

## КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ГИПС И ПЕПЕЛИНА

*Теодора Тинкова, Ирена Григорова, Георги Парасков, Иван Нишков*

*Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, tinkova@mgu.bg*

**РЕЗЮМЕ.** Изследвано е влиянието на генерираната от изгарянето на въглища пепелина, върху свойствата на строителни материали на основата на гипс. Производството на гипсови композити съдържащи производствени отпадъци би отговорило на нуждите на съвременните технологии за създаването на зелени строителни материали, следвайки политиката на устойчиво развитие. Основната цел на това проучване е да се изследва промяната в поведението на гипсовата суспензия и изготвените гипсови образци чрез добавяне на различно процентно съдържание пепелина в рецептата (5 %, 15 %, 25 %, 35 %, 45 %). Обхвата на изследването включва провеждане на лабораторни изпитвания отговарящи на стандартите, като разливност на гипсовата суспензия, време на свързване и съотношение вода-гипс. Бяха изследвани якостните показатели на пригответените гипсови тела, тяхната водо- и пожароустойчивост. Получените резултати показват повишаване на течливостта на гипсовата смес и удължаване времето на свързване в резултат на намаляването на количеството свързващо вещество.

**Ключови думи:** пепелина, гипс, устойчиво развитие

### COMPOSITE MATERIALS BASED ON GYPSUM AND FLY ASH

*Teodora Tinkova, Irena Grigорова, Georgi Paraskov, Ivan Nishkov*

*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, tinkova@mgu.bg*

**ABSTRACT.** It was investigated the influence of the generated fly ash from coal combustion on gypsum based building materials properties. Gypsum composite manufacturing with high content of industrial waste would meet the needs of advanced technology in production of green building materials, following the policy of sustainable development. The main objective of this study was to investigate the changes in the behavior of the suspension and prepared gypsum specimens by adding different percentages of fly ash in the recipe (5 %, 15 %, 25 %, 35 %, 45 %). The scope of the study includes conducting of laboratory tests on gypsum slurry based on the standards as flowability, setting time and water-binder ratio. It was examined strength properties of prepared gypsum bodies, their water and fire resistance. The results obtained show an increasing of gypsum slurry flowability and increasing of setting time as a result of binder amount reduction.

**Key words:** fly ash, gypsum, sustainable development

### Въведение

Производството на зелени строителни материали изисква да бъдат следвани моделите на устойчиво развитие, чрез подобряване на цикъла на живот на крайните продукти. Стремехът към постигане на безотпадни производствени технологии и необходимостта от рециклиране, чрез едновременно запазване или подобряване на качествата на материалите е предпоставка за прилагане на алтернативни методи за утилизация на техногенни суровини. Това не само ще редуцира количеството депонирани отпадъци, но е отличен начин за контрол на замърсяването на околната среда.

През последните години все повече и по-активно се работи за устойчивото развитие на строителната индустрия. От една страна биват проучени възможностите за оптимизация на свойствата на композитите, а от друга науката и инженерството все още търсят ефективни начини за справяне с големите обеми генерирани отпадъци от различните индустриални производства. Въпреки това, някои идеи се осъществяват само на лабораторно ниво,

тъй като тяхната реализация в промишлени условия не винаги притежава потенциал.

Поради специфичните свойства, обусловени от фазовите преходи и образуването на нови форми, гипсът е сред най-широко прилаганите минерални суровини за производство на строителни продукти. Строителният  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  намира приложение самостоятелно за изготвяне на гипсови мазилки; шпакловки; блокове; лепила; замазки; гипсови строителни плоскости; гипсови влакнести плоскости; разливни подове или като пълнител, компонент в рецептите на строителни разтвори и бетони; като добавка в цименто-производството, изпълнявайки функцията на свързващ компонент между инертните материали в смесите.

Съвременните авангардни подходи в производството на строителни материали на основата на гипсови свързващи вещества са базирани на възможностите за приложение на техногенни отпадъци чрез инкорпориране в матрицата на композитите.

Като резултат от процеса на изгаряне на въглища в електроцентралите се генерират големи количества

промишлени отпадъци като сгурии и пепели, чието депониране представлява сериозна заплаха за околната среда, поради спецификата на геохимичния им състав.

В световен план страните, в които се генерират най-големи количества пепелина са Китай, Русия и САЩ, а на територията на Европейския съюз се генерират близо 95млн. тона годишно (Feuerborn, 2005).

Поради различията в държавното законодателство, климатичните условия и качествените показатели на тази група отпадъци, степента на оползотворяването им в отделните страни е различна.

В рамките на Европейския съюз за повторна употреба се използват 35 ÷ 50 % от общия обем пепелина. Пепелината се класифицира като: алумо-силициева; силициево-алуминиева; сулфатно-калциева и калциева (варовита) пепел.

Проведени са множество изследвания за ограничаване на депонирането ѝ, поради възможностите за излужване и миграция на опасни за околната среда химични елементи, и високата степен на разпрашаване от депата.

Методите за утилизация на пепелина включват въвеждането ѝ като компонент в рецептите за производство на цимент; конструктивен и подложен бетон; в строителството на пътища; за изграждането на подземни изработки, чрез запълване на кухни, минни шахти; за възстановителни дейности в открити рудници, чрез смесване с отквивката, изграждането на временни руднични пътища и депониране на сгуроотвали (Драганов и Павлов, 2003).

## Приложение на пепелината в строителната индустрия

Съществуват изследвания за потенциала на приложение на пепелите получени от изгарянето на въглища в производството на гипсови свързващи вещества. Проектирана е рецепта за свързващо вещество на основата на десулфогипс, пепелина и гранулирана доменна шлака (Shiyun Zhong et. al., 2012). В състава на рецептата участват 12 % бентонит и суперпластификатори. Полученият продукт притежава висока якост, поради протичане на вторична реакция с образуване на еtringит. Това явление е докладвано от редица изследователи (Singh and Garg, 1995; Yan et. al., 1999; Fraire-Luna et. al., 2006; Demir et. al, 2008; Telesca et. al., 2013). Наблюдавано е повишаване на течливостта на сместа, поради различието във формата на зърната. Telesca и др., през 2013 година изследват композит съставен от 40% природен гипс, 35%  $\text{Ca(OH)}_2$  и 25% пепелина. Пригответената суспензия се обработва при хидротермични условия за различни времеви интервали.

Докладвано е добро пуцоланово поведение на добавената пепелина. В резултат на комбинацията от компоненти в новата композитна структура са наблюдавани някои нови формации като еtringит и калциев силикат хидрат (резултат от реакцията между пепелината

и калциевия сулфат). Новообразуваните фази осигуряват стабилност във времето и добри якостни свойства, което прави тази композит приложим за строителни цели.

През 1999 година Yan и др., работят над композит на основата на флуорогипс, пепелина, портландцимент и калиево-алуминиев дисулфат кристалохидрат с компенсиране на свиването.

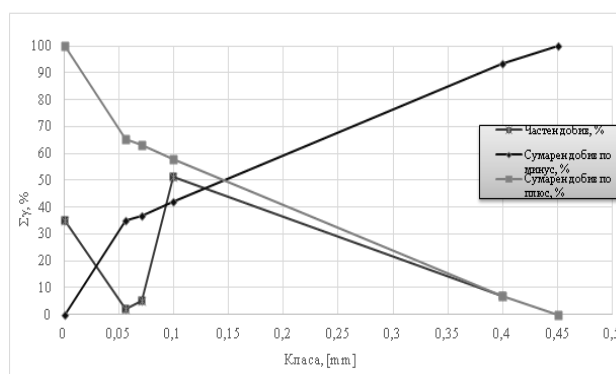
Физико-механичните свойства и водоустойчивостта на изследваният композит са изпитвани след различни периоди от време. Новото свързващо вещество притежава високи якостни показатели. Наблюдавано е, че якостта на изготвените образци постепенно нараства в процеса на хидратация. След 28 дни във вода, образците са показали по-добра якост на натиск, в сравнение с тези оставени във въздушна среда. Докладвано е, че обемът на телата постепенно се свива до постоянна стойност след 28 дни на хидратиране, което може да се обясни с пуцолановата реакция на пепелината. Добавеният калиево-алуминиев дисулфат кристалохидрат ускорява прехода на флуороанхидрит към флуородирихидрат.

Разбира се, съществуват и изследвания за алтернативно приложение на пепелината, не само в състава на гипсовите свързващи вещества, но и в строителството на пътища в откритите рудници (Баликов и Смилянов, 2005) и производството на тухли (Сарбу и др., 2003).

## Експериментална част

За целите на експерименталната работа е използвана проба от депото за пепелина на ТЕЦ „Марица Изток 3“. В електроцентралата се изгарят лигнитни въглища. Физичните характеристики на пепелината са представени на Таблица 1, а на Фигура 1 е илюстрирана детайлна зърнометричната характеристика на материала.

Задачата на експериментите е да се проследят измененията в комплекса от свойства на оптимизирани състави гипсови смеси и тела чрез въвеждане на пепелина в количество 5 %, 15 %, 25 %, 35 % и 45 % от обема на матрицата. Пробните тела и смеси бяха приготвени с постоянно водо-гипсово отношение - 0,70.



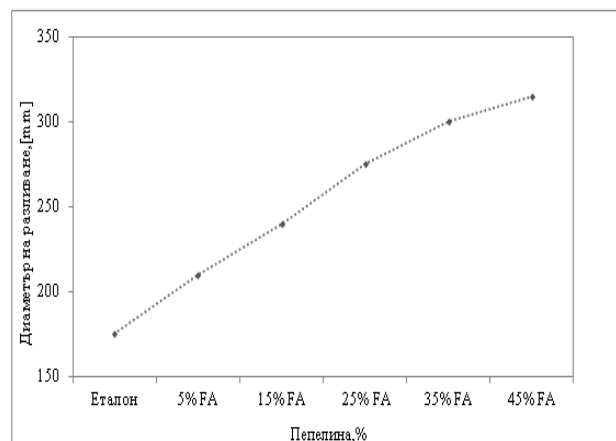
Фиг. 1. Зърнометрична характеристика на използваната за изпитването пепелина

Таблица 1. Физични характеристики на използваните материали

Анализ	Тип	Единица	β- полухидрат	Пепелина
Плътност	δ <sub>a</sub>	g/cm <sup>3</sup>	0.719	0.972
	δ <sub>v</sub>	g/cm <sup>3</sup>	1.128	1.338
Специфична повърхност по Блейн		cm <sup>2</sup> /g	4789	1099
pH			6,05	6,56
	Химически свързана вода	%	6,84	
Фазов състав	CaSO <sub>4</sub>	%	0,39	
	CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	%	88,57	
	CaSO <sub>4</sub> (s)	%	0,51	

За определяне на параметрите на гипсовата смес бяха измерени времена на свързване и диаметър на разливане. Резултатите от изпитванията са представени на Фигура 2 и Таблица 2.

От получените данни може да се види, че с увеличаване на процента пепелина (FA) в състава на гипсовата смес, диаметърът на разливане на суспензията значително нараства. Сравнена с еталонната проба (175 mm), сместа, приготвена със съдържание на пепелина 5 % от състава се характеризира с повишаване на разливността с 20 %. Когато към гипсовото тесто се добавят 25 % пепелина, диаметърът на гипсовата пита нараства с над 57 % до 275 mm, спрямо референтната проба. Добавянето на 35 % и 45 % пепелина в композитната смес води до намаляване на вискозността с 71 ÷ 80 % спрямо еталонната стойност.



Фиг. 2. Зависимост между диаметъра на разливане и количеството пепелина в състава на сместа, 5 – 45 %

Наред с промяната в течливостта на гипсовата суспензия, беше отчетено и значително изменение във времето на свързване на композитното тесто (начало / край). Добавянето на 5 % инертен материал не оказва съществена промяна върху поведението на свързване, но при 15 % съдържание на пепелина, началото на свързване се удължава с 25 s, а краят – с 45 s. Когато съдържанието на пепелина нарасне с още 10 % се забелязва увеличение на първото време с 40 s, а краят на свързване се удължава с 80 s. И при този показател, най-съществено е изменението след добавяне на 35 % и 45 % пепелина. Удължаването на времената на свързване е съответно: за начало с 55 ÷ 65 s и край със 100 ÷ 145 s.

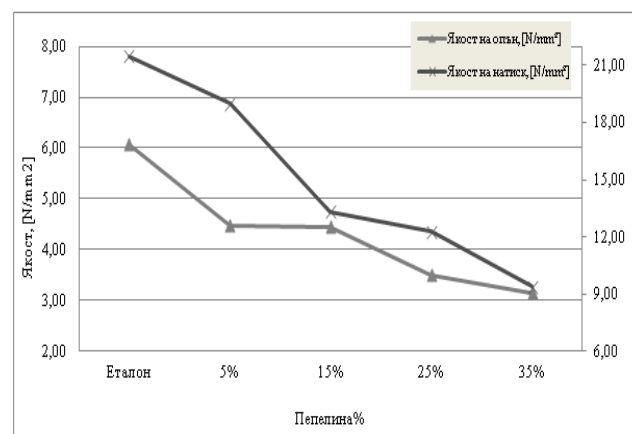
Таблица 2. Време на свързване на оптимизирана гипсова смес със съдържание на пепелина, 5 ÷ 45%

Време на свързване	Единица за измерване	Еталон	Количество пепелина в сместа, %				
			5%	15%	25%	35%	45%
Начало	min:s	01:45	01:55	02:10	02:25	02:35	02:55
Край	min:s	05:45	05:50	06:30	07:05	07:25	08:10

### Механични свойства

Изследвахме якостно-деформационните характеристики на призматични гипсови тела, съставени от β-полухидрат и нарастващ процент пепелина в матрицата, предварително изсушени до постоянно тегло и кондиционирани в ексикатор. В съответствие със стандарта EN 13279 за всеки процент армиращ материал, бяха приготвени по три броя гипсови тела с размери 160 mm x 40 mm x 40 mm. Резултатите са илюстрирани на Фигура 3.

Пригответените композити на основата на пепелина и β-полухидрата показват тенденция към намаляване на плътността и плавно понижаване на якостните показатели.



Фиг. 3. Зависимост на якостните свойства на гипсови тела от количеството пепелина в състава, 5 – 35 %

При обемно съдържание на пепелина 5 %, плътността на пробните тела се понижава с 3,51 %, а якостта на опън при огъване с 26,36 % (4,47 N/mm²) спрямо референтната стойност (6,07 N/mm²). Тук е отчетена и якост на натиск 11,75 % (19,00 N/mm²) по-ниска от еталона (21,53 N/mm²), като модулът на еластичност се запазва.

Тази тенденция се забелязва и при по-високите процентни съдържания на пепелина. Композитите със съдържание на 15 % добавка в състава на матрицата показват понижаване на якостта на опън с 26,7 % при отчетена плътност близо 8 % по-ниска от сравнителните проби. Използването на пепелина предизвиква понижаване на якостта на натиск с над 38 % до 13,33 N/mm².

Заместването на 25% β-полухидрат с пепелина резултира в понижаване на плътността с 13,34 %, якост на опън 42,33 % (3,50 N/mm²) и якост на натиск – 43 % (12,27 N/mm²) по-ниска от опростената проба. С повишаване на съдържанието на инертен материал с още 10% в състава, бе отчетено редуциране на устойчивостта с 48,10% за

якост на опън и 56,48% за якост на натиск, при близо 14% по-ниска плътност на пробните тела. Модулът на Юнг плавно се понижава, с увеличаване на количеството пепелина. Най-съществен резултат е отчетен за пробите със съдържание на 35 % пепелина, за които е регистрирана близо 32 % по-ниска стойност на еластичност от сравнителната проба.

### Кохезия на ядрото

За изследване на кохезията на ядрото на оптимизираните гипсовите тела приложихме стандарта EN 520 за изпитване на гипсови строителни плоскости.

Като базисна стойност е регистрирана устойчивост на телата от 10 s. Тук трябва да се вземе под внимание, че опростените състави не съдържат армиращи влакна и покривна хартия, които да осигурят допълнителна якост и стабилност на образците. Целта е да се отчете единствено влиянието на добавения инертен материал.

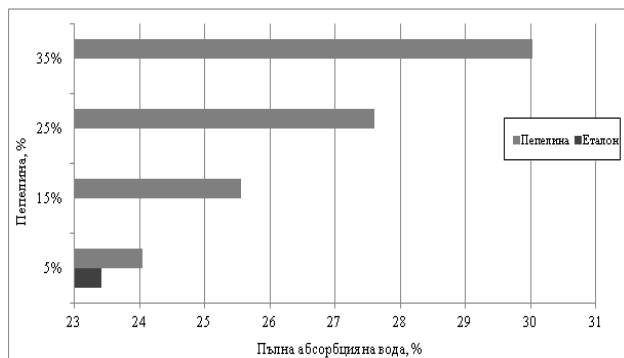
Включването на 5 % и 15 % инертен материал в състава на гипсовите тела се характеризира с удвояване на времето на пожароустойчивост. След повишаване на пепелината с още 10 % от обема на матрицата е регистрирано значителна промяна на устойчивостта, като на практика нараства с 67 s. Оптимизираните състави със съдържание на пепелина 35 % показват близки резултати и удължаване на времето на устойчивост с 69 s спрямо базисната стойност.

Таблица 3. Кохезия на сърцевината

Проба	Единица	Резултат	Резултати			
			Количество пепелина в сместа, %			
Еталон	min:s	00:10	5%	15%	25%	35%
Пепелина	min:s	00:21	00:22	01:17	01:19	

### Пълна абсорбция на вода

Следвайки алгоритъма на експеримента избрахме да проведем лабораторни тестове за пълна абсорбция на кубични гипсови тела с различно обемно съдържание на пепелина в състава. Установихме, че в резултат на варирането на количеството пепелина в матрицата на пробните тела се повишава степента на водопоглъщане в границите на 0,5 ÷ 6,6 % от степента на пълна абсорбция на референтните проби. За всяко процентно съдържание пепелина, бяха изготвени по три пробни тела, за да бъде акуратно определена взаимовръзката между параметрите на състава и поведението на телата във водна среда.



Фиг.4. Зависимост между абсорбцията на вода на гипсовите тела и количеството пепелина в матрицата

Ясно е, че колкото повече пепелина се добавя към пробните гипсови тела, толкова по-висок е процентът водопоглъщане на анализираниите проби. Първоначалното прибавяне на 5 % пепелина оказва незначително повишаване на абсорбционната способност на телата с 0,63 %. Във втора стъпка, след прибавяне на още 10 % водопоглъщането нараства с 2,14 %, а с 25 % пепелина - с 4,19 % спрямо базисната стойност. Максималното количество добавен материал, води до допълнително нарастване на абсорбцията и така пробните тела показват 6,62 % по-високо водопоглъщане от референтната стойност.

### Свиваемост

За целите на тази група опити приложихме изпитване с два температурни интервала от 750°C и 930°C с време на обработка от 20 min, за да отчетем развитието на свиваемостта при повишаване на температурата на нагряване. За окончателен резултат приехме средната стойност от изпитването на три пробни тела.

Отлетите пробни тела бяха предварително изсушени до постоянна маса в сушилня и кондиционирани в ексикатор. От анализа на получените резултати може да се твърди, че с повишаване на количеството пепелина в състава на гипсовите призми се наблюдава тенденция към слабо повишаване на общата свиваемост на телата при температура 750°C. За сравнение е измерена свиваемост на еталонните пробни тела от 2,29 %, а при 35 % съдържание на инертен материал, тя нараства до 2,60 %.

Склонността към повишаване на свиваемостта е по-силно изразена при повишаване на температурата до 930°C. В тази група опити бяха измерени 3,16 % свиваемост на опростената проба, нарастващи до 4,13 % при съдържание 35 % пепелина в състава на телата.

### Заклучение

Нашата цел е да бъде създадено ново поколение гипсови строителни композити, чиито научно-приложни ползи да бъдат предпоставка за тяхната приложимост. Въз основа на получените от лабораторните изследвания данни и наблюдаваните изменения, може да се обобщи че:

- За регулиране на обработваемостта на гипсовата смес е целево приложението на пепелина, тъй като нарастването на обемното съдържание на инертен материал повишава течливостта на суспензията.
- Рецептите с високо съдържание на пепелина резултат в удължаване на времето на свързване, което би могло да окаже благоприятно влияние за производството на гипсови композити.
- Редуцирането на свързващото вещество за сметка на нарастващото обемно съдържание на пепелина категорично повишава пожароустойчивостта на гипсовите тела.
- Негативен ефект бе отчетен върху абсорбционната способност на телата.

## Литература

- Баликов, В., Смилянов, А., Възможности за приложение на сгуропепелните отпадъци от ТЕЦ в откритите рудници, Годишник на МГУ, Том 48, свитък II, 2005, 99-101 с.
- Драгнов, Л., Павлов, П., Отпадъците от ТЕЦ-овете на твърдо гориво–екологичен проблем и суровина, Годишник на МГУ, Том 45, свитък II, 2003, 201-204 с.
- Сарбу, Р., Бодулеску, К., Киокан, В., Попеску, Ф. Д., Възможности за получаване на строителни материали при използване на твърдия отпадък от минната промишленост, Годишник на МГУ, Том 45, Свитък II, 2005, 223-227 с.
- Demir, I., Vaspinar, S. M., Effect of silica fume and expanded perlite addition on the technical properties of the fly ash–lime–gypsum mixture, Construction and Building Materials 22, 2008, 1299–1304 p.
- European Standard EN 13279. Gypsum binders and gypsum plasters. Part 2-Test methods, 2014
- European Standard EN 520:2004 + A1:2009. Gypsum plasterboard - Definitions, requirements and test methods
- Feuerborn, H. J., Coal ash utilization over the world and in Europe, International Workshop on Environmental and Health Aspects of Coal ash utilization, 2005
- Fraire-Luna, P.E., Garcia, E. I. J., Gorokhovskiy, A., Composite systems fluorgypsum – blastfurnance slag–metakaolin, strength and microstructures, Cement and Concrete Research 36, 2006, p.1048–1055.
- Shiyun Zhong, S., Li, J., Ni, K., Properties of mortars made by uncalcined FGD gypsum-fly ash-ground granulated blast furnace slag composite binder, Waste Management 32, 2002, p.1468–1472.
- Singh, M., Garg, M., Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 2, 1995, 332-338 p.,
- Telesca, A., Marroccoli, M., Calabrese, D., Valenti, L. G., Montagnaro, F., Flue gas desulfurization gypsum and coal fly ash as basic components of prefabricated building materials, Waste Management 33, 2013, 628–633 p.
- Yan, P., Yang, W., Qin, X., You, Y., Microstructure and properties of the binder of fly ash- fluorogypsum - Portland cement, Cement and Concrete Research 29, 1999, 349-354 p.

Статията е рецензирана от доц. М. Мочев.