

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

Вестник Томского государственного
архитектурно-строительного университета.
2024. Т. 26. № 2. С. 148–156.

ISSN 1607-1859 (для печатной версии)
ISSN 2310-0044 (для электронной версии)

Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo
arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta –
Journal of Construction and Architecture.
2024; 26 (2): 148–156.
Print ISSN 1607-1859
Online ISSN 2310-0044

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 691.42.:658.567.1

DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-2-148-156

EDN: NELLGY

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВТОРИЧНОГО АНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Любовь Александровна Аниканова

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация. *Актуальность.* В статье рассматриваются вопросы применения фторангидрита в качестве добавки при производстве керамических материалов, что позволяет экономить природное глиняное сырье и решать экологические задачи. В работе показана возможность использования вторичного сырья для производства зернистых и штучных керамических материалов.

Цель исследования – разработка керамических материалов и технологических принципов их производства с применением вторичного фторангидритового сырья, определение условий образования керамического черепка и способов повышения прочности керамических образцов.

При этом решались следующие задачи: выбор и исследование основных характеристик материалов: вещественного, гранулометрического состава, технологических свойств глин, кислого фторангидрита, обоснование технологических приемов и оценка параметров качества керамических материалов.

Материалы и методы. В работе использован кислый фторангидрит без дополнительной обработки, зола ТЭЦ, которая снижает среднюю плотность изделий и способствует получению гранул при обжиге. В качестве расплавообразующей добавки вводились натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078–81) и алюминиевая пудра (ГОСТ 5494–95) для возможного получения муллитоподобных образований. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000

(Shimadzu, Япония). Для приготовления шихты глину сушили до постоянной массы с последующим измельчением в щековой дробилке и совместным помолом с расчетным количеством кислого фторангидрита.

Результаты и практическая значимость. Представлены исследования зернистых и штучных керамических стеновых материалов с требуемыми для керамических изделий свойствами. Установлены технологические режимы сушки и обжига, а также основные эксплуатационные характеристики. Определены строительно-технические характеристики кислого фторангидрита для производства керамических материалов, предложены способы его модифицирования, что позволяет снизить расходы минерального сырья на единицу продукции, решать экологические вопросы.

Новизна. Установлены особенности производства керамических материалов с использованием вторичного сырья и зависимости, позволяющие регулировать состав и свойства зернистых и штучных материалов.

Ключевые слова: фторангидрит, глина, жидкое стекло, алюминиевая пудра, зернистые и штучные керамические материалы

Для цитирования: Аниканова Л.А. Особенности применения вторичного ангидритового сырья для производства керамических материалов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2024. Т. 26. № 2. С. 148–156. DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-2-148-156. EDN: NELLGY

ORIGINAL ARTICLE

ACID FLUORIDE IN CERAMIC MATERIAL PRODUCTION

Lyubov' A. Anikanova

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

Abstract. Purpose: The aim of this work is to develop fluorine anhydrite-based ceramic materials and engineering concept for their production and identify the conditions for the ceramic body formation and strength improvement.

Methodology/approach: Acid fluoride without additional processing and ash from thermal power plants are used in the experiment. Sodium silicate solution and the aluminum powder are introduced in the melt for the mullite formation. The phase composition is investigated on a Shimadzu XRD-6000 Diffractometer. Clay is dried to prepare the mixture and then it is ground in a jaw breaker and co-milled with the specific amount of acid fluoride.

Research findings: Granular and piece ceramic wall materials with the required properties are obtained. Drying and firing conditions and the main performance characteristics are determined herein.

Practical implications: Construction and technical characteristics of acid fluoride are detected for the ceramic material production, the proposed methods can be used for ceramics modification, allowing to reduce expenditures per unit of output for mineral raw materials.

Originality: Process conditions are determined for the ceramics production, and dependencies are suggested to control the composition and properties of granular and piece ceramic wall materials.

Keywords: acid fluoride, clay, sodium silicate solution, aluminum powder, granular and piece ceramics, wall material

For citation: Anikanova L.A. Acid fluoride in ceramic material production. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2024; 26 (2): 148–156. DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-2-148-156. EDN: NELLGY

Введение

Отличительной особенностью сырьевой базы для производства строительных материалов является использование вторичного сырья различных химических производств. Существенное внимание уделяется применению местного вторичного сырья в производстве керамических строительных материалов с требуемыми эксплуатационными характеристиками, обеспечивающими высокую экологическую безопасность и низкую стоимость. Рационально выбранное сырье, вовлеченное в технологический процесс производства строительных материалов, позволяет решать проблемы ресурсо- и энергосбережения в строительной отрасли России [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

Материалы и изделия на основе сульфатов кальция отличаются низкой плотностью, малой тепло- и звукопроводностью, огнестойкостью, декоративностью, что дает возможность использовать их как в новом строительстве, так и при производстве материалов в составе сырьевой смеси для производства шихты. В качестве ангидритовой составляющей можно применять вторичное сырье производства фторидов – фторангидрит (ФТА), химический состав и классификация которого представлены в публикациях с участием автора [8, 9, 10, 11, 12, 13].

Возможность производства керамических материалов на основе кислого фторангидрита объясняется наличием в составе вкраплений неразложившегося исходного флюорита кальция, сульфата кальция, который представлен в виде зернистого и мелкокристаллического ангидрита с адсорбированной на кристаллической решетке остаточной серной кислотой [8]. Отдельные участки структуры фторангидрита имеют скрытокристаллическое строение, состоящее из сульфата кальция, который обеспечивает минимальную обжиговую усадку изделий, ускоряет реакции силикатообразования. CaF_2 является хорошим плавнем и в сочетании с CaSO_4 снижает его температуру плавления [5]. По результатам проведенных исследований установлено, что во фторангидрите при нагревании до 200 °C происходят процессы испарения H_2SO_4 и разложения CaF_2 [1, 2].

Проведенные физико-химические исследования фторангидрита, представленные в работах [9, 13], показали наличие эндоэффекта при температурах, соответствующих разложению двуводного гипса и ангидрита, уменьшение линейных размеров и массы образца. Эндотермический эффект при 330 °C вызван кипением азеотропа серной кислоты. Повышение содержания H_2SO_4 во фторангидрите ведет к усилению этого эффекта. На рентгенограммах, полученных при 200 и 250 °C, заметно уменьшение интенсивности линий, соответствующих CaF_2 . По данным кристаллооптического анализа исходный фторангидрит представлен кристаллами в агрегатах (1–5 мкм). В ходе термообработки из межкристаллического пространства удаляется H_2SO_4 , агрегаты распадаются, а кристаллы растут. Фторангидрит, прокаленный при температуре 300 °C, представлен кристаллами квадратно-ромбического габитуса. В работах [6, 13] установлено, что при температурах 400–420 °C находящиеся в составе остатки серной кислоты разлагаются на SO_2 , O_2 и H_2O , которые в газообразном состоянии выделяются в атмосферу; с повышением температуры свыше 660 °C происходит разложение части ангидрита на CaO , SO_2 , O_2 [6]. Спекание фторангидрита, сопровождающееся нарушением кристаллической решетки, начинается при температуре выше 740 °C [13, 14].

Материалы и методы

В работе использован кислый фторангидрит с содержанием остаточной серной кислоты 5,5 %, который без дополнительной обработки и химической модификации непригоден для производства строительных изделий из-за медленной гидратации, схватывания и низких прочностных характеристик. Температура образования вторичного сырья составила 160 °С. Для сравнительных исследований образцов по величине прочности на сжатие применена методика малых образцов. Основные характеристики фторангидрита представлены в табл. 1. Для снижения средней плотности керамических изделий в качестве отощающей добавки применялась зола Северской ТЭЦ фракций 0,16–0,315 мм. В качестве расплавообразующей добавки использованы натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078–81) и алюминиевая пудра (ГОСТ 5494–95) для возможного получения муллитоподобных образований, обоснованность которых представлена в работах [1, 2, 3, 7]. Как основной сырьевой компонент была применена глина, химический состав которой представлен следующими оксидами, %: SiO₂ – 66,44; Al₂O₃ – 12,75; Fe₂O₃ – 4,36; CaO – 6,25; MgO – 1,4; п.п.п. – 6,92.

Таблица 1

Состав и основные характеристики фторангидрита

Table 1

Fluorine anhydrite composition and properties

Температура ФТА на выходе из печи, °С	Химический состав ФТА, масс. %					Гранулометрический состав, частные остатки на ситах, %					Истинная плотность, кг/м ³	Средняя плотность, кг/м ³
	CaSO ₄ ^p	CaSO ₄ ^н	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF	2,5–5	1,25–2,5	0,63–1,25	0,315–0,63	0,16–0,315		
160	15	78,75	1,15	5,5	0,1	16,7	11,7	6,2	36,2	39,2	2570	1470

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Выбор способа подготовки шихты обоснован степенью формуемости керамической массы. Так, штучные изделия получали полусухим и шликерным способами, а зернистые – пластическим. В лабораторных условиях глину подсушивали до постоянной массы, измельчали в щековой дробилке с последующим помолом в шаровой мельнице совместно с кислым фторангидритом в расчетных соотношениях. В работе использована двухфракционная шихта фракций 1,25 и 0,63 мм. Обжиг высушенных образцов происходил в лабораторной муфельной печи при соответствующих температурах. Общая продолжительность обжига составила 20–24 ч, в том числе подъем температуры до максимальной – 12 ч, выдержка при максимальной температуре – 2–4 ч. Оптимальную температуру обжига подбирали опытным путем по показателям прочности образцов при сжатии

и средней плотности. Обжиг полученных изделий осуществлялся в диапазоне температур, соответствующих производству керамических материалов, и составил 900–1000 °С.

Результаты исследований

Керамзитовый гравий изготавливают по пластическому и сухому способам. Для производства зернистых теплоизоляционных материалов с использованием фторангидрита в наибольшей степени подходит пластический способ, при котором допускается применение глин более распространенных разновидностей и имеется возможность вводить в глину различные добавки.

Сущность процесса производства керамзитового гравия заключается в ускоренном нагревании глинистых пород до пиропластического состояния (до размягчения) с одновременным образованием и выделением в обжигаемом материале газообразных продуктов, вспучивающих гранулы. При нагреве глинистых пород происходят процессы, исследованные в работах [1, 2, 3, 4]: удаление свободной и физически связанной воды (100–150 °С), химически связанной воды (300–800 °С); диссоциация карбонатов с выделением свободной CO₂ (600–950 °С); диссоциация сульфатов и сульфидов с выделением SO₂ (550–1000 °С); выгорание углерода (900–1000 °С); восстановление оксидов железа с высвобождением газообразных продуктов (выше 1000 °С); разложение глинистых минералов (700–900 °С); разложение минералов магматических пород с выделением конституционной воды (400–800 °С); одновременно происходит размягчение материала и появление жидкой фазы (эвтектических расплавов).

Фторангидрит как компонент шихты обеспечивает минимальную обжиговую усадку изделий, ускоряет реакции силикатообразования, при этом фторид кальция, являясь хорошим плавнем, в сочетании с ангидритом снижает его температуру плавления.

При производстве зернистых теплоизоляционных материалов с использованием фторангидрита можно обоснованно остановить выбор на пластическом способе, поскольку он допускает применение глин более распространенных разновидностей и дает возможность вводить в них различные добавки. При данном способе, как отмечено ранее, образуется удобоформируемая масса. Результаты обжига зернистых материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-механические характеристики обжиговых зернистых материалов

Physical and mechanical properties of granular fired ceramics

№ состава	Содержание компонентов, %				ρ_m , кг/м ³	$R_{сж}$, МПа	W, %
	Глина	ФТА	Жидкое стекло	Вода			
1	41,6	41,6	16,8	–	1200	17	20
2	40	40	–	20	1250	10,5	18
3	40	40	10	10	1150	14	23

Из экспериментальных данных следует, что полученные обжиговые зернистые материалы имеют среднюю плотность 1150–1200 кг/м³, прочность на сжатие – 14–17 МПа, что по основным физико-механическим характеристикам не уступает керамзиту. Рентгенофазовый анализ обожженного образца (рис. 1) с добавками показал наличие кристаллических фаз нерастворимого ангидрита CaSO_4 II с d , Å (3,50; 2,85), фторида кальция CaF_2 с d , Å (1,94; 1,65), $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ с d , Å (2,63; 1,87). Дифракционные максимумы с d , Å (2,85; 2,18; 1,85; 1,73) соответствуют анортиту $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Образование геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ отмечено дифракционными максимумами с d , Å (3,06; 2,85; 2,47; 2,33; 1,94; 1,87; 1,51).

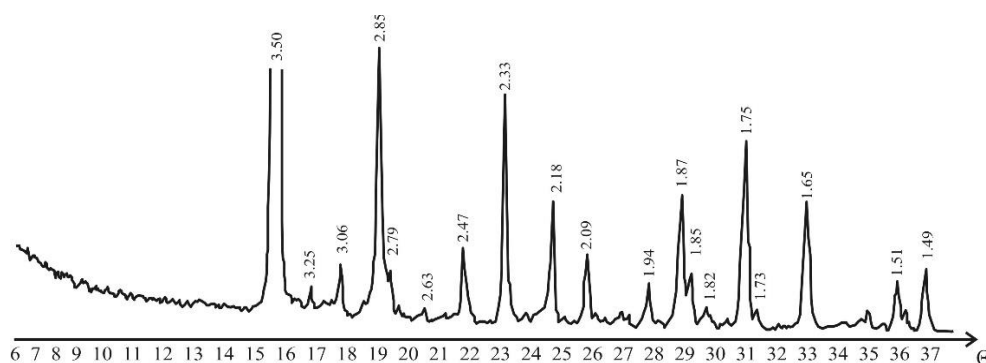


Рис. 1. Рентгенограмма керамического обжигового материала
Fig. 1. XRD pattern of fired ceramic material

Структура зернистого керамического материала пористая, с включениями нерастворимого ангидрита.

В соответствии с технологической схемой производства шихта в лабораторных условиях готовилась следующим способом: глину подсушивали и измельчали в щековой дробилке, после чего осуществлялся ее помол совместно с кислым фторангидритом в требуемом соотношении. С добавлением жидкого стекла формировали гранулы требуемого диаметра. Обжиг материала происходил во вращающейся печи при температуре 1050 °С в течение 20 ч.

При выборе способа формования глиняной массы для производства штучных керамических материалов исходили из полученных характеристик формовочной массы, сопровождающей технологии производства керамических изделий: пластический, шликерный, способ полусухого прессования.

Пористая структура керамического зернистого материала представлена на рис. 2.

Выбор способа производства определяется карьерной влажностью и плотностью сырья, чувствительностью его к сушке, а также зависит от предполагаемого ассортимента продукции. Шликерный способ обладает серьезными достоинствами: он является наиболее универсальным и позволяет использовать глины с более широким диапазоном свойств.

По результатам предварительных экспериментов наиболее удобоформируемая масса получена при полусухом способе формования.

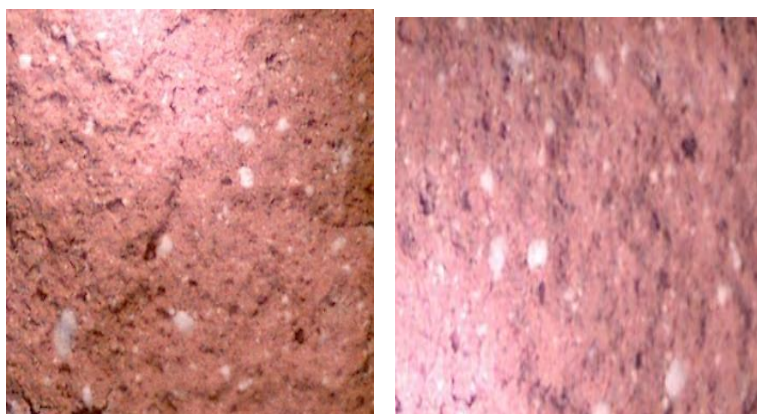


Рис. 2. Структура керамического зернистого материала
Fig. 2. Structure of granular ceramic material

Подбор состава стеновой керамики осуществлялся способом полусухого формования. При этом соотношение глины и фторангидрита подбиралось экспериментально. Температура обжига составляла 950 °С, давление формования образцов – 25 МПа. Составы и физико-механические характеристики керамических штучных материалов с добавкой фторангидрита, полученных способами полусухого прессования, представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Физико-механические характеристики
обжиговых керамических материалов**

Table 3

Physical and mechanical properties of fired ceramics

№ состава	Содержание компонентов, %				ρ_m , кг/м ³	$R_{сж}$, МПа
	Глина	ФТА, фракция, мм	Зола	Вода		
1	46,2	18,5(1,25)	27,7	7,6	1830	12,6
2	46,2	18,5(0,63)	27,7	7,6	1800	11,8
3	–	92	–	8	1950	1,2

По результатам испытаний образцов установлено, что полусухим способом прессования с использованием фторангидрита в количестве 18,5 % можно получать керамический кирпич со средней плотностью 1800–1830 кг/м³ и прочностью 11,8–12,6 МПа. Прочность образцов, полученных спеканием фторангидрита, минимальна. По результатам проведенных исследований разработана технологическая схема производства керамических материалов.

Технологический процесс получения штучных керамических материалов методом полусухого прессования включает стандартные технологические переделы: переработку и хранение глинистого сырья и добавок; приготовление пресс-порошка; хранение пресс-порошка; полусухое прессование пресс-порошка под давлением 20–25 МПа; сушку и обжиг кирпича-сырца; приемку, упаковку, складирование.

Заключение

Результаты исследований показали, что полученные обжиговые зернистые материалы обладают высокими прочностными и теплоизоляционными свойствами, имеют среднюю плотность 1150–1200 кг/м³, прочность на сжатие 14–17 МПа, что по основным физико-механическим характеристикам не уступает керамзиту.

По результатам испытаний образцов установлено, что полусухим способом прессования с использованием фторангидрита в количестве 18,5 % можно получать стеновую керамику со средней плотностью 1800–1830 кг/м³ и прочностью 11,8–12,6 МПа, что дает возможность изготавливать керамические материалы с требуемыми свойствами, при этом экономить природное сырье и утилизировать вторичное ангидритовое сырье.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Скрипникова Н.К., Юрьев И.Ю. Комплексное использование золошлаковых отходов Томской области для получения различных видов строительных материалов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 2 (39). С. 245–249.
2. Власов В.А., Семеновых М.А., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Особенности использования некондиционных видов сырья для получения анортитовой керамики // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. № 22 (5). С. 122–128.
3. Скрипникова Н.К., Юрьев И.Ю. Строительные керамические изделия на основе микродисперсных золошлаковых соединений // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 4 (33). С. 127–131.
4. Канаев В.К. Новая технология строительной керамики. Москва : Стройиздат, 1990. 264 с.
5. Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Жидкофазное спекание фторангидрита при синтезе гипсокерамических материалов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42 (1). С. 97–100.
6. Яковлев Г.И. Керамический материал на основе фторангидрита // Стекло и керамика. 2002. Т. 75. № 9. С. 18–19.
7. Верецагин В.И., Бурученко А.Е., Кащук И.В. Возможность использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов // Строительные материалы. 2000. № 7. С. 20–23.
8. Аниканова Л.А. Использование вторичного гипсосодержащего сырья для производства строительных материалов // Материалы VII Международной научно-практической конференции, 14–16 марта 2017 г. Томск : Изд-во ТГАСУ, 2017. С. 31–34.
9. Аниканова Л.А., Курмангалиева А.И., Пискарева А.Т., Казанцева В.С. Водостойкие стеновые материалы с использованием ангидритовых вяжущих // Материалы VI Международной научно-практической конференции. Томск : Изд-во ТГАСУ, 2016. С. 124–127.
10. Патент № 0002653192 Российская Федерация, МПК С04В 38/02 (2006.01), С04В 28/14 (2006.01). Конструкционно-теплоизоляционный материал : № 2017110628 : заявл. 29.03.2017 : опубл. 07.05.2018 / Аниканова Л.А., Курмангалиева А.И., Кудяков А.И., Саркисов Ю.С., Волкова О.В. 3 с.
11. Завадская Л.В. Газогипсовые материалы с армирующими волокнистыми добавками : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Новосибирск, 2011. 154 с.
12. Сулимова Е.В., Липидус М.А., Гаркави М.С. Вопросы твердения ангидритовых вяжущих // Строительные материалы. 1993. № 7. С. 12–17.
13. Аниканова Л.А., Волкова О.В., Курмангалиева А.И., Волков К.С. Исследование фторангидритового сырья для получения композиционных вяжущих // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 4. С. 160–170.

14. Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Никитина О.В. Влияние полимерсиликатной жидкости на водостойкость композиционных фторангидритовых вяжущих // Материалы Веймарской гипсовой конференции. Веймар, 26–27 марта 2014 г. С. 183–190.

REFERENCES

1. Skripnikova N.K., Yur'ev I.Yu. Integrated use of ash and slag waste from the Tomsk region for building material production. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2013; 39 (2): 245–249. (In Russian)
2. Vlasov V.A., Semenovikh M.A., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V. Non-standard raw materials for anorthite ceramics production. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Arkhitekturno-Stroitel'nogo Universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2020; 22 (5): 122–128. (In Russian)
3. Skripnikova N.K., Yur'ev I.Yu. Constructional ceramic products based on microdispersed bottom ash compositions. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2011; 33 (4): 127–131. (In Russian)
4. Kanaev V.K. New technology of building ceramics. Moscow: Stroiizdat, 1990. 264 p. (In Russian)
5. Yakovlev G.I., Kodolov V.I. Liquid-phase sintering of acid fluoride in synthesis of gypsum-ceramic materials. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 1999; 42 (1): 97–101. (In Russian)
6. Yakovlev G.I. Acid fluoride-based ceramic material. *Steklo i keramika*. 2002; 75 (9): 18–19. (In Russian)
7. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Kashchuk I.V. Possibility of using recycled materials in building ceramics and glass ceramics production. *Stroitel'nye materialy*. 2000; (7): 20–23. (In Russian)
8. Anikanova L.A. Recycled gypsum raw materials for building material production. In: *Proc. 7th Int. Sci. Conf.*, Tomsk, 2017. Pp. 31–34. (In Russian)
9. Anikanova L.A., Kurmangalieva A.I., Piskareva A.T., Kazantseva V.S. Waterproof wall materials with anhydrite binders. In: *Proc. 7th Int. Sci. Conf.*, Tomsk, 2016. Pp. 124–127. (In Russian)
10. Anikanova L.A., Kurmangalieva A.I., Kudjakov A.I., Sarkisov Ju.S., Volkova O.V. Load-bearing structural insulating material. RF Patent N 2653192. 2018. 4 p. (In Russian)
11. Zavadskaja L.V. Gas-gypsum materials with reinforcing fiber additives. PhD Thesis. Novosibirsk, 2011. 17 p. (In Russian)
12. Sulimova E.V., Lapidus M.A., Garkavi M.S. Issues of anhydrite binder hardening. *Stroitel'nye materialy*. 1993; (7): 12–17. (In Russian)
13. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kurmangalieva A.I., Volkov K.S. A study of gypsum raw materials for composite binder production. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2015; (4): 160–169. (In Russian)
14. Anikanova L.A., Kudjakov A.I., Nikitina O.V. Influence of polymersilicate liquid on water resistance of composite anhydrite binders. In: *Proc. Weimar Gypsum Conference*, Weimar, 2014. Pp. 183–190.

Сведения об авторе

Аниканова Любовь Александровна, канд. техн. наук, доцент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная 2, alasmit@mail.ru

Author Details

Ljubov' A. Anikanova, PhD, A/Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, alasmit@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28.02.2024
Одобрена после рецензирования 11.03.2024
Принята к публикации 12.03.2024

Submitted for publication 28.02.2024
Approved after review 11.03.2024
Accepted for publication 12.03.2024