

## Влияние лигносульфоната на основные физико-механические свойства пигментированного гипса

*А.К. Сысоев, В.А. Чарухина*

*Академия строительства и архитектуры ДГТУ (г. Ростов-на-Дону)*

**Аннотация:** Рассмотрены области применения лигносульфоната как химической добавки для применения в гипсовых композициях. Исследовано влияние лигносульфоната на физико-механические свойства пигментированного гипса. В работе изучено влияния лигносульфоната на такие свойства гипса, как прочностные свойства, водопоглощение, коэффициент размягчения и изменение цветовой гаммы материала. Установлено что применение лигносульфоната в значительной степени не только повышает физико-механические свойства материала, но и эксплуатационную долговечность пигментированного гипса, что расширяет области применения этих материалов.

**Ключевые слова:** лигносульфонат, пигментированный гипс, физико-механические свойства, прочностные свойства, водопоглощение, коэффициент размягчения, изменение цветовой гаммы, эксплуатационная долговечность.

### Состояние вопроса

Применение технических лигнинов-одно из направлений комплексного использования растительного сырья и химической переработки древесины в народном хозяйстве РФ. В РФ имеются большое количество ЦБК, где образуются и производятся лигносульфонаты различного состава. В Архангельской области – Соломбальский, Архангельский, Котласский ЦБК. В Иркутской области – АО «Усть-илимский концерн», АО «Братскомкомплексхолдинг», Байкальский ЦБК, Ждановский ЦБК, Азамайский ЦБК, Карапчанский ЛПХ. В Ленинградской области – Выборский ЦБК, Сясьский комбинат. В Карелии – ОАО «Кодопога», ОАО «Сегежабумпром». Пермская область - Пермский ЦБК, Камский ЦБК, ОАО «Соликамсбумпром», АО «Вишерабумпром». Это лишь небольшой перечень ЦБК РФ где имеются лигносульфонаты.

Лигносульфонаты характеризуются наличием и многообразием ценных свойств, доступностью и относительно низкой стоимостью.

Область применения и назначение лигносульфонатов приведены в табл.1

Таблица1

Область и назначение лигносульфонатов

Область применения	Назначение лигносульфонатов
Производство строительных материалов	Лигносульфонаты натрия - гидрофилизующие пластификаторы для бетона и сухих смесей. При производстве теплоизоляционных и отделочных плит в качестве упрочняющей добавки. При производстве кирпича в качестве пластификатора глин. Диспергаторы для сухой штукатурки. Модификаторы гипса. При производстве керамзита как корректирующая добавка. В качестве пластификатора при изготовлении гипсокартонных листов. Для пластификатора цемента. При производстве огнеупоров как связующее [1-5].
Нефтедобыча	Реагент для регулирования параметров буровых растворов. Компонент гелеобразующих систем. Для укрепления буровых шахт, скважин [6-7].
Горнодобывающая промышленность	В качестве флотореагента. Для укрепления буровых шахт. Для укрепления покрытий и оснований из грунтов [8].
Металлургия	Связующее для формовочных и стержневых смесей для различного литья. В качестве флотореагента. В качестве связующего и пластификатора. В качестве смазочных и смазочно-охлаждающих жидкостей при горячей штамповке и ковке.
Химическая промышленность	В производстве пестицидов и протравителей семян. В пищевой и парфюмерной промышленности.
Электролиз	Электролиз цинка и ускорение процессов [9].
Очистка сточных вод	Очистка вод, содержащих компоненты карбамидоформальдегидных смол.
Агропромышленный комплекс	Корма для животных. Питательные микроэлементы и удобрения. Пестициды.

Производство пигментов и красителей	В качестве диспергаторов красок, чернил в водной среде
Стабилизаторы эмульсий	Компонент для устойчивости и сохранности системы. Стабилизация водно-масляных, водно-битумных эмульсий.

Лигносультфонаты широко применяются за рубежом.

Основные производители и мощности производимого материала представлены на рис.1

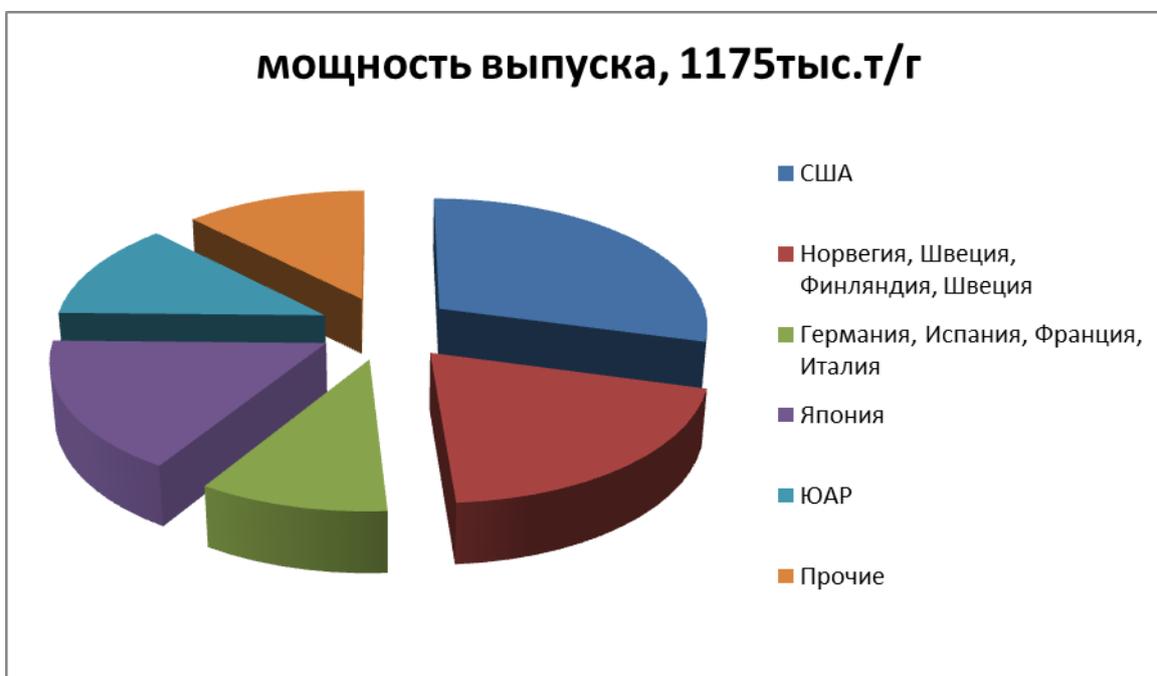


Рис.1 Основные производители лигносульфонатов за рубежом.

Лигносультфонаты технические представляют собой натриевые соли лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих и минеральных веществ, а также обладают высокой поверхностной активностью[10-14]. Элементарный состав лигносульфонатов следующий (%): С-33,9; О-46,8; S-9,5; Na-5,7; К-0,18; Mg -0,80; прочие- 3,12.

Основная цель проводимой работы – исследование возможности повышения водостойкости пигментированных гипсов путем модификации их структуры с помощью лигносульфонатов.

### Материалы, оборудование и методика испытаний

В качестве вяжущего применяли гипс среднего помола марки Г-5 ГОСТ 125-79. В качестве пигментов применялись пигменты IRON OXIDE PRINTONIK (RED 110 -красный, GREEN5605-зеленый, YELLOW313 – желтый). Основные характеристики пигментов представлены в работе[19-20]. Характеристики пластификаторов-лигносульфоната, суперпластификаторов С-3 и Мурапласта ФК-48 представлены в табл.2-4.

Таблица 2

#### Физико-технические показатели лигносульфоната

Наименование показателя	Значение показателя по ТУ 2455-028-00279580-2004	Фактическое значение
Внешний вид	Вязкая жидкость темно-коричневого цвета	соответствует
Массовая доля сухих веществ, % не менее	50	53
Массовая доля основного вещества, % не менее	-	-
Массовая доля золы к массе сухих веществ, % не более	25	18-25
рН, не менее	4,5	4,5
Предел прочности при растяжении высушенных образцов, МПа, не менее	0,60	0,60
Вязкость условная, с, не менее	80	80-120
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,28	1,28-1,29
Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ, % не более	15	14

Таблица 3

Физико-технические свойства суперпластификатора С-3

Наименование показателя	Значение показателя по ТУ5870-002-58042865-05	Фактическое значение
Внешний вид	Порошок светло-коричневого цвета	Соответствует
Массовая доля воды,%, не более	10	8,5
Массовая доля активного вещества в пересчете на сухой продукт,%, не менее	69	73
Массовая доля золы в пересчете на сухой продукт, не более	38	29
pH 2,5% водного раствора	7-9	8

Таблица 4

Физико-технические свойства Мурапласт ФК 48

Наименование показателя	Значение показателя по ТУ 5745-006-51552155-2009	Фактическое значение
Внешний вид	Жидкость коричневого цвета со специфическим запахом	соответствует
Растворимость в воде	Полностью растворяется в воде	соответствует

Величина рН, ед. рН	7,0-9,0	8
Плотность, кг/дм <sup>3</sup>	1,180-1,210	1,20

При проведении испытаний пластификаторы смешивали с водой, а затем в этот раствор вводили гипсовое вяжущее. Перед тем как испытывать и проводить исследования по методике ГОСТ 23789-79 и методам, изложенным в следующих работах[19-20], была принята следующая последовательность предварительных испытаний:

- определялась нормальная густота гипсового теста, и изучалось влияние пластификаторов на изменение нормальной густоты и снижение количество воды затворения при их применении;
- изучалось изменение сроков схватывания при применении пластификаторов.

В дальнейшем оценивалось влияние пластификатора ЛСТ на прочностные свойства пигментированного гипсового материала, и изучались такие важные свойства как водопоглощение, коэффициент размягчения и изменение цвета. Испытания проводились в сравнении с другими известными пластификаторами.

Основные результаты испытаний представлены в табл. 5-6.

Таблица 5

Физико-механические свойства гипсового камня при различном содержании добавки ЛСТ

Вид добавки	К-во добавки, %	Предел прочности при сжатии, Рсж, МПа	Водопоглощение Wм, % через 1 сут.	Коэффициент размягчения Кр через 1 сут	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Влияние пигмента на цвет
Без добавки	-	4,8	24	0,45	1.29	-
ЛСТ	0,25	6,9	9	0,55	1.31	нет
ЛСТ	0,5	8,4	8	0,66	1.32	нет
ЛСТ	0,75	9,3	7,5	0,7	1.345	нет
ЛСТ	1,0	8,3	8,0	0,7	1.357	нет



ЛСТ	1,5	6,5	10,0	0,5	1.35	нет
ЛСТ	2,0	4,0	15	0,40	1.30	нет

Таблица 6

Влияние пластификаторов на основные свойства пигментированного гипса \*

№п/п	Кол-во и вид добавки	Кол-во и вид пигмента	Изменение параметра, через время, сутки			
			1	3	7	21
<b>Предел прочности при сжатии Rсж, МПа</b>						
1	Без добавки	Без пигмента	4,8	5,2	5,0	5,4
	1% ЛСТ	0,5% RED 110	8,46	8,0	8,2	8,5
	1% С-3	0,5% RED 110	8,57	9,0	8,5	9,2
	1% ФК-48	0,5% RED 110	14,9	14	14,2	13,3
<b>Водопоглощение по массе Wм, %</b>						
2	Без добавки	Без пигмента	24	29	36	42
	1% ЛСТ	0,5% RED 110	8	10	14	16
	1% С-3	0,5% RED 110	4	12	26	34
	1% ФК-48	0,5% RED 110	5	15	30	47
<b>Коэффициент размягчения Кр</b>						
3	Без добавки	Без пигмента	0,45	0,33	0,27	0,25
	1% ЛСТ	0,5% RED 110	0,95	-	0,72	0,67
	1% С-3	0,5% RED 110	0,61	-	0,54	0,41
	1% ФК-48	% RED 110	0,54	-	0,51	0,21
<b>Изменение цвета пигмента</b>						
4	Без добавки	Без пигмента	-	-	-	-
	1% ЛСТ	0,5% RED 110	Нет измен.	Нет измен.	Нет измен.	Нет измен.
	1% С-3	0,5% RED 110	Нет измен.	Не большое изменение	Резкое изменение	Резкое изменение
	1% ФК-48	0,5% RED 110	Нет измен.	Не большое изменение	Резкое изменение	Почернение окраса
<b>Растворимость пигмента в воде</b>						
5	Без добавки	Без пигмента				

---

1% ЛСТ	0,5% RED 110	Не раств.	Не раств.	Не раств.	Не раств.
1% С-3	0,5% RED 110	Не раств.	Не раств.	растворимость	растворимость
1% ФК-48	0,5% RED 110	Не раств.	Не раств.	растворимость	Значительная растворимость

- -Примечание в табл. 6 представлены лишь некоторые из результатов влияния пластификаторов на свойства пигментированных гипсов.

Проведенные исследования показывают, что при различных вариантах соотношения содержания добавок от 0,25 до 1% и расходов пигментов IRON OXIDE PRINTONIK, в том числе RED 110 -красный, GREEN5605-зеленый, YELLOW313 –желтый при расходах 0,25 до 2% имеется следующий порядок эффективности применения пластификаторов.

Добавки С-3, Мурапласт ФК-48 эффективно использовать для повышения прочностных свойств пигментированных гипсов, эксплуатирующийся только в сухих условиях, т. без воздействия на материал воды. Добавку ЛСТ возможно применять при воздействии на материал воды в течение 21 суток и при этом цветность материала не изменяется.

Следует особенно подчеркнуть, что лигносульфонаты отличаются следующими особенностями[15-18,21]:

- по химической природе – анионные водорастворимые полимеры с большим диапазоном значений молекулярной массы – 1500 – 200000 единиц. [15];
- при их введение происходит снижение водогипсового отношения за счет водоредуцирующего действия;
- лигносульфонаты имеют тенденцию образовывать с соединениями железа в результате модификации полимерной матрицы комплексные соединения в зависимости от степени окисления. [21]. В результате такой ассоциации происходит связывание  $Ca^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  с увеличением молекулярной массы лигносульфонатов;

- при введении в гипсовое тесто такого рода ПАВ происходит адсорбция на гидрофильных поверхностях при сопровождении гидрофобизации последних.

### **Выводы и предложения**

1. Проведенными исследованиями установлено, что получение эффективных гипсовых композитов с повышенными эксплуатационными качествами возможно за счет применения лигносульфонатов.
2. Дальнейшие исследования необходимо продолжить в части дальнейшей модификации самих лигносульфонатов, что позволит при сохранении цвета пигментированного гипса значительно повысить его водостойкость.

### **Литература**

1. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций М.: Стройиздат, 1984.156 с.
2. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник. М.: Изд-во АСВ, 2004. 488 с.
3. Федорова В.В., Сычева Л.И. Влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсовых вяжущих// Успехи в химии и химической технологии. Т. XXIX. 2015. №7. С. 78- 80.
4. Патент RU 2384538. С04В22/14, С04В 24/24 Коваленко С.В., Щербина С.П. и др. комплексная добавка в бетонные смеси и строительные растворы. Заявл.04.04.2008. Оpubл.20.03.2010.
5. Патент RU 2377208. С04В24/16. Добавка для бетонных смесей. Заявл.09.07.2008. Оpubл.27.12.2009. Бюл. №36.
6. Русаков Д.С. Модификация фенолформальдегидной смолы продуктами сульфитно-целлюлозного производства// Системы. Методы. Технологии. 2016. №1(29) С. 113-119.



7. Аширбекова Р.О. Исследование и разработка рецептур гелеобразующих составов на основе лигносульфонатов//Вестник КазНТУ.2015.№4. С. 169-177.
  8. Дубинина А.В., Марцунь В.Н. Использование лигносульфонатов для очистки сточных вод, содержащих компоненты карбомидноформальдегидных смол//Вестник Витебского ГТУ. 2014. №27. С.141-145.
  9. Колесников А.В., Семенов К.В. Электролиз цинка из сульфатных кислых и нейтральных растворов в присутствии лигносульфоната. //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2016. №1. №4-1.2016. С.57-60.
  10. Евстифеев Е.Н., Нестеров А.А. Разработка модифицированных лигносульфонатов//Изв. Вузов. Сев. - Кавк.регион. Естеств. науки. 2006. №4. С. 48-53.
  11. И.П. Дейнеко Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы// Химия растительного производства. 2012. №1. С.5-20
  12. Непенин В.Н. современное состояние и перспективы использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве//Химия и использование лигнина: Тезисы докладов 7-й Всесоюзной конференции-Рига.1987.С. 169-170.
  13. Lewis N. G., Yean W. Q. High performance size-exclusion chromatography of lignosulfonates//J.Chromotogr.-1985.Vol.331,№4. pp. 409-424.
  14. Lewis N.G., Coring D.A., Wong A. Fractioantion of lignosulfonates released during the early stages of delignifications//Canad. J. Chem. pp. 344-414.
  15. Болатбаев К.Н., Луговицкая Т.Н., Колосов А.В. Идентификация и физико-механические свойства лигносульфонатов в растворах// Ползунковский вестник 2009. №3 С.308-312.
  16. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бойцова Т.А. Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиамина//Химия растительного сырья. 2009. №1. С.29-36.
-



17. Петров Н.А., Давыдов И.Н. Акодис М.М., Комкова Л.П., Мамаева О.Г. Исследование зарубежных лигносульфатных реагентов – разжижителей буровых растворов// Нефтегазовое дело. 2006. С 1-12.
18. Жолобов А.Л., Жолобова Е.А. Комплексная оценка конкурентоспособности строительных технологий //Инженерный вестник Дона, 2017, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1705/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1705/).
19. Сысоев А.К., Чарухина В.А. Влияние импрегнирования путем поверхностной гидрофобизации на водостойкость гипсовых композитов //Инженерный вестник Дона, 2017, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4083/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4083/).
20. Сысоев А.К., Чарухина В.А. Влияние пигментов на основные свойства физико – механические свойства гипса // Инженерный вестник Дона. 2017. №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4146/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4146/).
21. Ксенофонтова М.М., Митрофанова А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Реакция озона с лигносульфонатом натрия в присутствии ионов железа// Журнал Физической химии. 2005.т.79.№7. С.1185-1188.

### Reference

1. Ferronskaja A.V. Dolgovechnost' gipsovyh materialov, izdelij i konstrukcij [Gypsum cement gypsum-pozzolanic binders, concretes and products]. М.: Strojizdat, 1984.156p.
2. Ferronskaja A.V. Gipsovyje materialy i izdelija (proizvodstvo i primenenie): [Gypsum materials and products (production and use): Reference guide]. Spravochnik. М.: Izd-vo ASV, 2004. 488p.
3. Fedorova V.V., Sycheva L.I. Uspehi v himii i himicheskoi tehnologii. Т.ННН.2015.№7. pp.78- 80.



4. Patent RU 2384538. S04V22/14, S04V 24/24 Kovalenko S.V., Shherbina S.P. i dr. kompleksnaja dobavka v betonnye smesi i stroitel'nye rastvory. Zjavl.04.04.2008. Opubl. 20.03.2010.
  5. Patent RU 2377208. S04V24/16. Dobavka dlja betonnyh smesej. Zjavl.09.07.2008. Opubl.27.12.2009. Bjul. №36.
  6. Rusakov D.S. Sistemy. Metody. Tehnologii. 2016.№1 (29) pp. 113-119.
  7. Ashirbekova R.O. Vestnik KazNTU.2015.№4. pp. 169-177.
  8. Dubinina A.V., Marcul' V.N. Vestnik Vitebskogo GTU. 2014. №27. pp.141-145.
  9. Kolesnikov A.V., Semenov K.V. Aktual'nye problemy gumanitarnyh i estestvennyh nauk. 2016. №1. №4-1. 2016. pp.57-60.
  10. Evstifeev E.N., Nesterov A.A. Izv. Vuzov. Sek.Kavk.region. Estestv.nauki. 2006.№4. pp. 48-53.
  11. Dejnego I.P. Himija rastitel'nogo proizvodstva. 2012. №1. pp.5-20.
  12. Nepenin V.N. sovremennoe sostojanie i perspektivy ispol'zovanija tehniceskikh lignosul'fonatov v narodnom hozjajstve.Himija i ispol'zovanie lignina: Tezisy dokladov 7–j Vsesojuznoj konferencii-Riga.1987.pp. 169-170.
  13. Lewis N. G., Yean W. Q. J.Chromotogr.1985.Vol.331, №4. pp.409-424.
  14. Lewis N.G., Coring D.A., Wong A. Fractioantion of lignosulfonates released during the early stages of delignifications. Canad.J.Chem. pp. 344-414.
  15. Bolatbaev K.N., Lugovickaja T.N., Kolosov A.V. Polzunkovskij vestnik 2009. №3 pp.308-312.
  16. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Makarevich N.A., Bojcovaja T.A. Himija rastitel'nogo syr'ja. 2009.№1. pp.29-36.
  17. Petrov N.A., Davydov I.N. Akodis M.M., Komkova L.P., Mamaeva O.G. Neftegazovoe delo. 2006. pp. 1-12.
  18. Zholobov A.L., Zholobova E.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №2. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1705/.
-



19. Sysoev A.K., Charuhina V.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4083/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4083/).
20. Sysoev A.K., Charuhina V.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4146/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4146/).
21. Ksenofontova M.M., Mitrofanova A.N., Prjahin A.N., Lunin V.V. Zhurnal Fizicheskoy himii. 2005. t.79.№7.pp.1185-1188.