-технологический справочник по отделочным работам / П. Н. Клочанов, А. Е. Суржаненко, И. Ш. Эйдинов – М.: Стройиздат, 1973. – 320с.

64. Козлов, В. В. Сухие строительные смеси / В. В. Козлов. – М.: Изд-во АСВ, 2000. – 96 с.

65. Кокин, А. Д. Отделочные работы в строительстве: справочник строителя / А. Д. Кокин, О. С. Вершинина, Т. М. Каптельцева, И. Г. Козин, Л. К. Немцын, Г. В. Шкундов. – М.: Стройиздат, 1988. – 656 с.

66. Корнеев, В. И. Словарь "Что" есть "что" в сухих строительных смесях: терминологический словарь / В. И. Корнеев, П. В. Зозуля. – СПб.: НП "Союз производителей сухих строительных смесей", 2004. – 312 с.

67. Корнеев, В. И. Сухие строительные смеси на основе портландцемента / В. И. Корнеев, Л. А. Крашенинникова // Цемент. – 1998. – № 3. – С. 27-31.

68. Кристаллоструктурные параметры [Электронный ресурс] // WWW Минкрисст. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. – М., 1997-____. Режим доступа:

<http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php?select=Structure>.

69. Куковский, Е. Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой / Е. Г. Куковский // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1968. – Ч.1. – С. 14-19.

70. Леденёв, А. А. Структурно-реологические свойства строительных смесей / А. А. Леденёв, С. М. Усачёв, В. Т. Перцев // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 68-70.

71. Лидин, Р. А. Справочник по общей и неорганической химии / Р. А. Лидин. – М.: Просвещение, 1997. – 256 с.

72. Логанина, В. И. Влияние органо-минеральной добавки на свойства полистирольных красок / В. И. Логанина, Н. Г. Вилкова, Н. А. Петухова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 5. – С. 37-40.

73. Логанина, В. И. Известковые составы для реставрации и отделки зданий и сооружений / В. И. Логанина, О. А. Давыдова, О. В. Карпова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – № 4. – С. 280-283.

74. Логанина, В. И. Модификация рецептуры полистирольного красочного состава дисперсными частицами органоглины / В. И. Логанина, Н. А. Петухова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 8. – С. 25-27.

75. В. И. Новые отделочные сухие смеси / А. П. Прошин, В. И. Логанина, А. М. Данилов, И. А. Гарькина, И. С. Великанова // Строительные материалы. – 2006. – № 1. – С. 38-40.

76. Логанина, В. И. Перспективы изготовления органо-минеральной добавки на основе отечественного сырья / В. И. Логанина, Н. А. Петухова, В. Н. Горбунов, Т. Н. Дмитриева // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2009. – № 9. – С. 36-39.

77. Логанина, В. И. Полистирольные краски, содержащие органо-минеральные добавки / В. И. Логанина, Н. А. Петухова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 4. – С. 25-29.

78. Логанина, В. И. Сухие смеси для отделки стен зданий / В. И. Логанина, А. М. Пичугин, С. А. Болтышев, Л. П. Орендлихер // Жилищное строительство. – 2003. – № 5. – С. 24-25.

79. Логанина, В. И. Сухие смеси для отделки стен зданий на базе местных материалов / Л. П. Орендлихер, В. И. Логанина, А. М. Пичугин, Р. Ю. Пучков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2001. – № 7. – С. 39.

80. Логанина, В. И. Сухие отделочные смеси на базе местных материалов / В. И. Логанина, Р. Ю. Пучков, Т. А. Глебова // Жилищное строительство. – 2003. – № 8. – С. 20-21.

81. Лопаткин, А. А. Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 339 с.

82. Макаревич, М. С. Сухие строительные смеси для штукатурных работ с тонкодисперсными минеральными добавками: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Макаревич Марина Сергеевна. – Томск, 2005. – 22 с.

83. Микитаев, А. К. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин / А. К. Микитаев, А. А. Каладжян, О. Б. Леднев, М. А. Микитаев // Пластические массы. – 2004. – № 12. – С. 45-50.

84. Монастырев, А. В. Производство извести / А. В. Монастырев. – М.: Стройиздат, 1972. – 207 с.

85. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

86. Москвитин, Н. И. Склеивание полимеров / Н. И. Москвитин. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304 с.

87. Наседкин, В. В. Бентонит в промышленности России / В. В. Наседкин, Ф. С. Квапта, В. В. Стаханов – М.: ГЕОС, 2000. – 120 с.

88. Наседкин, В. В. Органоглины. Производство и основные направления использования [Электронный ресурс] / В. В. Наседкин, К. В. Демиденко, Н. М. Боева, П. Е. Белоусов, А. Л. Васильев // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. – 2012. – №3. – Режим доступа:

http://actualresearch.ru/nn/2012_3/Article/geo/nasedkin20123.htm

89. Нечипоренко, А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых тел оксидов и халькогенидов: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.18 / Нечипоренко Алимпиада Павловна. – СПб., 1995. – 40 с.

90. Новикова, Л. А. Влияние кислотной обработки на поверхностные свойства глинистых минералов / Л. А. Новикова, Л. И. Бельчинская, Ф. Ресснер // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2005. – № 6. – С. 798-805.

91. Новикова, Л. А. Определение типа активных центров на поверхности глинистых минералов в реакции конверсии метилбутинола / Л. А. Новикова, Л. И. Бельчинская, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, № 6. – С. 806-815.

92. Овчаренко, Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 291 с.

93. Овчаренко, Ф. Д. Изучение ионообменной адсорбции бутиламмонийхлорида на катионзамещенных формах монтмориллонита / Ф. Д. Овчаренко, А. И. Жукова, Н. В. Вдовенко, Н. С. Дьяченко, Н. Г. Васильев // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – № 3. – С. 8-13.

94. Овчаренко, Ф. Д. Лиофильность и физико-химическая механика дисперсий глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицкий, Ю. И. Тарасевич, С. П. Ничипоренко // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1968. – Ч.1. – С. 3-13.

95. Овчаренко, Ф. Д. Современные аспекты коллоидной химии дисперсных минералов / Ф. Д. Овчаренко // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1971. – Ч.3. – С. 3-8.

96. Овчаренко, Г. И. Цеолиты в строительных материалах / Г. И. Овчаренко, В. Л. Свиридов, Л. К. Казанцева. – Новосибирск: Ин-т минералогии и петрографии СО РАН, 2000. – 320 с.

97. Оккерс, К. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / К. Оккерс; пер. с англ.; под ред. Б. Г. Лингсена. – М.: Мир, 1973. – 653 с.

98. Пащенко, А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, А. А. Старчевская. – Киев: Издательское объединение «Вища школа», 1975. – 443с.

99. Пивинский, Ю. Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. Том I / Ю. Е. Пивинский. – СПб.: Стройиздат СПб., 2003. – 544 с.

100. Пустовгар, А. П. Применение метакаолина в сухих строительных смесях / А. П. Пустовгар, А. Ф. Бурьянов, Е. В. Васильев // Жилищное строительство. – 2010. – № 10. – С. 78-81.

101. Пухаренко, Ю. В. Реставрация исторических объектов с применением современных сухих строительных смесей / Ю. В. Пухаренко, А. М. Харитонов, Н. Н. Шангина, Т. Ю. Сафонова // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – № 1. – С. 98-103.

102. Ребиндер, П. А. О методе погружения конуса для характеристики структурно-механических свойств пластично-вязких тел / П. А. Ребиндер, Н. А. Семененко // Доклады Академии Наук СССР. – 1949. – Том LXIV. – № 6. – С. 835-838.

103. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
104. Рейнер, М. Реология / М. Рейнер; пер. с англ; под ред. Э. И. Григолюка. – М.: Наука, 1965. – 224 с.
105. Росс, Х. Штукатурка. Материалы, техника производства, предотвращение дефектов: практическое руководство / Х. Росс, Ф. Шталь; пер. с нем.; под общ. ред. П. В. Зозуля. – СПб.: РИА «Квинтет», 2006. – 300 с.
106. Рубцова, В. Н. Оптимизация минеральной части сухих строительных смесей / В. Н. Рубцова, С. А. Дергунов // Сборник тезисов докладов 3 Международной конференции BaltiMix. – 2003. – С. 41-46.
107. Садыков, Р. К. Минерально-производственный комплекс Пензенской области / Р. К. Садыков, П. П. Сенаторов, Р. З. Рахимов. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та. Казань, 2002. – 128 с.
108. Сергеев, А. М. Применение местных материалов в строительстве / А. М. Сергеев, Г. Д. Дибров, Е. И. Шмицько. – Киев: Будивельник, 1975. – 184 с.
109. Соломатов, В. И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
110. Тарасевич, Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. – Киев.: Наукова думка, 1988. – 247 с.
111. Телешов, А. В. Новые заводы по производству сухих смесей / А. В. Телешов // Строительные материалы. – 2003. – № 11. – С.12-15.
112. Троицкий, А. А. Энергоэффективность как фактор влияния на экономику, бизнес, организацию энергосбережения / А. А. Троицкий // Электрические станции. Энергопрогресс. – 2005. – №1. – С. 11-16.
113. Троицкий, В. Н. Буровые растворы на углеводородной основе с применением органобентонита / В. Н. Троицкий, А. М. Файнштейн // Бурение и нефть. – 2010. – № 3. – С. 42-43.
114. Урьев, Н.Б. Физико химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
115. Фокин, К. Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий / К. Ф. Фокин. – 5-е изд., пересмотр. – М.: АВОК-ПРЕСС, 2006. – 256 с.
116. Фрейдин, А. С. Свойства и расчет адгезионных соединений / А. С. Фрейдин, Р. А. Турусов. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
117. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

118. Шангина, Н. Н. Особенности производства и применения сухих строительных смесей для реставрации памятников архитектуры / Н. Н. Шангина, А. М. Харитонов // Сухие строительные смеси. – 2011. №4. – С.16-19.

119. Шильд, Е. Строительная физика / Е. Шильд, Х. Ф. Кассельман, Г. Дамен, Р. Полейц; пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1982. – 296 с.

120. Шишелова, Т. И. Рациональное недропользование – путь к процветанию / Т. И. Шишелова, М. Н. Самусева // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 11. – С. 63-65.

121. Шумков, А. И. Бесклинкерное известково-алюмосиликатное гидравлическое вяжущее естественного твердения / А. И. Шумков // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 3. – С. 20-21.

122. Шумков, А. И. Местные вяжущие, получаемые по энергосберегающим технологиям / А. И. Шумков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1993. – № 11-12. – С. 26-30.

123. Cachim, P. Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions / P. Cachim, A. Velosa, F. Rocha // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24. – P. 71-78.

124. DIN EN 1308:2007 Растворы и клеи для керамической плитки. Определение сползания. – М.: Стандартинформ, 2010. – 10 с.

125. DIN V 18550 (2005-04) Штукатурка и штукатурные системы. – 30 с.

126. Dubey, A. Influence of high reactivity metakaolin and silica fume on the flexural toughness of high performance steel fiber reinforced concrete / A. Dubey, N. Banthia // ACI Materials Journal. – 1998. – № 3. – P. 284.

127. Frías, M. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C / M. Frías, J. Cabrera // Cement and Concrete Research. – 2001. – Vol. 31, Issue 4. P. – 519-527.

128. Fortes-Revilla, C. Modelling of slaked lime–metakaolin mortar engineering characteristics in terms of process variables / C. Fortes-Revilla, S. Martínez-Ramírez, M. Blanco-Varela // Cement and Concrete Composites. – 2006. Vol. 28, Issue 5. – P. 458-467.

129. Güngör, N. Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems / N. Güngör, S. Karaoğlan // Materials Letters. – 2001. – Vol. 48, Issues 3–4. – P. 168-175.

130. Günister, E. Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions / E. Günister, S. İşçi, N. Öztekin, F. B. Erim, Ö. I. Ece, N. Güngör // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 303, Issue 1. – P. 137-141.

131. Hedley, C. B. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants / C. B. Hedley, G. Yuan,

B. K. G. Theng // *Applied Clay Science*. – 2007. – Vol. 35, Issues 3–4. – P. 180-188.

132. İşçi, S. Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant / S. İşçi, F. S. Güner, Ö. I. Ece, N. Güngör // *Progress in Organic Coatings*. – 2005. – Vol. 54, Issue 1. – P. 28-33.

133. Kim Hong Sam. Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin / Kim Hong Sam, Lee, Sang Ho, Moon Han Young // *Construction and Building Materials Journal*. – 2007. – № 1. – P. 128.

134. Klimesch, D. DTA–TGA of unstirred autoclaved metakaolin–lime–quartz slurries. The formation of hydrogarnet / D. Klimesch, A. Ray // *Thermochimica Acta*. – 1998. – Vol. 316, Issue 2. – P. 149-154.

135. Konan, K. L. Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions / K. L. Konan, C. Peyratout, A. Smith // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol. 339, Issue 1. – P. 103-109.

136. Luckham, P. F. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions / P. F. Luckham, S. Rossi // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 82, Issues 1–3. – P. 43-92.

137. Lu Li. Dispersion stability of organoclay in octane improved by adding nonionic surfactants / Lu Li, Jingchun Zhang, Haigang Sun, Jian Xu, Dejun Sun // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – Vol. 415. – P. 180-186.

138. Maes, A. Electron density distribution as a parameter in understanding organic cation exchange in montmorillonite / L. V. Leemput, A. Cremers, J. Uytterhoeven // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1980. – Vol. 27, № 5. – P. 14-20.

139. Reschke, Th. Einfiub der Granulometrie der Feinstoffe auf die Festigkeits – und Gefugeentwicklung Von Mortel und Beton. 14 Internationale Baustofftagung IBAUSIL / Th. Reschke, G. Thielen. – Weimar, 2000. – S. 1-0289-1-0299.

140. Saikia, N. J. Cementitious properties of metakaolin normal portland cement mixture in the presence of petroleum effluent treatment plant sludge / N. J. Saikia, P. Sengupta, P. K. Gogoi, P. C. Borthakur // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32, Issue 11. – P. 1717-1724.

141. Sarier, N. Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposite foams / N. Sarier, E. Onder // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 510, Issues 1–2. – P. 113-121.

142. Schoonheydt, R.A. Smectite-type clay minerals as nanomaterials / R. A. Schoonheydt // *Clay and Clay Minerals*. – 2002. – № 4. – P. 411-420.

143. Sepulcre-Aguilar, A. Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry / A. Sepulcre-Aguilar, F. Hernández-Olivares // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Vol. 40, Issue 1. – P. 66-76.

144. Siddique, R. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review / R. Siddique, J. Klaus // *Applied Clay Science*. – 2009. – Vol. 43, Issues 3-4. – P. 392-400.

145. Stark, U. Neue Methoden zur Messung der Korngröße und Kornform von Mikro bis Marko. 15 Internationale Baustofftagung IBAUSIL / U. Stark, M. Reinold, A. Muller. – Weimar, 2003. – S. 1-1369-1-1380.

146. Vejmelková, E. Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar / E. Vejmelková, M. Keppert, P. Rovnaníková, Z. Keršner, R. Černý // *Cement and Concrete Composites*. – 2012. – Vol. 34, Issue 4. – P. 486-492.

147. Vejmelková, E. Effect of hydrophobization on the properties of lime–metakaolin plasters / E. Vejmelková, D. Koňáková, M. Čáchová, M. Keppert, R. Černý // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 37. – P. 556-561.

148. Vejmelková, E. Mechanical, fracture-mechanical, hydric, thermal, and durability properties of lime–metakaolin plasters for renovation of historical buildings / E. Vejmelková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, R. Černý // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 31. – P. 22-28.

149. Ventolà, L. Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics / L. Ventolà, M. Vendrell, P. Giraldez, L. Merino // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25, Issue 8. – P. 3313-3318.

150. Wen-Yih Kuo. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars / Wen-Yih Kuo, Jong-Shin Huang, Chi-Hsien Lin // *Cement and Concrete Research*. – 2006. – Vol. 36, Issue 5. – P. 886-895.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	5
1.1. Перспективы развития производства декоративных сухих строительных смесей в России	5
1.2. Анализ минерально-сырьевой базы Пензенской области для оценки возможности разработки на ее основе компонентов декоративных ССС	18
2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК ДЛЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ.....	22
2.1. Разработка органоминеральной добавки для сухих строительных смесей.....	22
2.2. Разработка минеральной добавки для сухих строительных смесей.....	45
3. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ СУХОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ГЛИН.....	55
3.1. Оптимизация гранулометрического состава заполнителя для сухих строительных смесей.....	55
3.2. Закономерности твердения известковых композиций с применением добавок на основе смешанослойных глин.....	64
3.3. Реологические и технологические свойства сухих строительных смесей с применением добавок на основе смешанослойных глин.....	86
4. ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОТДЕЛОЧНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ СУХОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ.....	92
4.1. Оценка устойчивости к сползанию отделочного слоя на основе сухой строительной смеси	92
4.2. Трещиностойкость покрытий на основе сухих строительных смесей.....	98

4.3. Прочность сцепления покрытий с подложкой	106
4.4. Гидрофизические свойства покрытий на основе отделочных составов.....	107
4.5. Влияние пигментов на свойства покрытий на основе отделочного состава	114
4.6. Опытнo-производственное опробование. Разработка нормативных документов.....	120
4.6.1. Технология приготовления известково-песчаных отделочных составов.....	120
4.6.2. Техникo-экономические показатели производства сухой строительной смеси	122
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	126

Научное издание

Логанина Валентина Ивановна
Акжигитова Эльвира Ринатовна

СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ДОБАВОК НА ОСНОВЕ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ГЛИН

Монография

В авторской редакции

Верстка Т.Ю. Симутина

Подписано в печать 24.02.14. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл. печ. л.8,13. Уч.-изд. л.8,75. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 44.

Издательство ПГУАС.
440028, г.Пенза, ул. Г. Титова, 28.