

Вестник Томского государственного
архитектурно-строительного университета.
2025. Т. 27. № 3. С. 232–246.

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

Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo
arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta –
Journal of Construction and Architecture.
2025; 27 (3): 232–246.

Print ISSN 1607-1859
Online ISSN 2310-0044

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 692 231.2:691.311

DOI: 10.31675/1607-1859-2025-27-3-232-246

EDN: XSFUKU

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВЯЖУЩИХ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО ФТОРАНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ

Любовь Александровна Аниканова¹, Ольга Витальевна Волкова¹,
Александр Иванович Кудяков¹, Александр Федорович Бурьянов²

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия

²Национальный исследовательский Московский государственный
строительный университет, г. Москва, Россия

Аннотация. Актуальность. Актуальной проблемой современной науки и строительного производства является комплексная переработка минерального сырья с вовлечением в качестве сырьевых материалов вторичного сырья, что приводит к экономии природных ресурсов и способствует решению экологических задач. Однако неоднородность вторичного сырья по химическому, минералогическому и гранулометрическому составу замедляет процесс утилизации вторичного ангидритового сырья для производства вяжущих и материалов на их основе. Для получения строительных композиций с требуемыми параметрами в вяжущих системах необходимо создание оптимальных условий кристаллизации, включающих скорость кристаллизации (кинетику структурообразования). Для определения времени и условий кристаллизации нужно установить взаимосвязь кинетики структурообразования с фазовым составом, т. е. содержанием твердой, жидкой и газовой фаз с целью повышения концентрации твердой фазы.

Методы. Основа работы заключается в применении метода дифференциальной микрокалориметрии и метода объемных фазовых характеристик для исследования структуры фторангидритовых вяжущих (ФТАВ). Данные методы ранее не использовались для изучения процессов гидратации вяжущих из активированного фторангидритового сырья с целью прогнозирования кинетики процессов гидратации и твердения.

Результаты. В работе проведен анализ механизмов гидратации и твердения фторангидритовых вяжущих по данным кинетики тепловыделения и результатам физико-химических методов исследований, которые подтверждают, что гидратация фторангидритового вяжущего сопровождается первоначальным образованием коллоидного раствора исходных продуктов гидратации и последующей кристаллизацией образовавшихся продуктов. Длительность и интенсивность процессов зависят от вида и количества вводимых добавок-активаторов. Развитие процессов гидратации в системе сопровождается уменьшением свободного порового пространства и уплотнением системы, причем структурные характеристики конечного состояния предопределяются не только их значением в начальном состоянии, но и минералогическим составом, дисперсностью, временем и условиями твердения.

Ключевые слова: фторангидритовое сырье, комплексный метод управления процессами структурообразования, метод дифференциальной микрокалоримет-

рии, метод объемных фазовых характеристик, структурообразование вяжущих из фторангидрита

Для цитирования: Аниканова Л.А., Волкова О.В., Кудяков А.И., Бурьянов А.Ф. Прогнозирование процессов структурообразования вяжущих из активированного фторангидритового сырья // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2025. Т. 27. № 3. С. 232–246. DOI: 10.31675/1607-1859-2025-27-3-232-246. EDN: XSFUKU

ORIGINAL ARTICLE

STRUCTURE FORMATION IN BINDERS FROM ACTIVATED ACID FLUORIDE RAW MATERIALS

Lubov A. Anikanova¹, Olga V. Volkova¹, Aleksandr I. Kudyakov¹,
Aleksandr F. Byraynov²

¹Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

²The National Research Moscow State University of Civil Engineering,
Moscow, Russia

Abstract. The current problem of modern science and construction is a complex processing of mineral raw materials involving secondary raw materials. It saves natural resources and helps to solve environmental problems. However, heterogeneity of secondary raw materials in terms of chemical, mineralogical, and grain size distribution slows down the process of recycling acid fluoride raw materials. To produce building compositions with the required parameters in gypsum-containing systems, it is necessary to create the best crystallization conditions, including crystallization rate (kinetics of structure formation). To determine the time and conditions of crystallization, it is necessary to establish the relationship between the kinetics of structure formation and their phase composition, that is, the content of solid, liquid and gas phases in order to increase the solid phase concentration.

Methodology/approach: The differential microcalorimetry and volumetric phase characteristics are used to study the acid fluoride structure. These methods have not been previously used to study the hydration process of binders from activated acid fluoride raw materials in order to predict the kinetics of hydration and solidification.

Research findings: The paper analyzes the mechanism of hydration and hardening of acid fluoride binders according to the heat release kinetics and physicochemical methods, which confirm that hydration of acid fluoride binder is accompanied by the initial formation of colloidal solution of initial hydration products and subsequent crystallization of the obtained products. The process duration and intensity depends on the type and amount of the introduced additives-activators. The hydration processes in the system is accompanied by a decrease in the free pore space, the system compaction. The structural properties of the final state are predetermined not only by the initial state, but also the mineralogical composition, dispersion, time and conditions of hardening.

Keywords: acid fluoride raw materials, structure formation, volumetric phase characteristics

For citation: Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Bur'yanov A.F. Structure Formation in Binders from Activated Acid Fluoride Raw Materials. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2025; 27 (3): 232–246. DOI: 10.31675/1607-1859-2025-27-3-232-246. EDN: XSFUKU

Введение

Высокая энергоемкость производства строительных материалов, истощение запасов природного сырья диктуют новые задачи по поиску рациональных способов получения материалов с необходимыми эксплуатационными характеристиками, обеспечивающими высокую экологическую безопасность и экономическую целесообразность. Это в полной мере относится и ко вторичному ангидритовому сырью, которое образуется при производстве фторидов, – фторангидриту. Использование вторичного ангидритового сырья и разработка инновационных технологических процессов изготовления строительных материалов на его основе вносят заметный вклад в решение проблемы ресурсо- и энергосбережения в строительстве России [1–17].

Во всем мире фторангидрит как вторичный продукт химического производства получают во вращающихся барабанных печах Бишопа по реакции



Следует отметить, что на каждом фтороводородном производстве существуют особенности проведения данного химического процесса, которые сопровождают различия в физико-химических свойствах фторангидритового сырья для производства строительных материалов.

Практический аспект эффективного решения проблемы утилизации сырья связан с необходимостью формирования комплексов безотходных производств в составе региональных промышленных кластеров. Рациональное использование фторангидрита в производстве строительных материалов зависит от степени изученности техногенных отходов предприятий как потенциальных сырьевых компонентов для конструирования и синтеза структур строительных композитов, создания научно обоснованных принципов и технологий структурообразования систем твердения и получения искусственного камня, который должен пройти тестирование, идентификацию и диагностику с точки зрения его функциональных возможностей.

Являясь побочным продуктом химической реакции, данное сырье не обладает вяжущими свойствами, что не позволяет использовать традиционные методы активации, связанные с производством гипсовых вяжущих, требуется создание в твердеющей системе оптимального уровня пересыщения и обеспечение требуемой скорости кристаллизации [3, 4, 5, 6]. С целью управления процессами структурообразования вяжущего из нейтрализованного фторангидрита использованы методы, позволяющие оценить процесс гидратации и структурообразования вяжущего из нейтрализованного фторангидрита в ранний период гидратации (до 3 сут) и более поздние сроки твердения (до 28 сут).

Материалы и методы

В качестве сырья для производства использован фторангидрит (ФТА), химический и гранулометрический состав которого представлен в табл. 1; сульфат натрия (ГОСТ 6318–77); комовая известь второго сорта (ГОСТ 9179–2018).

Проведенные рентгеноструктурные исследования показывают [5, 10], что фторангидрит содержит нерастворимый сульфат кальция (ангидрит) и фторид кальция. Твердый отход плавиковых печей имеет насыпную плотность

1370–1570 кг/м³, истинная плотность равна 2900 кг/м³ [7, 8], при этом содержание водорастворимого сульфата кальция в пробах составило 10–18 %.

Таблица 1

Химический и гранулометрический состав ФТА

Table 1

Chemical composition and grain size of acid fluoride

Температура образования, °С	Химический состав фторангидрита, масс. %				Размер гранул (мм) и их содержание, масс. %				
	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF	Более 5	2,5–5	0,63–2,5	0,315–0,63	0,16–0,315
180–250	88,5–98,2	0,5–1,8	0,5–10,0	0,01–0,2	6,7–20,2	8,7–20,0	4,2–7,2	14,5–46,2	29,4–39,2

Вяжущее из фторангидрита (ФТАВ) получено совместным помолом в дезинтеграторе усредненной пробы фторангидрита с добавкой комовой извести второго сорта. Избыток извести колебался в пределах 2,5–5,0 %. Сульфат натрия применен в качестве активатора твердения фторангидритового вяжущего в количестве 2 % от массы вяжущего. Тонкость помола составила 400 м²/кг. Для повышения однородности смеси брали усредненную пробу, полученную перемешиванием общей пробы произведенного за сутки фторангидрита, извлеченного из разных мест, в количестве 50 кг. При проведении исследований использовалось фторангидритовое вяжущее с В/Т 0,4–0,5. Для определения предела прочности при сжатии вяжущего в возрасте 3 и 28 сут формовались стандартные образцы-балочки, которые твердели в воздушно-сухих условиях при температуре 20 °С.

В качестве основного экспериментального метода прогнозирования свойств вяжущего из фторангидрита применен метод дифференциальной микрокалориметрии (ДМК), в качестве расчетного метода прогнозирования представлен метод объемных фазовых характеристик [7, 8, 9]. Данные методы разработаны для оценки процессов структурообразования цементных систем, при исследовании процессов гидратации вяжущих из вторичного сырья указанные методики ранее не использовались. Микрокалориметр содержит две ячейки, в одну из них помещают сухое фторангидритовое вяжущее в количестве 1,46 г, в другую – 1 г вяжущего и 0,46 г дистиллированной воды для обеспечения равенства масс обеих ячеек. В отличие от зависимостей тепловыделения в микрокалориметрах известных конструкций, в данном микрокалориметре возможна регистрация тепловыделения в течение 3 сут.

Результаты и обсуждение

Способы переработки и рационального использования фторангидрита связаны с его химическим составом и способами прогнозирования процессов формирования структуры в ходе переработки для получения вяжущих и стеновых материалов. Авторами разработана методология тестирования вяжущих свойств активированного фторангидрита для производства строительных материалов (рис. 1) с учетом его состава, структуры и свойств, которая позволяет

систематизировать основные подходы и методы воздействия на вторичное сырье, изучать процессы структурообразования на известных уровнях с целью направленного применения в технологиях производства вяжущих и строительных материалов на их основе. Для получения комплекса характеристик использованы механический, механохимический и физико-химический способы. Методология связана с исследованием процессов структурообразования на разных ступенях от наноструктуры до макроструктуры.



Рис. 1. Методология тестирования вяжущих свойств активированного фторангидрита
Fig. 1. Methodology for testing binding properties of activated acid fluoride raw materials for building material production

Методология связана с оценкой состава, структуры и свойств фторангидрита, изучением роли в формировании структуры, прогнозированием основных методов воздействий на вторичное сырье с целью его активации. От вида сырья и способов энергетических воздействий зависят процессы структурообразования вяжущих и материалов на их основе. По представленной методологии тестирования установлено, что для производства строительных материалов можно использовать фторангидрит, на зернах которого адсорбирована остаточная серная кислота (кислый фторангидрит), нейтрализованный различными щелочными компонентами, фторангидрит (нейтрализованный) и отвальный. От результатов прогнозирования свойств вторичного сырья и определения комплекса характеристик, определяющих его структурообразующую роль, зависит применение этого сырья для производства строительных материалов с требуемыми характеристиками. Самым многотоннажным продуктом предприятий является нейтрализованный фторангидрит, который может быть использован в качестве вяжущего вещества для производства строительных материалов (стеновых блоков, сухих строительных смесей). При изучении вопросов прогнозирования свойств вяжущего применены новые инструментальные мето-

дики (дифференциальная микрокалориметрия) и расчетные методики (метод объемных фазовых характеристик).

Гидратация и структурообразование фторангидритовых вяжущих происходят с выделением тепла, при количественном определении которого в кинетике можно получить дополнительные научные данные для объяснения механизма этого процесса. При проведении исследований инструментальное определение тепловыделения при раннем структурообразовании фторангидритовых композиционных вяжущих осуществлялось с использованием ДМК по разнице температур между сухим порошком (эталон) и фторангидритовой композицией с заданным содержанием воды, находящихся в двух теплоизолированных калориметрических ячейках (КЯ).

Результаты исследования кинетики тепловыделения при раннем структурообразовании фторангидритового и гипсового вяжущих приведены на рис. 2–4. С целью сопоставления процессов тепловыделения в исследуемых системах представлены результаты анализа систем: строительный гипс – вода (рис. 2), фторангидритовое вяжущее – вода (рис. 3), фторангидритовое вяжущее – сульфат натрия – вода (рис. 4). Первый интенсивный максимум тепловыделения обусловлен уменьшением поверхностной энергии твердой фазы и выделением теплоты смачивания. Движущая сила взаимодействия вяжущего с водой предопределяется величиной суммарного теплового эффекта двух составляющих: теплового эффекта гидратации $Q_{\text{г}}$ и теплового эффекта разрушения и диспергирования кристаллической решетки $Q_{\text{д}}$ частиц вяжущего [7, 8]:

$$\Delta Q = Q_{\text{г}} + (Q_{\text{д}}).$$

Длительность тепловыделения зависит от активности вяжущего и массы навески. Кроме того, интенсивность реакций взаимодействия вяжущего с водой определяется величиной суммарного теплового эффекта гидратации и теплового эффекта диспергирования кристаллической решетки минералов. При смачивании вяжущего водой выделяемая теплота смачивания, которая расходуется на повышение температуры системы, при последующем диспергировании резко снижается в результате поглощения этого тепла ($Q_{\text{д}} > Q_{\text{г}}$), поэтому о процессе и механизме взаимодействия вяжущих систем с водой можно судить по изменению разности температур сухого и влажного материалов во времени. Завершенность процессов гидратации и диспергирования строительного гипса проявляется в характере первого максимума кривой тепловыделения, в котором после интенсивного тепловыделения, связанного с процессом смачивания, начинают преобладать процессы, связанные с затратой тепла на диспергирование, что согласуется с данными других ученых [7]. При этом процессы диспергирования в системе гипс – вода заканчиваются в индукционном периоде гидратации (рис. 2).

Следует уточнить, что у строительного гипса этот процесс идет очень активно по сравнению с вяжущими системами с использованием вторичного сырья, длительность процесса диспергирования и растворения составляет 18 мин, после чего начинается процесс кристаллизации двуводного гипса, сопровождающийся выделением тепла. Длительность процессов тепловыделения, диспергирования, кристаллизации и охлаждения у строительного гипса составляет 2 ч. После контакта фторангидритового вяжущего без добавок с водой температура

смачивания существенно меньше, чем в первом случае, и составляет $1,7^{\circ}\text{C}$. Небольшие всплески диспергирования и кристаллизации связаны, вероятно, с присутствием во фторангидритовом вяжущем растворимой формы сульфата кальция. При этом происходит цикличное повторение процессов растворения и кристаллизации накопившихся продуктов через 1 сут в течение 3 сут (рис. 3).

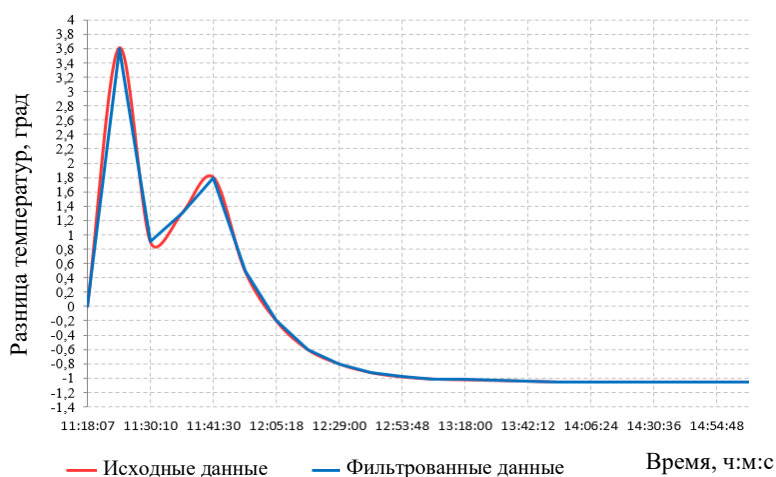


Рис. 2. Кинетика тепловыделения композиции строительный гипс – вода
Fig. 2. Kinetics of heat release of building gypsum-water composition

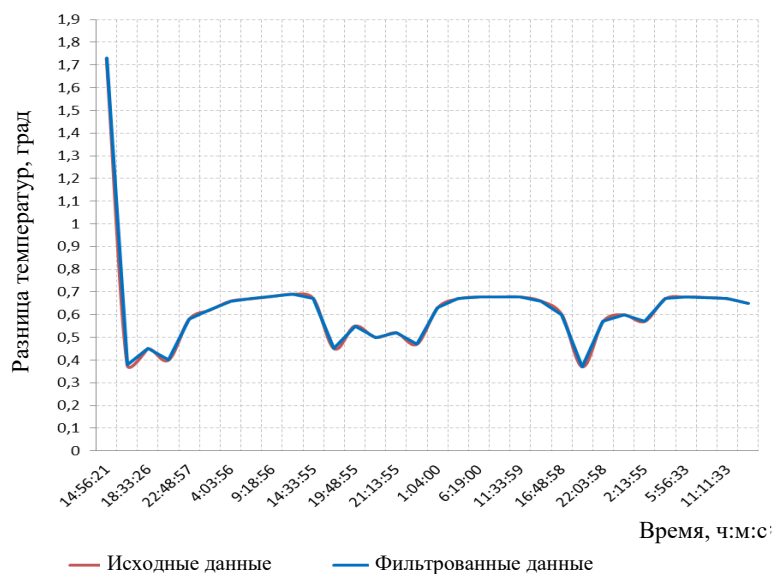


Рис. 3. Кинетика тепловыделения композиции ФТАВ – вода
Fig. 3. Kinetics of heat release of acid fluoride-water composition over 3 days

Кинетика тепловыделения фторангидритового вяжущего с добавкой сульфата натрия также имеет циклический характер, и развитие процессов гид-

ратации и твердения происходит по типу системы цемент – вода, что отмечено авторами в ранее проведенных исследованиях [9]. С добавкой сульфата натрия интенсифицируются процессы растворения, процесс выделения тепла идет значительно быстрее (рис. 4).

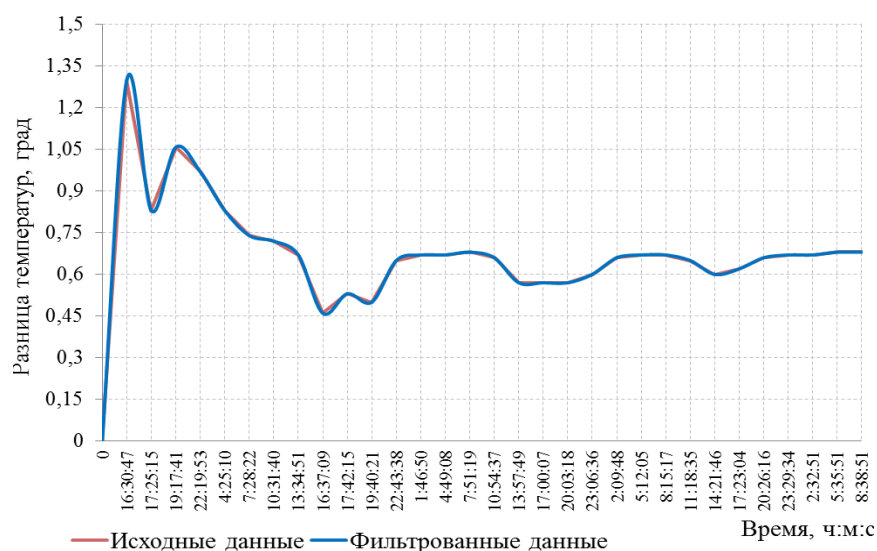


Рис. 4. Кинетика тепловыделения композиции ФТАВ – сульфат натрия – вода в течение 3 сут
Fig. 4. Kinetics of heat release of sodium fluoride-sulfate-water composition over 3 days

Длительный второй индукционный период вяжущего с добавкой сульфата натрия связан, вероятно, с растворением образовавшихся двойных солей сульфата натрия и сульфата кальция (глауберита). При этом процесс растворения и кристаллизации также имеет циклический характер. Длительность первого индукционного периода практически одинакова, однако через определенное время для всех систем температура вновь начинает увеличиваться за счет выделения тепла кристаллизации ($Q_{кр}$).

В состоянии равновесия тепло затрачивается на диспергирование, при этом количество тепла, затраченное на диспергирование, выше количества тепла, выделяемого при кристаллизации. При переходе из коллоидного состояния в кристаллическое при объединении первичных продуктов в более крупные и стабильные агрегаты плотность гидратированных продуктов увеличивается, при этом появляются свободный объем и вода, что способствует дальнейшему протеканию процессов гидратации.

Цикличность гидратации фторангидритового вяжущего без добавок и с добавками является основным признаком, отличающим его от строительного гипса, при гидратации которого происходит сначала полное диспергирование вяжущего и связывание практически всей воды затворения, а затем развиваются процессы перекристаллизации с участием первичных продуктов гидратации. Анализ механизмов гидратации и твердения фторангидритовых вяжущих, по данным кинетики тепловыделения и результатам физико-химических методов исследований, подтверждает, что взаимодействие вяжущего с во-

дой сопровождается топохимической коллоидацией исходных продуктов гидратации. Механизм гидратации фторангидритового вяжущего, согласно данным кинетики тепловыделения, проявляется в периодической топохимической коллоидации гидратирующихся веществ и последующей кристаллизации образовавшихся продуктов гидратации. Длительность и интенсивность процессов зависят от вида и количества вводимых добавок-активаторов, что согласуется с данными авторов исследований процессов структурообразования гипсовых и цементных вяжущих и авторов данной работы [7, 8, 9].

Расчетный метод процессов структурообразования фторангидритовых вяжущих связан с их высокой дисперсностью ($S_{уд} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$), полученной с применением энергетических методов воздействия на систему, измельчением вторичного нейтрализованного сырья в дезинтергаторе. Именно высокая дисперсность является необходимым условием для эффективного протекания физико-химических процессов, связанных с синтезом новых соединений или формированием конечной структуры [8], поэтому нужны параметры, которые позволят оценить перестройку структуры независимо от состава и свойств. Таким требованиям удовлетворяют объемные фазовые характеристики структуры [7, 8, 9], прежде всего объемное содержание твердой фазы.

Технологический процесс получения материалов на основе дисперсных систем (Т+Ж+Г) состоит из четырех основных стадий: приготовления исходной дисперсной системы, придания ей необходимой формы, перевода коагуляционной структуры изделий в конденсационную и далее – в структуру более высокого порядка и прочности – кристаллизационную. Несмотря на достаточно высокий уровень знаний, достигнутый при исследовании процессов приготовления дисперсных систем, формования изделий и конденсационно-кристаллизационного структурообразования, отсутствие системного подхода и единых критериев для оценки свойств дисперсной системы на всех стадиях технологического процесса не позволяет с достаточной эффективностью использовать имеющиеся знания для управления процессом трансформации структур как единым и непрерывным процессом формирования структуры изделий на основе дисперсных систем.

Наиболее широкое распространение для оценки количественного соотношения между фазами получил способ, учитывающий массовое содержание жидкой и твердой фаз [9].

Основным преимуществом использования объемных фазовых характеристик является возможность оценки не только качественного, но и количественного состава дисперсной системы, при этом справедливо равенство, являющееся математическим выражением закона постоянства объемного фазового состава дисперсной структуры или системы, согласно которому, независимо от разновидности системы и способа воздействия на нее, в любой момент времени сумма объемных концентраций твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная:

$$K_{т1} + K_{ж1} + K_{г1} = K_{т2} + K_{ж2} + K_{г2} = K_{тн} + K_{жн} + K_{гн} = 1, \quad (2)$$

где K_t , K_j , K_g – объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на соответствующей технологической стадии.

Все параметры, предлагаемые для оценки структурообразования при гидратации и твердении фторангидритового вяжущего, находятся в тесной взаимосвязи, в основе которой лежат значения K_{T1} и K_{T2} . В связи с длительностью процессов гидратации и твердения и изменением фазового состава ФТАВ параметры K_t , $K_{ж}$, K_g меняются и отображают процесс формирования структуры с течением времени.

Основные параметры расчета объемных фазовых характеристик представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные параметры расчета объемных фазовых характеристик

Table 2

Calculating parameters for volumetric phase compositions

№ п/п	Основные параметры	Формула для расчета
1	Объемное содержание твердой фазы	$K_{T1} = \rho_m / \rho_n$
2	Объемное содержание жидкой фазы	$K_{ж1} = W \rho_m / \rho_{ж}$
3	Объемное содержание газообразной фазы	$K_{г1} = 1 - (K_{T1} + K_{ж1})$
4	Интенсивность перестройки структуры	$n = \frac{K_{T2}}{1 - K_{T2}} / \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}}$
5	Степень перестройки структуры	$\alpha_n = \frac{n-1}{n}$, отн. ед., или $n = \frac{1}{1 - \alpha_n}$
6	Степень гидратации по твердой фазе	$\alpha_{тг} = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{K_{T1}}$, отн. ед.
7	Степень гидратации по жидкой фазе	$\alpha_{гж} = \frac{K_{ж1} - K_{ж2}}{K_{ж1}}$, отн. ед.
8	Степень заполнения исходного порового пространства продуктами гидратации	$N = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{1 - K_{T1}}$, отн. ед.

В табл. 2 величины ρ_m и ρ_w – средняя и истинная плотность образцов вяжущего. Образцы изготавливались литьевым методом из фторангидритового теста с водотвердым отношением (В/Т): 0,5; 0,45; 0,4. После извлечения образцов из форм определялась их масса, объем и плотность во влажном состоянии ($\rho_{вл}$). Средняя плотность образцов ФТА (ρ_m), кг/м³, рассчитывается по формуле

$$\rho_m = \frac{\rho_{вл}}{1 + W}, \quad (3)$$

где W – В/Т отношение в образце.

В табл. 3 представлены значения, характеризующие изменение фазового состава и основных характеристик структуры фторангидритового вяжущего с течением времени гидратации. Показано, что максимальная степень гидратации вяжущего в возрасте 28 сут составляет 0,29 ($\alpha_{\text{ГТ}} = 0,29$) при $N = 0,46$. Это означает, что пока свободное поровое пространство системы не будет заполнено на 46 % продуктами гидратации, мы не получим максимальную прочность вяжущего. В начальные сроки твердения степень гидратации минимальна, особенно в первые трое суток, но в более поздние сроки интенсивность протекания этих процессов незначительно повышается, о чем можно судить по значениям констант скорости гидратации и величине степени гидратации ($\alpha_{\text{ГТ}}$). Последнее объясняется ограниченной величиной исходного свободного порового пространства ($1 - K_{\text{Т1}}$), в котором образовавшиеся продукты гидратации при перекристаллизации твердеют и образуют достаточно прочную структуру ФТАВ. Таким образом, развитие процессов гидратации в системе сопровождается уменьшением свободного порового пространства ($\Pi = 1 - K_{\text{Т1}}$) и уплотнением системы ($n = 1,01-1,53$).

Таблица 3

**Изменение фазового состава образцов
и основных характеристик их структуры**

Table 3

Phase composition and main structural properties

$K_{\text{Т1}}$	$K_{\text{Т2}}$	N	n	α_n	$\alpha_{\text{ГТ}}$	$R_{\text{сж}}$, МПа
После 3 сут твердения						
0,40	0,40	0,01	1,01	0,01	0,01	1,0
0,39	0,41	0,04	1,1	0,09	0,06	1,5
0,36	0,39	0,04	1,13	0,11	0,08	0,8
После 28 сут твердения						
0,40	0,46	0,45	1,26	0,2	0,14	4,4
0,39	0,49	0,45	1,48	0,32	0,25	5,4
0,36	0,46	0,46	1,53	0,35	0,29	5,8

По результатам расчетов построена фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения вяжущего, показано, что интенсивность процессов гидратации вяжущего без применения добавок минимальна, особенно в первые трое суток, но в более поздние сроки интенсивность протекания этих процессов незначительно повышается, о чем можно судить по значениям констант скорости гидратации и величине степени гидратации ($\alpha_{\text{ГТ}}$). Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения (рис. 5) построена для образцов с $K_{\text{Т1}} = 0,39$. Проводим вспомогательные горизонтальные линии AB и BC . При гидратации вяжущего вода связывается и образуются продукты гидратации с меньшей истинной плотностью, в результате объемная доля твердой фазы увеличивается, поэтому на диаграмме присутствуют вспомогательные линии: $K_{\text{Т2}} = \text{const}$ – для ангидритового камня в возрасте 3, 7, 14, 28 сут; $K_{\text{Т2}} = 0,41$ при $\tau = 3$ сут; $K_{\text{Т2}} = 0,42$ при $\tau = 7$ сут; $K_{\text{Т2}} = 0,45$ при $\tau = 14$ сут; $K_{\text{Т2}} = 0,49$ при $\tau = 28$ сут. Для

дальнейшего построения используем треугольник $K_{\text{ж}}$, $K_{\text{т}}$, $K_{\text{г}}$, сторона которого $K_{\text{ж}}$, $K_{\text{г}}$ характеризует величину начального свободного порового пространства $(K_{\text{ж}} + K_{\text{г}}) = 1 - K_{\text{т1}}$.

Графическое изображение изменений фазового состава при гидратации и твердении позволяет проводить количественную оценку этих измерений при различном В/Т отношении, воздействии давления, температуры, изменении дисперсности и различных химических добавок. При использовании фазовых характеристик начального и конечного параметров системы, выраженных в предложенных формулах и представленных на фазовой диаграмме, упрощается проведение расчетов степени гидратации по твердой и жидкой фазам, степени заполнения порового пространства продуктами гидратации, степени перестройки структуры и интенсивности протекания процессов гидратации (рис. 5).

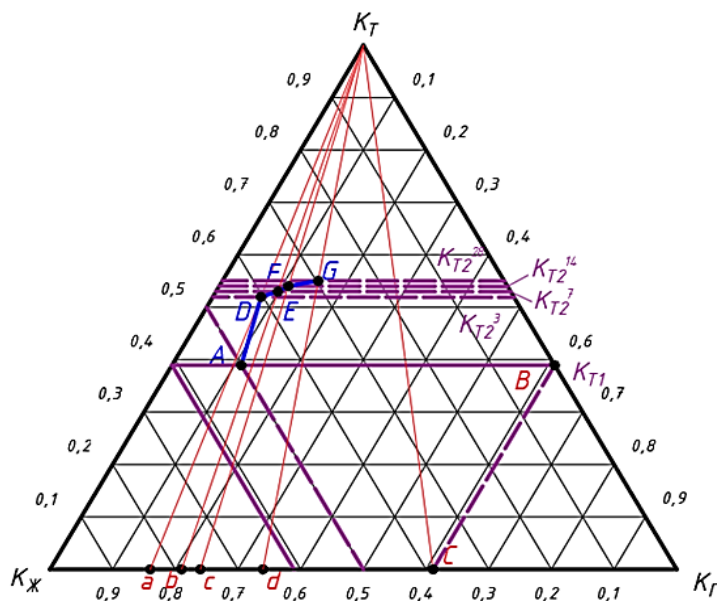


Рис. 5. Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения
Fig. 5. Phase diagram of hydration and hardening processes

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет представить все изменения в системе ФТ – вода графически в тройной системе координат $K_{\text{т}}$ – $K_{\text{ж}}$ – $K_{\text{г}}$.

Заключение

Механизм гидратации фторангидритовых вяжущих можно представить по данным кинетики тепловыделения (микрокалориметрический способ) и расчетным методом (метод объемных фазовых характеристик).

Анализ механизмов гидратации и твердения фторангидритовых вяжущих, по данным кинетики тепловыделения и результатам физико-химических методов исследований, подтверждает, что гидратация ФТАВ сопровождается коллоидацией исходных продуктов гидратации и последующей кристаллиза-

цией образовавшихся продуктов гидратации. Длительность и интенсивность процессов зависят от вида и количества вводимых добавок-активаторов. Развитие процессов гидратации в системе сопровождается уменьшением свободного порового пространства и уплотнением системы, причем структурные характеристики конечного состояния предопределяются не только их значением в начальном состоянии, но и минералогическим составом, дисперсностью, временем и условиями твердения.

Изготавливая образцы с начальным значением объемного содержания твердой фазы (K_{T1}), можно в кинетике определить значения объемного содержания твердой фазы в более поздние сроки твердения и получить информацию о протекании процессов гидратации, что позволяет прогнозировать кинетику процессов структурообразования строительных материалов с использованием фторангидритового вяжущего в зависимости от его исходных характеристик.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Дергунов С.А., Сериков С.В. Механохимический синтез композиционных ангидритовых вяжущих // Строительные материалы. 2023. № 10. С. 52–57. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-818-10-52-57
2. Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Гуменюк А.Н., Украинцева В.М., Бурьянов А.Ф. Неавтоклавный газобетон на основе сульфатсодержащего техногенного отхода // Строительные материалы. 2023. № 10. С. 42–46. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-818-10-42-46
3. Бекмансуров М.Р., Яковлев Г.И., Гордина А.Ф., Кузьмина Н.В., Саидова З.С., Александров А.М., Жуков А.Н. Быстротвердеющий состав на основе фторангидрита для послойной экструзии (3D-печати) // Строительные материалы. 2023. № 6. С. 65–69. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-814-6-65-69
4. Мешков П.И., Мокин В.А. Способы оптимизации составов сухих строительных смесей // Строительные материалы. 2000. № 5. С. 12–14. EDN: IAJMZF
5. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новиченкова Т.Б. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. Москва : Де Нова, 2012. 196 с. EDN: VMADIZ
6. Капустин Ф.Л., Пьячев В.А., Пономаренко А.А. Влияние кондиционированного фторангидрита на свойства портландцемента // Цемент и его применение. 2011. № 4. С. 134–136. EDN: OGKYNH
7. Лотов В.А. Использование дифференциального микрокалориметра новой конструкции при исследовании тепловыделения в дисперсных системах // XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC 2016). Санкт-Петербург : СПбПУ, 2016. Т. 2. С. 428–431.
8. Лотов В.А. О взаимодействии частиц цемента с водой или вариант механизма процессов гидратации и твердения цемента // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329 (1). С. 99–110. EDN: YRUNBF
9. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudakov A.I., Lotov V.A. Hydration Processes of Anhydrite-Containing Binders Using Volumetric Phase Composition // Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2021. Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. V. 151. P. 215–221. DOI: 10.1007/978-3-030-72910-3_31
10. Чернышов Е.М., Потамошнев Н.Д., Монастырев П.В., Ярцев В.П. Строительно-технологическая утилизация техногенных отходов как комплексная системная эколого-экономическая проблема развития территорий и градостроительства // Вопросы современной науки и практики. 2016. № 4 (62). С. 67–86. DOI: 10.17277/voprosy.2016.04.pp.067-086
11. Аниканова Л.А., Волкова О.В., Кудяков А.И., Курмангалиева А.И. Активированное композиционное фторангидритовое вяжущее // Строительные материалы. 2019. № 1–2. С. 36–42. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-36-42

12. Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Волкова О.В. Стеновые и отделочные материалы с использованием фторангидрита // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. 2015. № 1. С. 230–234. EDN: UGQMOV
13. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Tolstov D.S. Influence of crystallized glyoxal on properties of gypsum construction mixes // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2015. P. 1–6. DOI: 10.1088/1757-899X/71/1/012007
14. Tschernyschova N., Schamai Issa E.L. Gips-Zement-Systeme auf Basis von Rohstoffenaus Landern des Nahen Ostens // 2 Weimar Gypsum Cjnferehse Weimar. 2014. P. 259–266.
15. Сулимова Е.В., Ланидус М.А., Гаркави М.С. Вопросы твердения ангидритовых вяжущих // Строительные материалы. 1993. № 7. С. 12–17.
16. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Redlikh V.V. Composite Binding Acid Fluoride Materials for Fencing Structures // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Journal of Construction and Architecture. 2012. № 1 (34). С. 106–111. EDN: OUJYGB
17. Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A. Activation of Hardening Processes of Fluorogypsum Compositions by Chemical Additives of Sodium Salts // ChemChemTech. 2020. V. 63. № 8. P. 73-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6137. EDN: IRNXEH

REFERENCES

1. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Dergunov S.A. Mechanochemical Synthesis of Composite Anhydrite Binders. *Stroitel'nye materialy*. 2023; 10: 52–57. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-818-10-52-57> (In Russian)
2. Gordina A.F., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Gumenyuk A.N., Ukraintseva V.M., Bur'yanov A.F. Non-Autoclaved Aerated Concrete Based on Sulfate-Containing Technogenic Waste. *Stroitel'nye materialy*. 2023; 10: 42–46. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-818-10-42-46> (In Russian)
3. Bekmansurov M.R., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Kuz'mina N.V., Saidova Z.S., Aleksandrov A.M., Zhukov A.N. Fast-Hardening Composition Based on Acid Fluoride for Layer-by-Layer Extrusion (3D printing). *Stroitel'nye materialy*. 2023; 6: 65–69. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-814-6-65-69> (In Russian)
4. Meshkov P.I., Mokin V.A. Methods of Optimization of Dry Building Mixture Compositions. *Stroitel'nye materialy*. 2000; 5: 12–14. EDN: IAJMZF (In Russian)
5. Belov V.V., Bur'yanov A.F., Yakovlev G.I., Petropavlovskaya V.B., Fisher Kh.-B., Maeva I.S., Novichenkova T.B. Structure and Property Modification of Building Composites Based on Calcium Sulfate. Moscow: De Nova, 2012. 196 p. EDN: VMADIZ (In Russian)
6. Kapustin L.F., P'yachev V.A., Ponomarenko A.A. Effect of Conditioned Acid Fluoride on Portland Cement Properties. *Tsement i ego primeneniye*. 2011; 4: 134–136 EDN: OGKYHX (In Russian)
7. Lotov V.A. A New Differential Microcalorimeter in Heat Release in Disperse Systems. In: *Proc. 15th Int. Sci. Conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia*. Saint-Petersburg, 2016. Vol. 2. Pp. 428–431. (In Russian)
8. Lotov V.A. Interaction of Cement Particles with Water or Processes of Cement Hydration and Hardening. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2018; 329 (1): 99–110. (In Russian)
9. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Lotov V.A. Hydration Processes of Anhydrite-Containing Binders Using Volumetric Phase Composition. In: *Proc. Sci. Conf. 'Innovations and Technologies in Construction'. Lecture Notes in Civil Engineering*, vol. 151. 2021. Pp. 215–221. DOI: 10.1007/978-3-030-72910-3_31
10. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D., Monastirev P.V., Yartsev V.P. Construction-Technological Utilization of Technogenic Wastes as a Complex System Problem of Territorial Development and Urban Planning. *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki*. 2016; 4 (62): 67–86. DOI: 10.17277/voprosy.2016.04.pp.067-086 (In Russian)
11. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Kurmangalieva A.I. Activated Composite Fluoride Binder. *Stroitel'nye materialy*. 2019; (1–2): 36–42. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-36-42 (In Russian)
12. Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Volkova O.V. Wall and Finishing Materials based on Acid Fluoride. *Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye i inzhenernye nauki*. 2015; (1): 230–234. (In Russian)

13. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Tolstov D.S. Influence of Crystallized Glyoxal on Properties of Gypsum Construction Mixes. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. Bristol, England, 2015. Pp. 1–6. DOI:10.1088/1757-899X/71/1/012007
14. Tschernyschova N., Schamai Issa E.L. Gips-Zement-Systeme auf Basis von Rohstoffenaus Ländern des Nahen Ostens. In: *Proc. 2nd Gypsum Conf. Weimar*, 2014. Pp. 259–266.
15. Sulimova E.V., Lapidus M.A., Garkavi M.S. Issues of Hardening of Anhydrite Binders. *Stroitel'nye materialy*. 1993; 7: 12–17. (In Russian)
16. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Redlikh V.V. Composite Binding Acid Fluoride Materials for Fencing Structures. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012; (1 (34)): 106–111. EDN: OUJYGB
17. Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A. Activation of Hardening Processes of Fluorogypsum Compositions by Chemical Additives of Sodium Salts. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya*. 2020; 63 (8): 73–80. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6137

Сведения об авторах

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

Волкова Ольга Витальевна, канд. техн. наук, доцент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная 2, v.olga.nikitina@gmail.com

Кудяков Александр Иванович, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная 2, kudyakow@mail.tomsknet.ru

Бурьянов Александр Федорович, докт. техн. наук, профессор, Национальный исследовательский московский государственный строительный университет, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, rga-service@mail.ru

Authors Details

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

Ol'ga V. Volkova, PhD, A/Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, v.olga.nikitina@gmail.com

Aleksandr I. Kudyakov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, kudyakow@mail.tomsknet.ru

Aleksandr F. Byraynov, DSc, Professor, The National Research Moscow State University of Civil Engineering, 26, Yaroslavskoe Road, 129337, Moscow, Russia, rga-service@mail.ru

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Authors contributions

The authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.