

УДК 691.54:666.962

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

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

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФТОРАНГИДРИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕНОВЫХ И ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

Рассматривается возможность использования гипсосодержащих отходов производства плавиковой кислоты при изготовлении строительных материалов. Исследованы экологические, технологические, экономические аспекты применения фторангидрита, приведены результаты экспериментальных исследований по способам модифицирования для создания оптимальной микро- и макроструктуры материалов. Показано, что вещественный состав фторангидрита существенно влияет на свойства сырья, в связи с этим представлены основные направления утилизации фторангидритового сырья с целью получения стеновых и отделочных материалов.

Ключевые слова: фторангидрит; модифицированные добавки и наполнители; стеновые и отделочные материалы.

*LUBOV A. ANIKANOVA, PhD, A/Professor,
alasmit@mail.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

EFFICIENT USE OF ACID FLUORIDE IN WALLING AND FINISHING MATERIAL PRODUCTION

The paper describes the possibility of using gypsum-containing wastes of hydrofluoric acid production in manufacturing building materials. The environmental, technological and economic aspects of application of acid fluoride are studied; experimental findings are presented in relation to modification techniques for creating optimum micro- and macro-structures of materials. Research results show that the acid fluoride content has a considerable effect on properties of raw material. The main ways of utilization of acid fluoride raw material are presented with a view to produce walling and finishing materials.

Keywords: acid fluoride; modified additives; walling and finishing materials.

Стратегией развития строительных материалов до 2020 г. предусмотрено использование энергоемких, экологичных материалов на основе местного сырья и отходов промышленности. В последние годы расширяется номенклатура гипсовых стеновых и отделочных строительных материалов в связи с их способностью регулировать микроклимат в помещениях, высокой прочностью и декоративностью, низкими энергозатратами. В Западно-Сибирском

* Исследования выполнены при поддержке договора № 02 Ж 25.310022 от 20.01.2013 г. «Разработка и запуск в производство технологии строительства энергоресурсосберегающего жилья экономического класса на основе универсальной полносборной каркасной конструктивной системы».

регионе отсутствует гипсовое сырье, и получение таких материалов связано с дополнительными транспортными расходами.

В таком случае строительный гипс может быть заменен местными гипсосодержащими продуктами производства (фторангидрит, фосфогипс, борогипс и др.). По экспертным оценкам в мире ежегодно образуется порядка 160 тыс. т синтетического гипса, из которых 15 тыс. т составляет фторангидрит, побочный продукт производства плавиковой кислоты и фторидов [1]. Распределение фторангидритовых отходов по территории России представлено на рис. 1. В Томской области фторангидрит в качестве побочного продукта производства плавиковой кислоты образуется на Сибирском химическом комбинате в количестве 14 тыс. т в год.

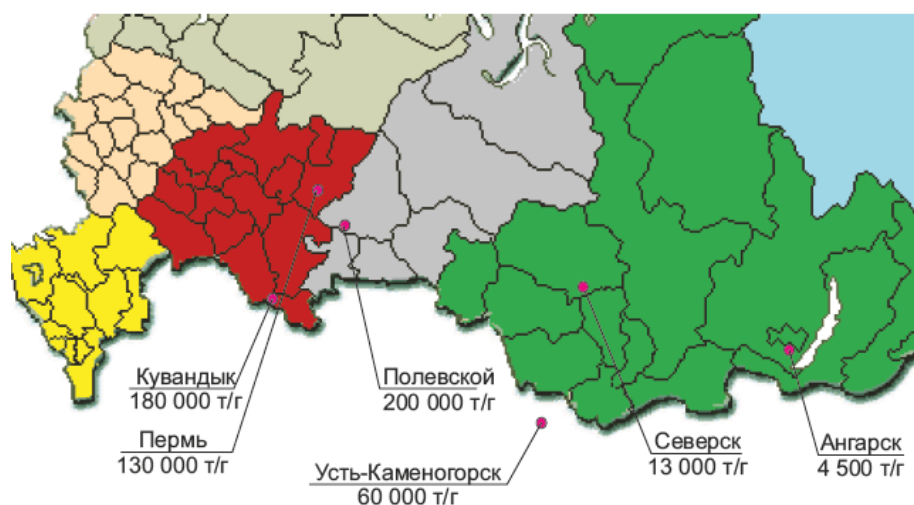


Рис. 1. Распределение фторангидритового сырья в России

Исходя из вещественного состава фторангидрита различных предприятий, представленного в табл. 1, основным компонентом является нерастворимый и растворимый ангидрит, который традиционно может быть использован для получения ангидритовых вяжущих веществ и материалов на их основе.

Проведенные радиологические исследования техногенного ангидрита Сибирского химического комбината показали, что исследованный материал по содержанию природных радионуклидов относится к 1-му классу строительных материалов ($A_{эфф} < 370$ Бк/кг) и может использоваться во всех видах строительства [2].

Предварительные исследования фторангидрита в качестве вяжущего показали, что самостоятельно он практически не твердеет, вмешательство в технологический процесс основного производства практически невозможно, поэтому с целью получения материалов необходимо разрабатывать способы модифицирования его для инициирования вяжущих свойств или использовать «кислый» фторангидрит до стадии нейтрализации.

Таблица 1

**Вещественный состав фторангидрита
различных химических предприятий**

Наименование предприятий	Объем, тыс. т/год	Содержание, %			
		CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF
1. Южно-Уральский криолитовый завод	90	82,0–95,0	3,0	15	–
2. Полевской криолитовый завод	200	82,0–95,0	3,0	15	–
3. Пермский ОАО «ГалоПолимер»	300	82,0–98,4	0,6–3,0	1–15	–
4. Кирово-Чепецкий «Химпром»	90	82,0–95,0	3,0	15	–
5. Ангарский завод фтористого водорода	12	85,5–98,0	0,8–2,5	0,8–10	0,01–0,2
6. Усть-Каменогорский завод фтористого алюминия	60	80,2–95,4	1,5–3,0	3,0–16,0	0,1–0,8
7. Сибирский химический комбинат	14	88,5–98,2	0,5–1,8	0,5–10	0,01–0,2

В результате обобщения литературных данных и анализа сырья ведущих предприятий РФ и Казахстана автором были разработаны цель и задачи исследований, сформированы научно обоснованные подходы к использованию данного вторичного сырья. Утилизацию фторангидритового сырья с целью получения строительных материалов предложено проводить по двум направлениям:

1. Получение материалов с применением фторангидритового сырья до стадии нейтрализации на химическом предприятии по производству фторангидритового сырья, минуя стадию получения вяжущего.

2. Получение строительных материалов с использованием нейтрализованного в заводских условиях и отвального фторангидритового сырья.

Способы модифицирования зависят от химического состава и однородности фторангидрита на различных предприятиях.

При этом учитывалось, что химический состав сырья неоднороден, содержит растворимый ангидрит, способный формировать структуру твердения самостоятельно, и нерастворимый ангидрит, который формирует структуру твердения только в присутствии активаторов твердения. В качестве управляемого фактора автором был принят химический состав фторангидритового сырья и разработаны научно обоснованные физические модели получения модифицированных вяжущих и композиционных материалов на их основе, представленные в [4]. При этом управляемыми факторами дополнительно являются способы воздействия, параметры структуры. Использование фторангидрита по первому способу применительно к рассматриваемой системе: остаточную серную кислоту можно использовать как компонент дополнительно синтезируемой связки. В основу положены химические реакции с использованием сильной кислоты, при этом частицы фторангидрита являются «носителями» кислоты. Способ пригоден для фторангидритового сырья с низ-

ким содержанием растворимого ангидрита, например для фторангидритового сырья СХК. Данный способ пригоден для получения стеновых, в основном, поризованных материалов с дополнительным использованием гипсовых вяжущих [5, 6]. На кафедре СМиТ ТГАСУ разработаны составы, предложена технология получения теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных строительных материалов. По данной технологии изделия получают следующим образом: предварительно дозируют основные исходные компоненты (фторангидрит, технический крахмал, карбонатная мука). В качестве дозаторов могут использоваться типовые дозаторы бункерного типа для гипсовых вяжущих. Первая стадия перемешивания происходит в типовом смесителе исходных компонентов с водой в течение 1–2 мин. Вторая стадия происходит в том же смесителе и включает совместное перемешивание со строительным гипсом. Готовая смесь заливается бетоноукладчиком в разъемные формы согласно требуемой конструкции изделия. Твердение осуществляется в камерах при температуре 40–60 °С в течение 24 ч. Из полученного материала можно получать стеновые блоки и панели. Нейтрализованный в заводских условиях избытком известняка фторангидрит использован нами для получения конструкционных материалов. В качестве основных регулирующих добавок выбраны добавки сульфата и сульфита натрия. Изготовление конструкционных стеновых материалов осуществляется следующим образом: фторангидрит, нейтрализованный известняком в шаровой мельнице, и заполнитель со склада ленточным транспортером подаются в расходные бункера, дозируются по массе и поступают в бетоносмеситель. Водный раствор активатора с помощью насоса закачивается в расходный бак, оттуда через объемный дозатор поступает в смеситель. Перемешивание осуществляется бетономешалкой принудительного действия, время перемешивания 2–5 мин. Формование осуществляется за счет вибропрессования при давлении 0,1 МПа (прессы СН-185, СМ-40). С целью снижения средней плотности изделий используют вкладыши, образующие пустоты, диаметром 60 мм. Сушка изделий производится в сушильных камерах при температуре не более 70 °С. Основные эксплуатационные характеристики разработанных теплоизоляционных, теплоизоляционно-конструкционных и конструкционных стеновых материалов представлены в табл. 2, а их внешний вид показан на рис. 2, 3.

Таблица 2

Физико-механические характеристики стеновых материалов

№ п/п	Вид стенового материала	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Средняя плотность, кг/м ³	Водопоглощение, % (по массе)	Предел прочности при сжатии, МПа
1	Конструкционный стеновой материал	0,29–0,44	1550–1900	35–37	20–35
2	Конструкционно-теплоизоляционный стеновой материал	0,13–0,25	510–1300	45–48	2,9–4,3
3	Теплоизоляционный стеновой материал	0,09–0,12	480–500	47–50	1,1–1,4

Материалы на основе фторангидрита являются негорючими, не содержат токсичных компонентов, после нейтрализации остаточной кислоты они имеют кислотность, аналогичную кислотности кожи человека, совершенно не имеют запаха и являются диэлектриком. Все изделия из фторангидрита обладают высокой парогазопроницаемостью, а также обладают высокой звукоизолирующей способностью [9, 10].

Стеновые блоки на основе фторангидрита устойчивы к воздействию процессов гниения и насекомых. Колебания температуры и влажности не вызывают в плитах никаких деформационных изменений.



Рис. 2. Теплоизоляционный стеновой материал (средняя плотность – 480–500 кг/м³, предел прочности при сжатии – 1,1–1,4 МПа)



Рис. 3. Конструкционный стеновой материал (средняя плотность – 1550–1900 кг/м³, предел прочности при сжатии – 20–35 МПа)

Благодаря своим физико-механическим свойствам кладка из блоков на основе фторангидрита имеет высокие показатели индекса звукоизоляции воздушного шума (50 дБ) и теплопроводности, что имеет немаловажное значение при строительстве как жилых, так и производственных зданий. В зависимости от способа нейтрализации фторангидритового сырья можно получить теплоизоляционные стеновые материалы в виде блоков размерами 588×288×200, 390×190×188 мм или штучных изделий с размерами кирпича, с массой 1 м² стены не более 1 т. Марка по морозостойкости составляет F25.

Сравнение предлагаемых блоков на основе фторангидрита целесообразно проводить с такими изделиями, как строительный кирпич (керамический и силикатный), ячеистый бетон, гипсовые строительные блоки, керамзитобетон, поскольку данные строительные материалы являются наиболее близкими аналогами. Основные эксплуатационные характеристики изделий представлены в табл. 3.

Несмотря на то что блоки на основе фторангидрита имеют невысокую прочность на сжатие по сравнению с силикатным кирпичом, они имеют и ряд преимуществ. Использование блоков на основе фторангидрита при строительстве значительно сокращает сроки строительства, снижает трудоемкость и стоимость (1 м² стены толщиной в 40 см примерно в 1,5 раза дешевле, чем стены из кирпича).

Таблица 3

Сравнительные характеристики стеновых материалов

Основные эксплуатационные характеристики изделий	Кирпич строительный		Строительные блоки			
	Керамический	Силикатный	Керамзитобетон	Ячеистый бетон	Гипсовые	На основе фторангидрита
Плотность, кг/м ³	1550–1700	1700–1950	900–1200	500–1200	500–1400	500–1700
Масса 1 м ² стены, кг	1200–1800	1450–2000	500–900	200–300	900	900
Теплопроводность, Вт/м ²	0,6–0,95	0,85–1,15	0,5–0,7	0,18–0,28	0,14–0,44	0,14–0,44
Морозостойкость, цикл	25	25	25	35	25–35	35–50
Водопоглощение, % по массе	12	16	18	20	40	20
Предел прочности при сжатии, МПа	2,5–25	5–30	3,5–7,5	2,5–15	10	До 25

Коэффициент теплопроводности блоков на основе фторангидрита составляет 0,14–0,44 Вт/м²С, что ниже, чем у силикатного кирпича (0,85–1,15 Вт/м²С). Значение данного коэффициента обусловлено меньшей плотностью блока.

Средняя плотность блока на основе фторангидрита от 500 до 1700 кг/м³, а силикатного кирпича от 1700 до 1950 кг/м³ и выше.

Благодаря этим преимуществам кладка из блоков на основе фторангидрита является более экономичной по расходу времени и денежных средств, чем из силикатного кирпича.

В сравнении с другими стеновыми материалами блоки на основе фторангидрита также обладают рядом преимуществ, такими как меньший коэффициент теплопроводности, более высокие показатели морозостойкости, а также более высокий предел прочности при сжатии (в сравнении с ячеистым бетоном, гипсовыми строительными блоками).

Стеновые блоки на основе фторангидрита можно использовать для строительства ограждающих и несущих конструкций жилых, общественных, промышленных и сельскохозяйственных зданий, в основном при малоэтажном строительстве в 2–3 этажа домов, для садовых и дачных участков, усадебного домостроения.

Сфера применения нейтрализованного фторангидрита с высоким содержанием растворимого ангидрита – отделочные сухие строительные смеси. Использование смесей на основе фторангидрита обусловлено во многом совокупностью положительных свойств, присущих только данной группе вяжущих. В первую очередь, это отсутствие усадочных деформаций, быстрый

набор прочности, хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства, огне- и пожаробезопасность, сравнительно низкая плотность. При производстве внутренних работ к указанным свойствам добавляются также хорошие экологические характеристики и высокая паропроницаемость. Кроме того, использование данных материалов для внутренней отделки обеспечивает благоприятный климат внутри помещений за счет способности материала «дышать», легко поглощать и отдавать влагу.

Отличительной особенностью растворов на основе предлагаемых сухих смесей, в сравнении с цементными растворами аналогичного назначения, является повышенный выход из единицы массы сухой смеси. Применение сухих смесей на основе фторангидрита для отделки обеспечивает снижение трудозатрат более чем в 2 раза, а расход смеси почти в 2 раза ниже, чем цементной смеси для одной и той же площади обработки.

Смеси предназначены для выравнивания поверхностей путем однослойного оштукатуривания стен и потолков с различным видом поверхности (бетон, кирпичная кладка, ячеистые бетоны, прочие шероховатые и рифленые поверхности).

Сухие строительные смеси и растворы на основе фторангидрита характеризуются показателями, представленными в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики сухих строительных смесей на основе фторангидрита

Показатель	Значение
Физическая форма	Рыхлая однородная смесь белого цвета, цветная
Марка изделия	50–100
Наибольшая крупность зёрен наполнителя, мм	1,25
Средняя плотность, кг/м ³	
Влажность, %	Не более 0,3
Рекомендуемая толщина слоя при сплошном выравнивании поверхности, мм	10
Рекомендуемая толщина слоя при частичном выравнивании поверхности, мм	20
Прочность сцепления с основанием (обрабатываемой поверхностью), МПа	0,3–0,5
Морозостойкость, циклы	F 25–35
Водостойкость, K _{разм}	0,6–0,8
Способ нанесения	Ручной, механизированный
Особенности	Водо- и морозостойкая
Основания для нанесения	Бетон, глиняный и силикатный кирпич, каменная кладка

Сухие строительные смеси на основе фторангидрита сохраняют традиционно хорошие санитарно-гигиенические свойства гипсовых материалов и высокую скорость набора прочности, но при этом они обладают достаточной водостойкостью и хорошими прочностными характеристиками [7–10].

Представленные материалы на основе фторангидрита можно использовать в качестве стеновой и отделочной системы, включающей конструкционный, теплоизоляционный и отделочный материал, а также в сочетании с другими стеновыми материалами для строительства ограждающих и несущих конструкций жилых, общественных, промышленных и сельскохозяйственных зданий, в основном при малоэтажном строительстве в 2–3 этажа, домов для садовых и дачных участков, садового домостроения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *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.
2. *Федорчук, Ю.М.* Техногенный ангидрит, его свойства, применение / Ю.М. Федорчук. – Томск : ТПУ, 2005. – 110 с.
3. *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.
4. *Композиционные вяжущие вещества для сухих строительных смесей* / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, О.В. Никитина, Е.В. Держанская, Х.Б. Фишер // *Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве: международный сборник научных трудов*. – Новосибирск, 2013. – С. 258–260.
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. *Аниканова, Л.А.* Материалы для ограждающих конструкций из композиционных фторангидритовых вяжущих / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, В.В. Редлих // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2012. – № 1. – С. 106–112.
7. *Эффективные пропитки для гипсосодержащих строительных материалов* / О.В. Никитина, Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, Т.Е. Дизендорф, Т. Садык кызы // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2014. – № 3. – С. 153–160.
8. *Пат.2524713* Российская Федерация МПК51 С04В 41/68. Композиция для пропитки поверхностей гипсосодержащих изделий / Л.А. Аниканова, О.В. Никитина, Б.С. Саркисов, Д.С. Толстов, Е.В. Держанская, А.И. Кудяков. Оpubл.10.08.2014, Бюл. № 22. – 5 с.
9. *Завадский, В.Ф.* Стеновые материалы и изделия : учебное пособие / В.Ф. Завадский, А.Ф. Косач, П.П. Дерябин. – Новосибирск, 2005. – 254 с.
10. *Гипсовые вяжущие повышенной водостойкости на основе промышленных отходов* / Н.В. Козлов, А.И. Панченко, А.Ф. Бурьянов, В.Г. Соловьев, Е.Н. Булдыжова, Н.А. Гальцева // *Научное обозрение*. – 2013. – № 9. – С. 200–205.

REFERENCES

1. *Bondarenko S.A., Trofimov B.Ya., Chernykh T.N., Kramar L.Ya.* Ispol'zovanie ftorangidrita v proizvodstve pazogrebnykh peregorodok [Acid fluorides used in of gypsum wall production]. *Construction Materials*. 2008. No. 3. Pp. 68–69. (rus)
2. *Fedorchuk Yu.M.* Tekhnogennyi ангидрит, ego svoistva, primeneniye [Industrial anhydrite, its properties, application]. TPU Publ., 2005. 110 p. (rus)
3. *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 structure formation of acid fluorides compositions]. *Construction Materials*. 2012. No. 10. Pp. 50–53. (rus)
4. Anikanova L.A., Kudjakov A.I., Nikitina O.V., Derzhanska E.V., Fisher Kh.B. Kompozitsionnye vyazhushchie veshchestva dlya sukhikh stroitel'nykh smesei [Composite binders for dry building mixtures]. *Int. Proc. Resource-Saving Technologies and Effective Use of Local Resources in Construction*. Novosibirsk, 2013. Pp. 258–260. (rus)
 5. Lesovik V.S., Chernyshova N.V., Klimenko V.G. Protsessy strukturoobrazovaniya gipsosoderzhashchikh kompozitov s uchetom genezisa syr'ya [The processes of structure formation of gypsum-based composites taking into account of the Genesis of raw materials]. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2012. No. 4. Pp. 3–11. (rus)
 6. Anikanova L.A., Kudjakov A.I., Redlikh V.V. Materialy dlya ograzhdayushchikh konstruksii iz kompozitsionnykh ftorangidritovykh vyazhushchikh [The materials for building envelopes made of composite acid fluorides binders]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No. 1. Pp. 106–112. (rus)
 7. Nikitina O.V., Anikanova L.A., Kudjakov A.I., Dizendorf T.E., Sadyk kyzy T. Effektivnye propitki dlya gipsosoderzhashchikh stroitel'nykh materialov [Effective impregnation for gypsum-containing building materials]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2014. No. 3. Pp. 153–160. (rus)
 8. Anikanova L.A., Nikitina O.V., Sarkisov B.S., Tolstov D.S., Derzhanskaja E.V., Kudjakov A.I. Kompozicija dlja propitki poverhnostej gipsosoderzhashchih izdelij [Composition for impregnation of the surfaces of the gypsum-containing products]. Pat. Rus. Fed. N 2524713 IPC 51 S04V 41/68. Publ. 10.08.2014, Bul. No. 22. 5 p.
 9. Zavadskij V.F., Kosach A.F., Derjabin P.P. Stenovye materialy i izdeliya : uchebnoe posobie [Building materials and products. Teach. aid]. 2005. 254 p. (rus)
 10. Kozlov, N.V., Panchenko A.I., Bur'janov A.F., Solov'ev V.G., Buldyzhova E.N., Gal'ceva N.A. Gipsovye vyazhushchie povyshennoi vodostoikosti na osnove promyshlennykh otkhodov [Water resistant waste-based gypsum binders]. *Science Review*. 2013. No. 9. Pp. 200–205. (rus)