

УДК 691.54:666.962

*АНИКАНОВА ЛЮБОВЬ АЛЕКСАНДРОВНА, канд. техн. наук, доцент,  
alasmitt@mail.ru*

*ВОЛКОВА ОЛЬГА ВИТАЛЬЕВНА, аспирант,*

*v.olga.nikitina@gmail.com*

*КУРМАНГАЛИЕВА АННА ИЛЬЯСОВНА, магистрант,*

*puma3027@mail.ru*

*ВОЛКОВ КОНСТАНТИН СЕРГЕЕВИЧ, магистрант,*

*kostyanv@sibmail.com*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРАНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ\***

Представлены результаты комплексного использования фторангидритового сырья для получения отделочных сухих строительных смесей. Показано, что фторангидрит, хранящийся длительное время в отвалах, является кристаллизационной затравкой для ангидритовых вяжущих, при этом повышаются прочностные характеристики образцов и сокращаются сроки схватывания. Комплексная утилизация фторангидрита позволяет решать экологические проблемы и снижает стоимость ангидритовых отделочных материалов благодаря отсутствию сульфатных химических добавок.

**Ключевые слова:** фторангидрит нейтрализованный; фторангидрит отвалный; рентгенограмма; термограмма; микронаполнитель; сухие строительные смеси; отделочные материалы.

*LUBOV A. ANIKANOVA, PhD, A/Professor,*

*alasmitt@mail.ru*

*OLGA V. VOLKOVA, Research Assistant,*

*v.olga.nikitina@gmail.com*

*ANNA I. KURMANGALIEVA, Undergraduate Student,*

*puma3027@mail.ru*

*KONSTANTIN S. VOLKOV, Undergraduate Student,*

*kostyanv@sibmail.com*

*Tomsk State University of Architecture and Building,*

*2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

### **A STUDY OF GYPSUM RAW MATERIALS FOR COMPOSITE BINDER PRODUCTION**

The article presents the results of the overall utilization of gypsum raw materials to obtain dry building mixes. It is shown that waste gypsum is a crystallization seeding for anhydrite binders that improves strength properties of the samples and reduces their setting period. A complex utilization of waste gypsum assists in solving ecological problems and reducing the cost of anhydrite finishing materials due to the absence of sulfate chemical additives.

---

\* Исследования выполнены при финансовой поддержке работ по гранту Российского фонда фундаментальных исследований «Мой первый грант» № 14-03-31922.

**Keywords:** neutralized gypsum; waste gypsum; XRD histogram; thermal gravimetric analysis; micro filling material; dry building mixes; finishing materials.

В современном строительстве используются новые эффективные материалы на основе гипсовых и гипсосодержащих вяжущих веществ. В последние годы в России и за рубежом расширяется номенклатура гипсовых стеновых и отделочных материалов благодаря высокой декоративности, прочности, низким энергозатратам при получении вяжущих и материалов на их основе. В регионах с отсутствием гипсового сырья получение таких материалов связано с дополнительными транспортными расходами. В таком случае строительный гипс может быть заменен гипсосодержащими побочными продуктами производства плавиковой кислоты фторангидритом. По экспертным оценкам на предприятиях по производству фторидов в России ежегодно образуется до 350 тыс. т фторангидрита, который складывается в отвалы, загрязняет окружающую среду, при этом в производстве строительных материалов используется незначительная часть [1–3]. За рубежом фторангидрит используют, в основном, в составе технического гипса для получения отделочных материалов. Составы фторангидрита различных предприятий существенно различаются. Это зависит от способа получения основного продукта – фтористого водорода и фторидов, способа нейтрализации остаточных кислот, времени и условий хранения в отвалах. Основными компонентами является нерастворимый и растворимый ангидрит, который традиционно может быть использован для получения ангидритовых вяжущих веществ и материалов на их основе.

Вмешательство в основной технологический процесс производства для регулирования свойств побочного продукта нежелательно, поэтому нами изучены свойства исходного фторангидритового вяжущего, полученного: 1) методом совместного помола с нейтрализующим компонентом в виде известняка в условиях предприятия; 2) в лабораторных условиях ТГАСУ; 3) отвально-го, нейтрализованного цементной пылью со временем хранения в отвале порядка 10 лет.

В работе использован фторангидрит, измельченный в шаровой мельнице до удельной поверхности  $2000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Водотвердое отношение подбиралось до достижения составами подвижности  $165 \pm 5$  мм в соответствии с ГОСТ 31377–2008 и составило для различных составов  $43,0\text{--}46,0$  %. Для сравнительных исследований образцов по величине прочности на сжатие использована методика малых образцов размером  $2 \times 2 \times 2$  см, полученных из ангидритового теста литьевым методом.

С целью изучения химического состава и возможности использования фторангидритового вяжущего для получения сухих строительных смесей проведены физико-химические исследования. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ( $\Delta d/d$ ) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Исследования по выявлению возможности использования фторангидритового вяжущего показали, что после помола через сито с диаметром 0,2 вяжущее обладает характеристиками, представленными в табл. 1.

Таблица 1

## Характеристика фторангидритового вяжущего

| Характеристики фторангидритового вяжущего | Вид фторангидритового вяжущего |     |      |
|---|--------------------------------|-----|------|
|   | 1                              | 2   | 3    |
| Нормальная густота, %                     | 45                             | 42  | 40   |
| Прочность в возрасте 28 сут, МПа          | 5,4                            | 4,2 | 1,8  |
| Сроки схватывания:<br>начало, ч           | 9                              | 14  | 16,3 |
| конец, ч                                  | 15,2                           | 17  | 17,0 |

По результатам, представленным в табл. 1, фторангидритовые вяжущие в связи с низкой прочностью и медленным твердением являются нетехнологичными и не могут обеспечивать высокую прочность изделиям на его основе.

С целью изучения фазового состава фторангидритового вяжущего проведены физико-химические исследования, результаты которых представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2.

По результатам рентгеноструктурных исследований, приведенных на рис. 1а, фторангидрит, нейтрализованный в условиях предприятия до стадии гидратации, представлен, в основном, дифракционными максимумами  $c d$ , Å (3,87; 3,49; 2,85; 2,32; 2,20; 1,86; 1,74; 1,64), соответствующими нерастворимому ангидриту, незначительные максимумы  $c d$ , Å (3,87; 3,03) соответствуют двухводному гипсу [4]. В образцах с использованием гидратированного фторангидрита (рис. 2а) увеличиваются дифракционные максимумы  $c d$ , Å (7,56; 4,27; 3,05; 1,86), соответствующие двухводному гипсу. Количество дифракционных максимумов, соответствующих ангидриту, уменьшается, а также снижается их интенсивность. Линии  $c d$ , Å (2,85; 2,32; 2,20; 1,86; 1,74; 1,64) соответствуют нерастворимому ангидриту. Дифракционные максимумы  $c d$ , Å (1,93; 1,64; 3,14) соответствуют флюориту. Фторангидрит, нейтрализованный в лабораторных условиях, представлен аналогичными компонентами. Отвальный фторангидрит представлен дифракционными максимумами  $c d$ , Å (7,56; 4,27; 3,79; 3,059; 2,67; 2,08; 1,89; 1,64), соответствующими двухводному гипсу. Незначительные по величине максимумы  $c d$ , Å (3,49; 2,85) соответствуют ангидриту. В образцах из гидратированного фторангидрита наблюдается некоторое увеличение интенсивности пиков, соответствующих двухводному гипсу, максимумы  $c d$ , Å (4,27; 3,05) и снижение величины пиков, соответствующих ангидриту  $d$ , Å (3,49; 2,2), что свидетельствует о незначительных процессах протекания реакции гидратации ангидрита (рис. 1–2б).

Дифракционные максимумы  $c d$ , Å (2,97; 2,28; 2,15; 2,07; 2,00; 1,67) соответствуют тоберморитоподобным низкоосновным гидросиликатам. Дифракционные максимумы  $c d$ , Å (2,63; 1,79) соответствуют портландиту, ко-

торый образуется за счет вторичной гидратации цементной пыли. Дифракционные максимумы  $c d$ , Å (2,63; 2,15; 1,61), по всей видимости, соответствуют сульфоалюминату кальция (рис. 2в).

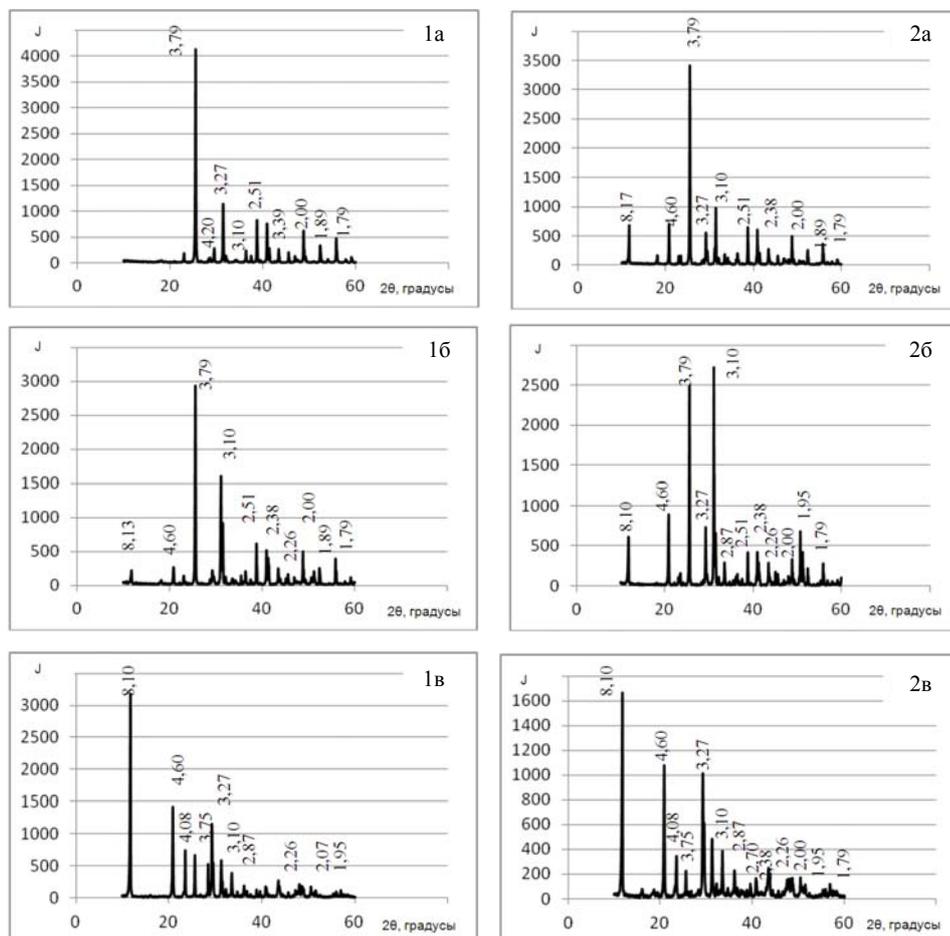


Рис. 1. Рентгенограммы фторангидритового вяжущего до стадии гидратации (1а, 1б, 1в) и гидратированного (2а, 2б, 2в)

По результатам дериватографических исследований установлено, что основные эндоэффекты фторангидрита, нейтрализованного в условиях предприятия, соответствуют удалению кристаллизационной гидратной воды при температуре 140–180 °С и связаны с перестройкой кристаллической решетки с образованием нерастворимого ФТА при температуре 450–520 °С, переходом арагонита в кальцит при температуре 447 °С, диссоциацией кальцита на оксид кальция и углекислый газ при температуре 860–1100 °С и переходом растворимого ангидрита в нерастворимый. Экзоэффект при температуре 200–320 °С связан с перестройкой решетки с образованием нерастворимого ангидрита. Эндоэффекты при температуре 700–780 °С (рис. 3, в) соответствуют ступен-

чатой диссоциации низкоосновных гидросиликатов с последующей их кристаллизацией. Об этом свидетельствует и потеря массы при 20 и 600–800 °С.

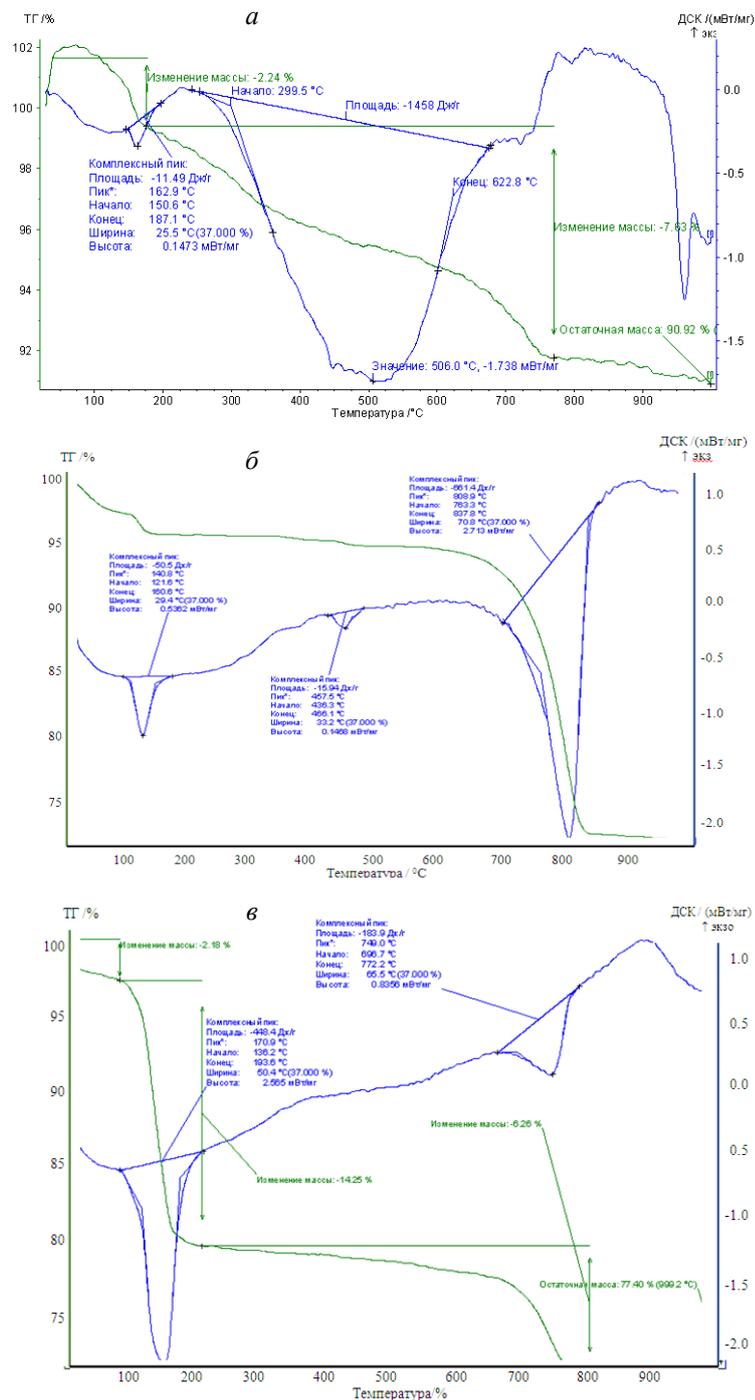


Рис. 2. Дериватограммы фторангидритового вяжущего до стадии гидратации

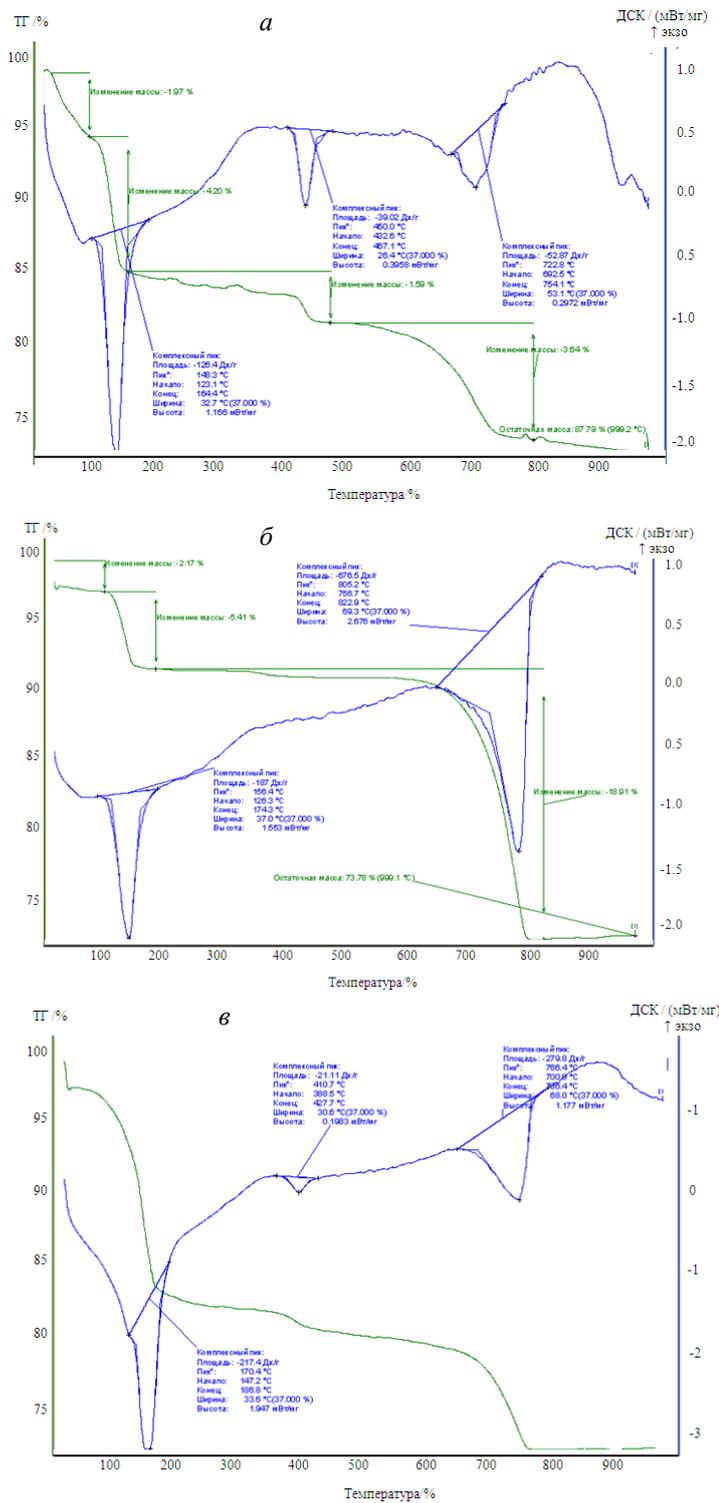


Рис. 3. Дериватогаммы фторангидритового вяжущего после стадии гидратации

Количественное содержание структурообразующих фаз показывает, что основными компонентами фторангидрита, нейтрализованного в условиях предприятия и в лабораторных условиях, являются ангидрит, карбонат кальция и двуводный гипс. В качестве примеси присутствует фторид кальция. Отвальный фторангидрит представлен в основном двуводным гипсом. Исходя из вещественного состава вяжущего, состоящего из растворимого и нерастворимого ангидрита, основным способом его активации является изменение координации ионов кальция за счет введения активаторов твердения, ускоряющих растворимость и являющихся центрами кристаллизации ангидрита. В качестве таких компонентов используют, в основном, химические сульфатсодержащие добавки [5–9]. В работе в качестве кристаллизационных затравок использован отвальный фторангидрит, содержащий 75 % двуводного гипса. Дополнительно присутствующие гидросиликаты и фторид кальция могут обеспечить прочность и повышение растворимости исходных продуктов.

По результатам исследований установлено, что степень наполнения отвальным фторангидритом составляет 30 %, при этом количество отвального фторангидрита варьировалось от 0 до 30 %. Результаты прочностных характеристик образцов с различной степенью наполнения представлены на рис. 4, из которого следует, что прочность образцов возрастает при введении 15 % отвального фторангидрита в возрасте 14 и 28 сут, с 5,4 до 8,8 % в возрасте 28 сут.

Дополнительно проведенные физико-химические исследования образцов с добавкой 20 %, представленные на рис. 4, показали, что дисперсные составляющие отвального фторангидрита являются центрами кристаллизации фторангидрита, а гидросиликаты кальция дополнительно упрочняют и уплотняют фторангидритовую матрицу. Одновременно более крупные частицы являются микронаполнителями, снижая усадочные деформации и улучшая эксплуатационные характеристики вяжущего.

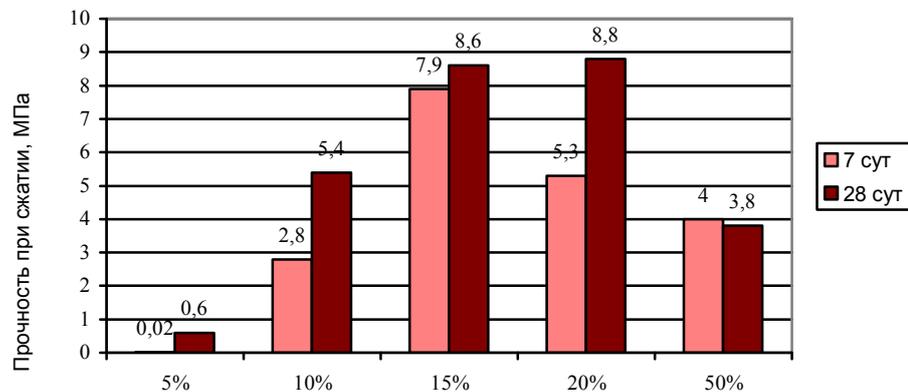


Рис. 4. Влияние отвального фторангидрита на прочность модифицированного вяжущего

Таким образом, проведенные исследования выявили влияние состава, дисперсности свойств отвального фторангидрита на процесс структурообра-

зования и свойства фторангидритовых вяжущих, что позволило авторам разрабатывать составы отделочных материалов на их основе.

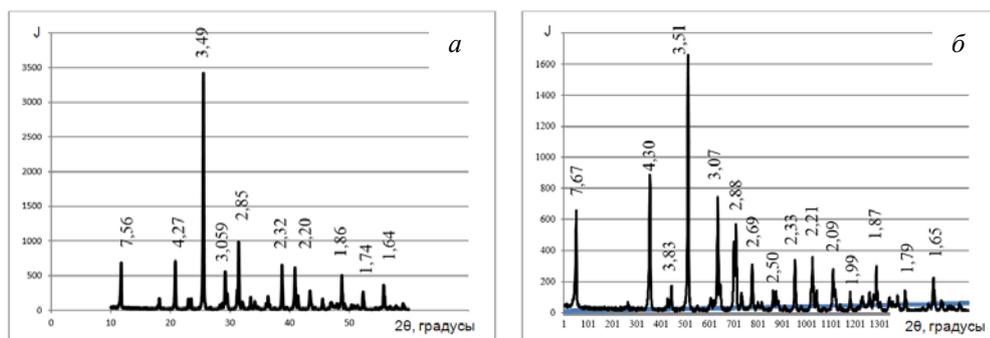


Рис. 5. Рентгенограмма гидратированного фторангидритового вяжущего в возрасте 28 сут: *а* – рентгенограмма немодифицированного вяжущего; *б* – рентгенограмма модифицированного вяжущего

По результатам, представленным на рис. 5, рентгенограмма гидратированного модифицированного вяжущего представлена аморфно-кристаллическими соединениями. Основные дифракционные максимумы *c d*, Å (7,56; 4,27; 3,79; 3,06; 2,87; 2,68) соответствуют двухводному гипсу. Незначительные по интенсивности дифракционные максимумы соответствуют ангидриту.

Результаты дериватографических исследований полностью подтверждают данные рентгенофазового анализа. Характерные эндоэффекты, присутствующие у контрольного образца (рис. 6, *а*), практически отсутствуют у модифицированного фторангидритового вяжущего, что свидетельствует о практически полном связывании ангидрита в двухводный гипс и существенном снижении количества карбоната кальция.

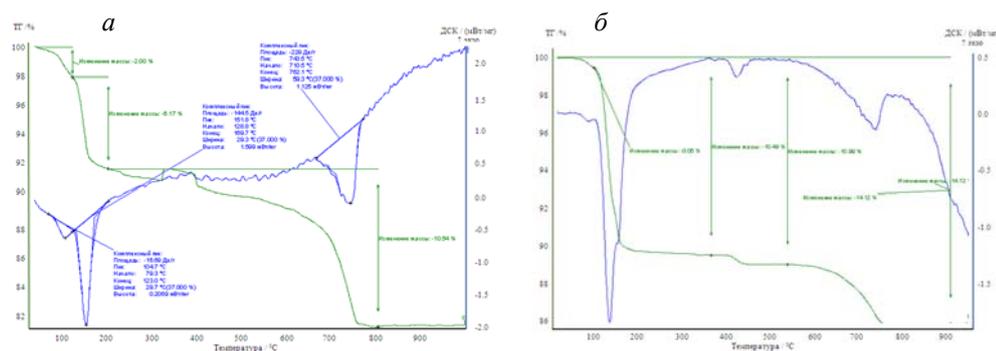


Рис. 6. Термограмма гидратированного модифицированного фторангидритового вяжущего: *а* – рентгенограмма немодифицированного вяжущего; *б* – рентгенограмма модифицированного вяжущего

На рис. 7 представлены данные электронно-микроскопических исследований образцов. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе *Hitachi S-3400N* (*Hitachi*, Япония) при 10-тысячном увеличении в 28-суточном возрасте образцов.

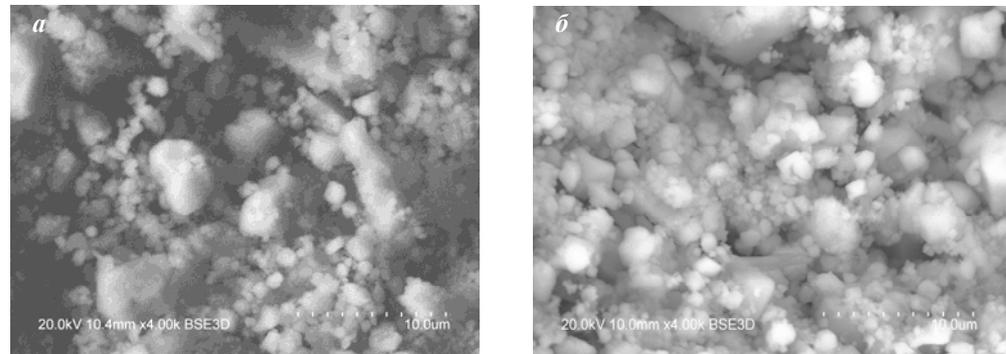


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки:

*a* – фторангидрит; *б* – фторангидрит с добавкой отвального ФТА

На рис. 7, *a* представлен снимок образца из гидратированного фторангидрита. Структура состоит из рыхлых ориентированных кристаллов двуводного гипса, пространство между крупными кристаллами хаотично заполнено кристаллами ангидрита. При этом структура крупнопористая. В образцах с добавкой отвального фторангидрита отмечена плотная мелкокристаллическая структура, пространство между крупными кристаллами двуводного гипса практически полностью заполнено мелкими кристаллами гидросиликатов кальция, выполняющих армирующую функцию, и кристаллами нерастворимого ангидрита. Заращение крупных пор, образующих уплотненную структуру вокруг частиц гипса, приводит к увеличению гелевой пористости, к существенному приросту прочности и водостойкости [10].

Проведенные исследования выявили влияние состава, дисперсности и свойств отвального фторангидрита на процесс структурообразования фторангидритовых вяжущих, являющихся кристаллизационными затравками для ангидрита, что позволило авторам разрабатывать составы отделочных материалов на их основе [11]. Показана возможность комплексного использования фторангидритовых вяжущих с вовлечением в технологический процесс невостребованных отвалов гидратированного фторангидрита, что позволяет решать экологические задачи и снижает стоимость ангидритовых отделочных материалов благодаря отсутствию сульфатных химических добавок.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пономаренко, А.А. Технология переработки фторангидрита для использования в производстве портландцемента / А.А. Пономаренко, Ф.Л. Капустин // Химическая технология. – 2011. – № 6. – С. 323–325.

2. Влияние сульфата и сульфита натрия на процессы структурообразования фторангидритовых композиций / А.И. Кудяков, Л.А. Аниканова, В.В. Редлих, Ю.С. Саркисов // Строительные материалы. – 2012. – № 10. – С. 50–53.
3. Использование фторангидрита в производстве пазогребневых перегородок / С.А. Бондаренко, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 68–69.
4. Anikanova, L.A. The influence of polymer-silicate liquid on water resistance of composite binders of acid fluorides / L.A. Anikanova, A.I. Kudyakov, E.V. Mitrokhina // 2. Weimarer Gipstagung, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht, 2014. – P. 183–190.
5. Лесовик, В.С. Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья / В.С. Лесовик, Н.В. Чернышова, В.Г. Клименко // Известия вузов. Строительство. – 2012. – № 4. – С. 3–11.
6. Федорчук, Ю.М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение / Ю.М. Федорчук. – Томск : ТПУ. – 2005. – 110 с.
7. Ферронская, А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций / А.В. Ферронская. – М. : Стройиздат. – 1984. – 254 с.
8. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция / В.В. Белов, А.Ф. Бурьянов, Г.И. Яковлев, В.Б. Петропавловская, Х.-Б. Фишер, И.С. Маева, Т.Б. Новиченкова. – М. : Изд-во «Де Нова». – 2012. – 196 с.
9. Композиционные вяжущие вещества для сухих строительных смесей / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, О.В. Никитина [и др.] // Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве: Международный сборник научных трудов. – Новосибирск, 2013. – С. 258–260.
10. Петропавловская, В.Б. Модифицированные гипсовые материалы конденсационного твердения / В.Б. Петропавловская А.Ф. Бурьянов, Т.Б. Новиченкова, Г.И. Яковлев // Строительные материалы. – 2014. – № 1–2. – С. 42–45.
11. Ограждающие конструкции с использованием фторангидритовых материалов / Л.А. Аниканова, О.В. Волкова, В.В. Редлих, И.В. Самохвалов, А.С. Самохвалова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 2. – С. 144–152.

## REFERENCES

1. Ponomarenko A.A., Ponomarenko A.A., Kapustin F.L. Tehnologija pererabotki ftorangidrita dlja ispol'zovaniya v proizvodstve portlandcementsa. [Gypsum processing technology for Portland cement production]. *Himicheskaja tehnologija*. 2011. No. 6. Pp. 323–325. (rus)
2. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Redlikh V.V., Sarkisov Yu.S. Vliyanie sul'fata i sul'fita natriya na protsessy strukturoobrazovaniya ftorangidritovykh kompozitsii. [The effect of sulfate and sodium sulfite on structural formation of gypsum compositions]. *Construction Materials*. 2012. No. 10. Pp. 50–53. (rus)
3. Bondarenko S.A., Trofimov B.Ya., Chernykh T.N., Kramar L.Ya. Ispol'zovanie ftorangidrita v proizvodstve pazogrebnevykh peregorodok [Gypsum application in partition block production]. *Construction Materials*. 2008. No. 3. Pp. 68–69. (rus)
4. Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Nikitina O.V., Mitrokhina E.V. The influence of polymer-silicate liquid on water resistance of composite binders of acid fluorides. 2. Weimarer Gipstagung, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht, 2014. Pp. 183–190.
5. Lesovik V.S., Chernyshova N.V., Klimenko V.G. Protsessy strukturoobrazovaniya gipsosoderzhashchikh kompozitov s uchedom genезиса syr'ya. [Structure formation of gypsum-based composites and raw material genesis]. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2012. No. 4. Pp. 3–11. (rus)
6. Fedorchuk Yu.M. Tekhnogennyi ангидрит, ego svoistva, primenenie. [Industrial anhydrite, its properties, application]. TPU Publ., 2005. 110 p. (rus)
7. Ferronskaja A.V. Dolgovechnost' gipsovyyh materialov, izdelij i konstrukcij [Durability of gypsum materials, products and structures]. Moscow: Stroyizdat. 1984. 254 p. (rus)

8. Belov V.V., Bur'janov A.F., Jakovlev G.I., Petropavlovskaja V.B., Fisher H.-B., Maeva I.S., Novichenkova T.B. Modifikacija struktury i svojstv stroitel'nyh kompozitov na osnove sul'fata kal'cija. [Modification of structure and properties of construction composites based on calcium sulfate]. Moscow : De Nova Publ., 2012. 196 p. (rus)
9. Anikanova L.A., Kudjakov A.I., Nikitina O.V. Kompozicionnye vjazhushhie veshhestva dlja suhix stroitel'nyh smesej [Composite binders for dry building mixes]. Resursosberegajushhie tehnologii i jeffektivnoe ispol'zovanie mestnyh resursov v stroitel'stve: Mezhdunarodnyj sbornik nauchnyh trudov. Novosibirsk, 2013. Pp. 258–260. (rus)
10. Petropavlovskaja V.B., Bur'janov A.F., Novichenkova T.B., Jakovlev G.I. Modifitsirovannye gipsovyje materialy kondensatsionnogo tverdeniya [Modified plaster materials of condensation curing]. *Construction Materials*. 2014. No. 1–2. Pp. 42–45. (rus)
11. Anikanova L.A., Volkova O.V., Redlih V.V., Samohyalov A.S., Samohyalova I.V. Ograzhdayushchie konstruksii s ispol'zovaniem fluorangidritovykh materialov [Wall structures based on fluorine-containing materials]. *Vestnik TSUAB*. 2015. No. 2. Pp. 144–152. (rus)