

На правах рукописи



Аниканова Любовь Александровна

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО
ФТОРАНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ**

Специальность 2.1.5 – Строительные материалы и изделия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Томск – 2026

Работа выполнена на кафедре «Строительные материалы и технологии» в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (ФГБОУ ВО ТГАСУ)

Научный консультант:

КУДЯКОВ Александр Иванович,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

ЯКОВЛЕВ Григорий Иванович,
доктор технических наук, ФГБОУ ВО
«Ижевский государственный технический
университет им. М.Т. Калашникова»,
профессор кафедры «Строительные
материалы, механизация и геотехника»

НЕДОСЕКО Игорь Вадимович,
доктор технических наук, ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный нефтяной
технический университет», профессор
кафедры «Строительные конструкции»

ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ

Виктория Борисовна, доктор технических
наук, ФГБОУ ВО «Тверской государствен-
ный технический университет», профессор
кафедры ПСК, директор центра менедж-
мента качества и трансфера технологий

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Белгородский государствен-
ный технологический университет им.
В.Г. Шухова», г. Белгород

Защита состоится 23.10.2026 в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.2.414.01 в Томском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, корпус 2, зал заседаний Ученого совета (ауд. 303/2); тел.: 8-(3822) 659952.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского государственного архитектурно-строительного университета по адресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2 и на сайте <http://tsuab.ru/ru/nauka/sovety/info-d>

Автореферат разослан «15» июля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Копаница Наталья Олеговна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В стратегии развития строительной отрасли и ЖКХ России до 2035 года планируется реализация эффективных технологий обеспечения объектов жилищного и индивидуального строительства строительными материалами высокого качества, изготовленными с максимальным вовлечением местного природного и вторичного сырья. Достижение поставленных целей зависит от степени изученности вторичных ресурсов в качестве потенциальных сырьевых компонентов, создания научно-обоснованных принципов формирования составов, структур и свойств для синтеза строительных композитов с заданными свойствами. Одним из перспективных направлений ресурсного обеспечения объектов строительства в рамках реализации федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» является использование фторангидритового сырья (ФТС). Ключевой научной проблемой, сдерживающей применение ФТС для производства композиционных строительных материалов, является отсутствие методов выбора технологических приемов активации ФТС, способов управления процессами структурообразования вяжущих и композиционных материалов, результативности используемых критериев, с целью формирования требуемых эксплуатационных характеристик строительных композитов. Решение данной проблемы позволит эффективно использовать потенциал вторичного сырья, обеспечить экологическую безопасность и экономическую целесообразность производства строительных материалов с требуемыми свойствами, что внесет вклад в научно-технологическое развитие России. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с Постановлением правительства РФ № 218 от 09.04.2010 по реализации комплексного проекта, выполняемого по заданию Минобрнауки России № 02.G25/31/002 от 12.02.2013 г. (Шифр проекта 2012-218-03-017), договора с ОАО «Томская домостроительная компания», №109-12 НИИОКР «Разработка и запуск в производство технологии строительства энергосберегающего жилья экономического класса на основе универсальной полносборной каркасной конструктивной системы», совместного гранта с ФГБОУ ВО МГСУ (договор ФГБОУ ВО ТГАСУ/К-23. «Технология гипсовых стеновых материалов с минеральными и химическими добавками»).

Степень разработанности темы исследований. Исследования по разработке эффективных строительных материалов на основе ФТС и технологии их производства основаны на использовании научных положений в области направленного структурообразования строительных композиций из ангидридов вяжущих веществ, разработанных П.П. Будниковым, П.А. Ребиндером, Е.Е. Сегаловой, Р.Э. Симановской, Г.И. Книгиной, С.С. Каприевым, Ф.Л. Капустиным, В.С. Лесовиком, Ю.М. Мещеряковым, Б.П. Ильинским, Ю.М. Федорчуком, Г.И. Яковлевым, А.И. Кудяковым, Ф. Виршингом, А. Кнауфом, Х-Б. Фишером, О. Флерке. Исследованы процессы структурообразования высокотемпературных модификаций гипса, ан-

гидритового вяжущего на основе природного и техногенного гипсового сырья с применением в твердеющих системах новых видов материалов, свойств вяжущего, стеновых и отделочных материалов нового поколения.

В развитии исследований М.Г. Алтыкиса, А.Ф. Бурьянова, А.В. Волженского, В.Б. Ратинова, Р.З. Рахимова, А.Ф. Полака, В.Б. Петропавловской, В.И. Соломатова, П.Г. Комохова, А.В. Ферронской определены основные направления использования вторичного ангидритового сырья и других промышленных отходов в целом, для производства полифункциональных строительных материалов, с применением междисциплинарных методов исследований.

По полученным научным результатам отечественных и зарубежных ученых при исследовании вторичного ангидритового сырья, показана необходимость продолжения и расширения фундаментальных знаний, реализации научных положений для исследований механизмов гидратации и твердения композиционных материалов, с применением активированного вторичного сырья. В настоящее время отсутствуют единые подходы, позволяющие классифицировать ФТС, осуществлять оценку его потенциальной пригодности на стадии выбора, использовать обоснованные способы энергетических воздействий для модифицирования ФТС при производстве строительных материалов с требуемыми свойствами.

Цель работы: разработка научных и методологических закономерностей производства композиционных строительных материалов с требуемыми свойствами с использованием активированного фторангидритового сырья различного фазового и гранулометрического состава.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- обосновать выбор энергетических воздействий на ФТС, с целью его комплексного использования в производстве композиционных строительных материалов;
- разработать теоретические и методологические принципы повышения эффективности фторангидритовых вяжущих с использованием метода объемных фазовых характеристик, математического моделирования процессов нейтрализации кислого ФТС и структурообразования вяжущего;
- установить закономерности влияния вида и состава ФТС на свойства композиционных вяжущих, обеспечивающих стабильные физико-механические характеристики композиционных материалов различной структуры;
- разработать технологические принципы получения материалов плотной и пористой структуры, теоретическое определение критериев оценки параметров качества и обоснование технологических приемов изготовления композиционных строительных материалов с регулируемой структурой и свойствами на основе рационально подобранных фторангидритовых смесей;
- провести апробацию научных результатов и практических рекомендаций в производстве стеновых и отделочных материалов с использованием ФТС и определить технико-экономическую эффективность разработанных технологий.

Научная новизна работы состоит в решении научной проблемы производства композиционных строительных материалов с требуемыми свойствами посредством активации ФТС, с учетом его вещественного и гранулометрического состава, установления физико-химических закономерностей получения фторангидритовых вяжущих с химическими и минеральными добавками на нано-, микро-, и мезоуровнях, а также принципов управления составом, структурой и свойствами композиционных строительных материалов.

Установлена эффективность энергетических воздействий на нейтрализованное, кислое и отвальное фторангидритовое сырье, путем механического диспергирования (по типу удар и истирание до удельной поверхности $450 \text{ м}^2/\text{кг}$) и тепловой обработки при температуре $200\text{--}900^\circ\text{C}$, совместно с химическими и минеральными добавками, что приводит к изменению дисперсного и фазового состава фторангидритового сырья.

Установлены закономерности процессов структурообразования фторангидритовых вяжущих систем за счет регулирования твердой, жидкой и газообразных фаз (K_t , $K_{ж}$, K_g) в различные сроки твердения, что позволяет эффективно управлять свойствами твердеющей системы. Развитие процессов гидратации и твердения сопровождается уменьшением свободного порового пространства (N) и уплотнением структуры (n) вяжущего, максимальная прочность которого без добавок может быть получена при степени его гидратации в возрасте 28 суток ($\alpha_{тг}$) – 29 %, при заполнении порового пространства (N) – 30 %. С использованием химических добавок степень гидратации возрастает до 60 %, а степень заполнения порового пространства составляет 64 %.

По результатам тепловыделения установлено, что раннее структурообразование фторангидритового вяжущего осуществляется по типу гидратации цемента и проявляется в периодической коллоидации гидратирующихся веществ в составе сырья, в основном растворимого ангидрита, и последующей кристаллизации двухводного гипса и двойных солей. Химические добавки сульфатных солей и гипсового вяжущего ускоряют протекание процессов гидратации фторангидритового вяжущего на 2–3 часа, в зависимости от вида и количества вводимых активаторов твердения.

Впервые установлено влияние сульфатных, сульфитных и сульфидных добавок на свойства фторангидритовых композиций, заключающееся в том, что ионы добавок вступают во взаимодействие с ионами фторангидритового сырья с образованием промежуточных соединений в виде двойной соли – глауберита, сульфита кальция и сульфида кальция и инициируют образование центров адсорбции и кристаллизации вяжущего, что обеспечивает повышение его прочности на 80–100 %. Эффективность действия добавок активаторов процесса растворения и гидратации фторангидритового сырья убывает с уменьшением поляризующей силы катиона химической добавки.

Установлено, что процесс структурообразования композиционных строительных материалов с использованием фторангидритового сырья, на зернах которого адсорбирована остаточная кислота, протекает по механизму

кислотно-основного взаимодействия, что позволило разработать научно-обоснованные технологические приемы формирования поризованных и полимерминеральных строительных композиций.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии научных представлений формирования структуры фторангидритового камня и композиционных строительных материалов с использованием активированного фторангидритового сырья. Разработанные теоретические положения использованы в процессах управления производством эффективных композиционных строительных материалов, что расширяет сырьевую базу для производства строительных материалов и позволяет решать экологические проблемы.

Практическая значимость работы:

- разработана классификация фторангидритового сырья различных химических предприятий, с целью обоснования выбора и комплексной переработки промышленных отходов, расширения сырьевой базы строительной индустрии;

- разработаны эффективные способы энергетических воздействий на ФТС при производстве вяжущих и композиционных строительных материалов. Впервые, предложен способ приготовления вяжущих, в соответствии с которым, увлажненное до 15–17 % ФТС перемешивается с сухим гипсовым вяжущим, состоящим, в основном из β - полугидрата сульфата кальция (β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), в быстроходном смесителе при скорости 3000 об/мин в течение 1 мин. Образующиеся частицы двуводного гипса дополнительно диспергируются при перемешивании, адсорбируются на зернах ФТС, что способствует повышению когезионной прочности между частицами ФТС и повышению прочности образцов вяжущего на 35–40 %;

- разработаны и установлены строительно-технические характеристики трех видов фторангидритовых вяжущих с различными способами подготовки: фторангидритовое вяжущее с повышенной прочностью, ФВ ($R_{сж}/R_{изг} - 8,0-15,0/3,5-5,0$; $K_{разм} - 0,5-0,6$), фторангидритогипсовое вяжущее с регулируемыми сроками схватывания, ФГ ($R_{сж}/R_{изг} - 6,0-12,0/2,0-3,8$; $K_{разм} - 0,4-0,5$); фторангидритовое композиционное вяжущее с повышенной водостойкостью, ФКВ ($R_{сж}/R_{изг} - 12,0-19,0/3,5-5,5$, $K_{разм} - 0,80-0,85$);

- предложены способы модифицирования ФТС при изготовлении строительных материалов, исключая стадию получения вяжущего, что позволяет повысить эффективность технологических процессов и успешно решать экологические вопросы;

- разработаны способы управления качеством, технологическими процессами производства сухих строительных смесей и стеновых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе фторангидритового вяжущего (патент РФ на полезную модель № 74385, патент РФ на изобретение № 2409529, патент РФ № 2017110628). Разработанные технологии

рекомендованы для производства стеновых блоков и монолитного малоэтажного строительства;

- разработана технология поверхностной обработки изделий модифицированной полимерсиликатной композицией (патент РФ № 2524713), позволяющая повысить водостойкость композиционных строительных материалов на основе фторангидритовых вяжущих;

- разработаны составы стеновых материалов и сухих строительных смесей на основе фторангидритовых вяжущих с требуемыми строительно-техническими характеристиками, нормативная и технологическая документация для реализации теоретических и экспериментальных исследований в промышленное производство и учебный процесс. Получены стеновые материалы со средней плотностью – 510–1900 кг/м³, прочностью на сжатие – 2,9–15 МПа, теплопроводностью – 0,13–0,44 Вт/м·°С и сухие строительные смеси с прочностью на сжатие раствора из сухой смеси – 2–12 МПа, коэффициентом паропроницаемости – 0,07–0,1 мг/м·ч·Па, адгезионной прочностью – 0,3–0,65 МПа.

Методы и методология исследования базируются на основных положениях строительного материаловедения в области разработки композиционных материалов с учетом современных тенденций использования вторичного сырья, анализа литературных данных, математического планирования экспериментов, разработке оригинальных методик исследования, прогнозирования свойств фторангидритовых вяжущих и материалов на их основе. Применительно к фторангидритовым материалам адаптированы способы воздействия на дисперсные системы, базирующиеся на использовании уравнения Гиббса. Анализ энергетических составляющих позволяет осуществить выбор возможных воздействий на фторангидритовое вяжущее при управлении физико-химическими процессами. Для управления процессом структурообразования кислого ФТС использовалась программа Wolfram Mathematica, позволяющая контролировать процессы нейтрализации, гидратации и структурообразования вяжущих и композиционных материалов, что дает возможность прогнозировать свойства вяжущих и разрабатывать строительные материалы с заданными характеристиками в зависимости от исходного состава фторангидритового сырья.

Положения, выносимые на защиту:

- методологические принципы проектирования композиционных вяжущих, стеновых и отделочных материалов с требуемыми свойствами, регулированием процессов структуро- и фазообразования с учетом способов активации фторангидритового сырья различного фазового и гранулометрического состава, свойств минеральных наполнителей и химических добавок;

- зависимость процессов структурообразования фторангидритовых вяжущих от начальных и конечных значений объемных фазовых характеристик вяжущих, позволяющая оценить качественный и количественный состав дисперсной фазы за счет регулирования содержания твердой, жидкой и газообразной фаз в различные сроки твердения вяжущего;

- механизм начального структурообразования фторангидритовых вяжущих сопровождается, по результатам кинетики тепловыделения, чередующимися экзо – и эндотермическими эффектами в течение всего периода гидратации вяжущих и проявляется в периодической коллоидации и последующей кристаллизации двуводного гипса;

- зависимость процесса структурообразования от поляризующей силы катиона натрия и степени окисления аниона серы, что инициирует образование центров адсорбции и кристаллизации вяжущего;

- экспериментально установленные зависимости влияния рецептурных и технологических факторов на структурообразование и технологические режимы производства фторангидритовых вяжущих, стеновых материалов и сухих строительных смесей различного назначения из активированного фторангидритового сырья.

Степень достоверности научных выводов подтверждается применением при проведении исследований аттестованного испытательного оборудования, поверенных средств измерения, статистических методов обработки экспериментальных данных, использованием современного оборудования для проведения физико-химических исследований, а также комплексным решением поставленных задач с использованием системного подхода управления процессами при проведении исследований, апробацией основных положений исследований на конференциях различного уровня, проверкой полученных результатов, практических рекомендаций в производственных условиях. Полученные автором результаты не противоречат достижениям в этой области других авторов.

Апробация результатов работы: основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 18 международных конференциях (11 международных научно-технических конференциях, 4 международных научно-практических конференциях, международной конференции *Weimar Gypsum Conference* 2000–2014 г. (*Bundesrepublik Deutschland*), инновационном форуме, двух международных выставках в г. Кунышань, г. Гаосюн, КНР).

Проведены опытно-промышленные испытания результатов исследований сухих строительных смесей и внедрены на предприятиях: ООО «Профикс» (г. Томск), ООО «Сухие смеси ТДСК (г. Томск), ООО «СЗ “Карьероуправление”», ООО «Пенобетонсервис», ООО «Регион-СК» и строительных площадках ООО «ГенСтройПроект». Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований диссертационной работы используются в образовательном процессе при проведении учебных занятий со студентами направления 08.03.01 «Строительство».

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликовано в 88 научных публикациях, в том числе 21 – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, 4 работы включены в научную базу, индексируемую SCOPUS, 19 публикаций входят в «Белый список». Результаты исследований отражены в 1 учеб-

ном пособия и в 1 учебнике. Техническая новизна разработанных решений защищена 3 патентами на полезную модель и 3 патентами РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 303 страницах машинописного текста, включающего 80 таблиц, 76 рисунков и фотографий, списка литературы из 272 наименований, 15 приложений. Диссертационная работа выполнена на кафедре строительных материалов и технологий ФГБОУ ВО «Томского государственного архитектурно-строительного университета».

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации.

В первой главе приводится аналитический обзор работ по современным тенденциям развития мировой и отечественной промышленности гипсовых вяжущих и материалов на основе природного и вторичного гипсового сырья. На основе работ ученых отечественных и зарубежных научных школ показаны способы решения проблем, связанных с разработкой композиционных вяжущих и строительных материалов различного функционального назначения, выявлены причины, ограничивающие производство вяжущих и композиционных строительных материалов с использованием ФТС. В связи с отсутствием гипсового и ангидритового сырья в Западно-Сибирском регионе возрастает стоимость стеновых и отделочных материалов на транспортные расходы, поэтому в качестве альтернативного сырья предложено использовать – ФТС, побочный продукт химических предприятий городов Ачинск, Северск, Полевской, Пермь, Томск, Кирово-Чепецк. При использовании ФТС в производстве строительных материалов решаются задачи по ресурсосбережению и переработке промышленных отходов для производства строительных материалов, улучшению экологической обстановки в регионах.

Показано, что в настоящее время отсутствуют единые научно-методологические подходы в подготовке ФТС и технологии производства из него эффективных строительных материалов. Предполагается, что структурообразование фторангидритовых вяжущих происходит аналогично механизму твердения ангидрита. В развитие работ ученых и накопленного опыта определены основные направления и способы решения проблем, связанных с созданием эффективных композиционных вяжущих и строительных материалов, предложена концепция управления процессами структурообразования вяжущих и материалов на основе активированного ФТС в зависимости от вида и способа его получения. Сформулированы методологические принципы и научная концепция диссертации, проанализированы процессы формирования

структуры, способы управления данными процессами. Процессы регулирования структурообразования фторангидритовых вяжущих и свойств композиционных строительных материалов с использованием наполнителей и заполнителей обоснованными способами энергетических воздействий приняты в качестве основных способов управления.

Во второй главе представлены теоретические основы исследования вяжущих и композиционных строительных материалов, с учетом влияния характеристик ФТС на процессы структурообразования, представлена характеристика сырьевых материалов, методология исследований, основные способы управления процессом структурообразования фторангидритовых композиций методом объемных фазовых характеристик, вопросы влияния основных энергетических воздействий на процессы структурообразования вяжущих. Исследования по разработке стеновых и отделочных материалов на основе фторангидритовых вяжущих и технологий производства стеновых материалов на основе ФТС осуществляется с использованием системного подхода последовательно на всех этапах жизненного цикла изготавливаемой продукции: анализ состава, свойств, структуры и способов переработки ФТС, изготовление вяжущего, состав композиционной смеси, формирование и структурообразование изделий, эксплуатация. Научно обоснованный выбор способа переработки и рационального использования ФТС, модифицированного в условиях предприятия АО «ГалоПолимер Пермь», базируется на знаниях химического состава, способа нейтрализации, условий образования и изменений свойств ФТС при хранении в отвалах, умении прогнозировать изменение свойств в ходе переработки для получения стеновых материалов с требуемыми свойствами. Для проведения сравнительного анализа и выбора ФТС при получении строительных материалов исследовано сырье (рис. 1–4), нейтрализованное оксидом кальция АО «ГалоПолимер Пермь», кислое ФТС АО СХК (г. Томск), отвальное ФТС АО «Русал Ачинск» (г. Ачинск), нейтрализованное цементной пылью с длительным временем хранения в отвале. По результатам рентгенофазовых исследований ФТС до стадии гидратации представлено, в основном, дифракционными максимумами с d , 10^{-10} , м (3,79; 2,51; 2,39; 2,0; 1,89; 1,79), соответствующими нерастворимому ангидриту (рисунок 1, а), после стадии гидратации отмечены незначительные по величине дифракционными максимумы, с d , 10^{-10} , м (8,10; 4,6; 3,27), соответствующие двуводному гипсу (рис. 1, б). В образцах с использованием гидратированного сырья увеличиваются дифракционные максимумы с d , 10^{-10} , м (8,10; 4,6; 3,27), соответствующие двуводному гипсу. Количество дифракционных максимумов, соответствующих ангидриту уменьшается, а также снижается их интенсивность. По результатам дериватографического анализа установлено, что основные эндозффекты ФТС АО «ГалоПолимер Пермь» соответствуют удалению кристаллизационной гидратной воды при температуре 140–180°C, перекристаллизации кристаллической решетки с образованием нерастворимого ангидрита при температуре 450–520 °С, преобразованием арагонита в кальцит при температуре 447 °С, разложением кальцита на оксид кальция и углекислый газ при температуре 860–

1100 С и преобразованием растворимого ангидрита в нерастворимый. Экзоэффект при температуре 200–320°C объясняется перестройкой кристаллической решетки с образованием нерастворимого ангидрита.

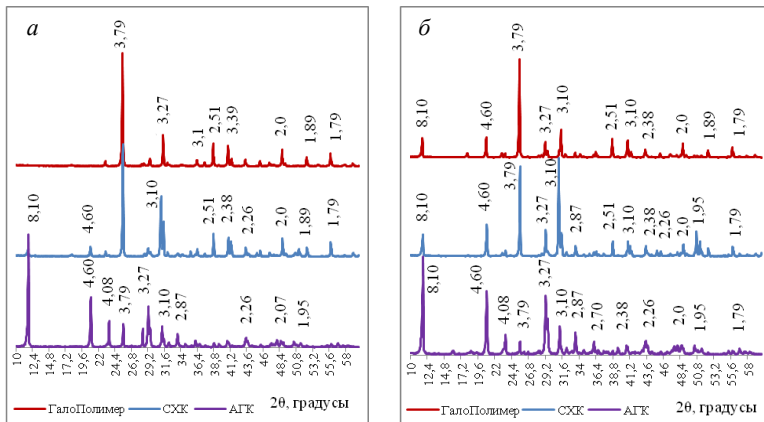


Рисунок 1 – Рентгенограммы фторангидритового сыра.

Эндоэффекты при температуре 700–780 °С соответствуют ступенчатой диссоциации низкоосновных гидросиликатов, которые в последствии кристаллизуются, о чем свидетельствует и потеря массы при 200°C и 600–800 С. Отвальное ФТС представлено, в основном, двухводным гипсом. Согласно проведенным физико-химическим исследованиям, ФТС состоит в основном, из безводного сульфата кальция CaSO_4 (85,5–95%), остальное представлено фтористым кальцием CaF_2 и оксидом кальция. Кислое ФТС АО «СХК» дополнительно содержит на зернах 3–15 % адсорбированной остаточной серной кислоты. Химический состав ФТС подтверждается представленными термограммами (рис. 2,3).

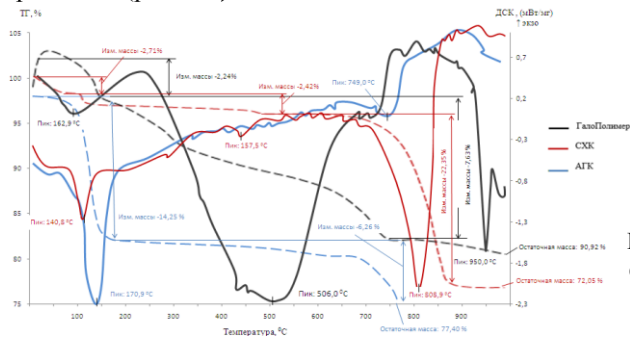


Рисунок 2 – Термограммы фторангидритового сыра до стадии гидратации.

Для установления механизма процессов структурообразования фторангидритового вяжущего использован инструментальный метод с применением дифференциального микрокалориметра (ДМК).

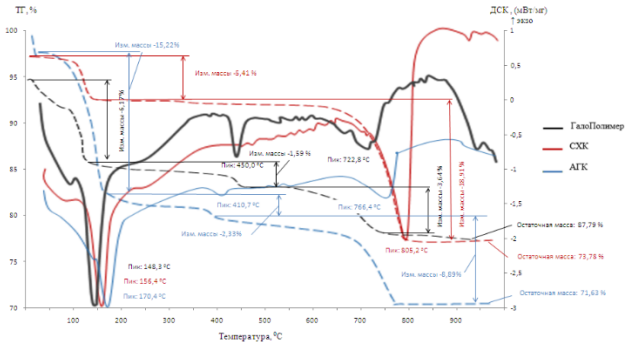


Рисунок 3 – Термограммы гидратированного фторангидритового сырья.

При проведении исследований композиционных строительных материалов в качестве вяжущих использовались карбамидо-формальдегидная смола, КФМТ-15 (ТР ЕАЭС 041/2017), гипсовое вяжущее, марки Г-5АП (ГОСТ 125–2018), разработанные фторангидритовые вяжущие, древесный наполнитель – отходы лесопиления Томской области, с влажностью 2 %, фракций 2,5–5 мм и 5–10 мм, керамзитовый гравий фракций 2,5–5 мм, наполнители в виде отвального ФТС, кирпичной пыли, кислой золы ГРЭС и основной золы (ВСК) Барнаульской ТЭЦ.

С целью производства вяжущих и строительных материалов разработана методология тестирования и диагностики ФТС (рис. 4), позволяющая систематизировать научные данные о его составе, свойствах с целью эффективного использования в производстве композиционных материалов. Сформулированные методологические принципы позволяют осуществлять выбор способов управления процессами структурообразования вяжущих в производстве строительных материалов.

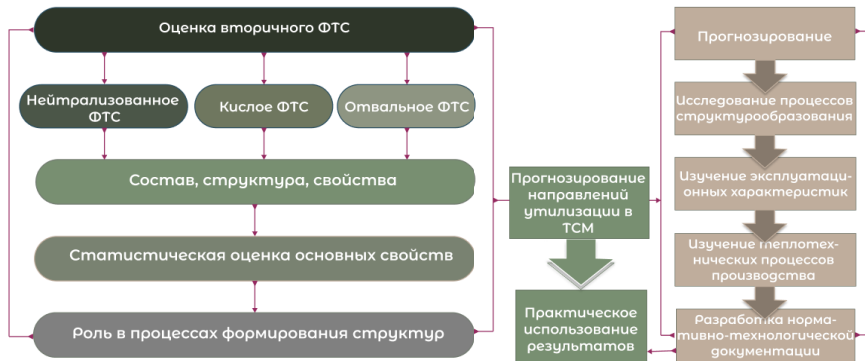


Рисунок 4 – Методология тестирования и диагностики фторангидритового сырья для научного обоснования технологических процессов.

По данным химического состава ФТС разработаны способы его утилизации, позволяющие максимально вовлекать сырье в технологический процесс.

Выбор основных способов энергетических воздействий на вторичное сырье зависит от способа его получения и хранения, существующих проблем ФТС (рис. 5). С учетом научно обоснованных приемов воздействий разработана и применена в исследованиях модель управления процессами производства материалов из ФТС, в которой установлена связь исходного состава сырья со свойствами получаемых строительных материалов (рис. 6).



Рисунок 5 – Способы активации фторангидритового сырья.

ФТС представляет собой продукт химической реакции, который практически не обладает вяжущими свойствами и для интенсификации процессов гидратации и твердения фторангидритовых композиций необходимо ускорить процесс формирования первичных (нанодисперсных) продуктов гидратации путем внешних воздействий. Для анализа и выбора способов воздействий на фторангидритовые вяжущие использовано уравнение Гиббса, объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, позволяющее на ранних стадиях устанавливать изменения энергетических параметров в системе. По результатам анализа энергетических составляющих энтальпийного и энтропийного факторов становится очевидным выбор возможных воздействий на исходное сырье при управлении сложными физико-химическими процессами, протекающими при гидратации и твердении. Исходя из объединенного уравнения термодинамики: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \phi\Delta q - T\Delta S$, при внешнем воздействии на систему ФТС - вода, в ней возможно протекание процессов, которые приведут к изменению объема системы (ΔV) при механическом воздействии ($P\Delta V$), диспергировании (Δs), при физико-химическом воздействии ($\sigma\Delta s$); изменении количества вещества (Δn), при химическом ($\mu\Delta n$), электрическом (Δq), электрофизическом воздействиях и энергетических изменениях во фторангидритовой композиции, полученной в результате прессования образцов вяжущего ($P\Delta V$), измельчении в различных помольных устройствах.

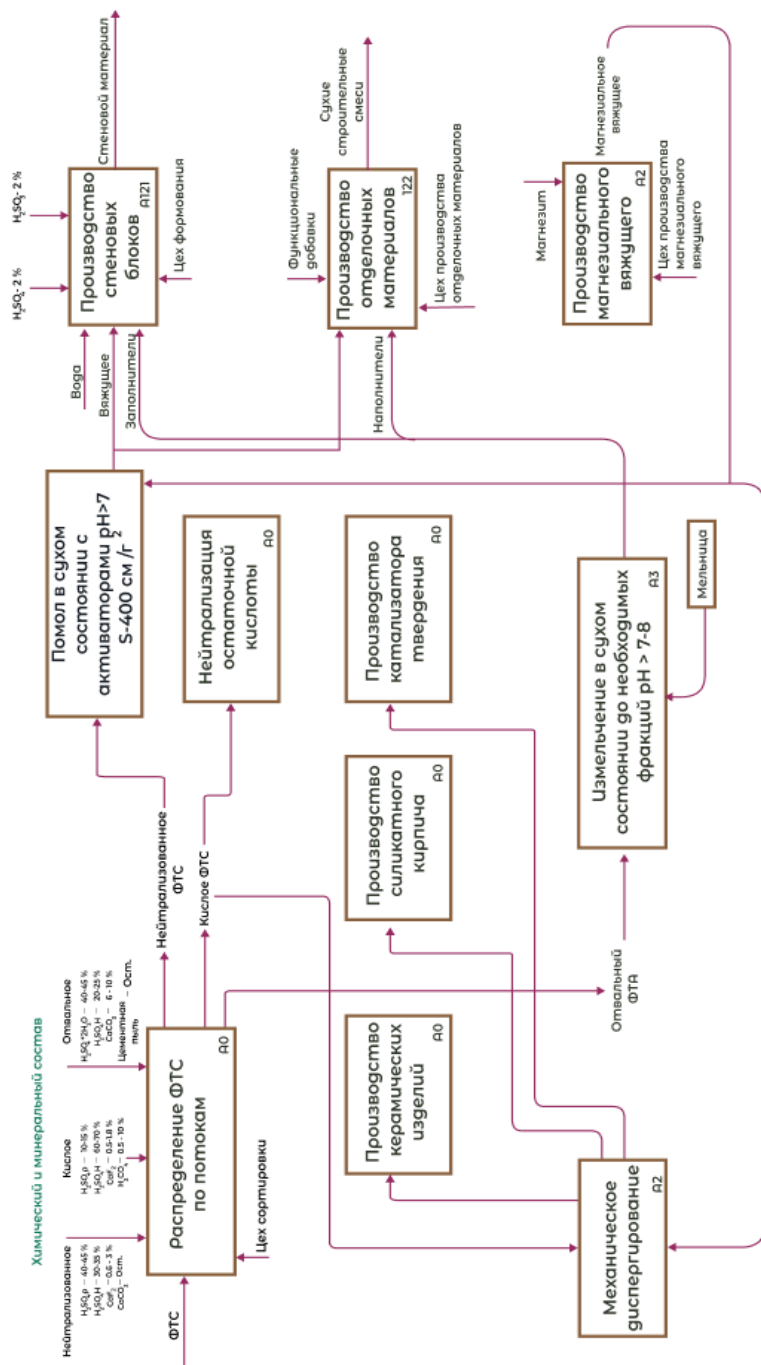


Рисунок 6 – Управление процессами производства материалов из фторангидридного сырья

В качестве основного - использован способ активации, основанный на совместном диспергировании нейтрализованного ФТС с химическими и минеральными добавками ($\sigma\Delta s$). В исследованиях по механическому диспергированию ФТС использовались различные установки, в которых измельчение осуществлялось истиранием (шаровая мельница) с частичным динамическим воздействием (многокамерная мельница), давление с истиранием (валковая мельница с регулируемым усилием давления). Удельная поверхность 450 м²/кг получена при измельчении ФТС в вертикальной многокамерной мельнице (патент РФ на полезную модель № 86119).

Прогнозирование процессов структурообразования ФТС осуществлялось с использованием методики объемных фазовых характеристик, применяемой ранее для исследования процессов структурообразования цементных систем. В системе «фторангидритовое вяжущее – вода» такая методика использована впервые. Основным преимуществом использования метода 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, согласно которому, независимо от разновидности системы и вида энергетического или технологического воздействия на нее, в любой момент времени, сумма объемных концентраций твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная:

$$K_{T_1} + K_{Ж_1} + K_{Г_1} = K_{T_2} + K_{Ж_2} + K_{Г_2} = K_{T_n} + K_{Ж_n} + K_{Г_n} = 1,$$

где K_T , $K_{Ж}$, 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 вяжущего находятся в тесной взаимосвязи, в основе которой лежат значения K_{T_1} и K_{T_2} (табл.1).

Процессы гидратации и твердения фторангидритового вяжущего, сопровождающиеся изменением фазового состава, развиваются в течение длительного времени. Поэтому параметры, отображающие процесс перестройки структуры, целесообразно использовать для описания кинетики происходящих процессов. С использованием начальных, промежуточных и конечных значений фазовых характеристик системы построена траектория достижения максимальной плотности и прочности вяжущего. Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет представить все изменения в системе графически, в тройной системе координат $K_T - K_{Ж} - K_G$. 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 гидра-

тации по твердой и жидкой фазам, степени заполнения порового пространства продуктами гидратации, степени перестройки структуры и интенсивности протекания процессов гидратации.

Таблица 1 – Основные параметры расчета объемных фазовых характеристик

№	Основные параметры	Формула для расчета
1	Содержание твердой фазы	$K_{T_1} = \rho_m / \rho_w$
2	Содержание жидкой фазы	$K_{ж} = \frac{W_a \cdot K_T}{\rho_{н.ж}}$
3	Содержание газообразной фазы	$K_{Г_1} = 1 - (K_{T_2} + K_{ж_1})$
4	Интенсивность перестройки структуры	$n = \frac{K_{T_2}}{1 - K_{T_2}} / \frac{K_{T_1}}{1 - K_{T_1}}$
5	Степень перестройки структуры	$\alpha_n = \frac{n-1}{n}$, отн. ед., или $\frac{1}{1 - \alpha_n}$
6	Степень гидратации по твердой фазе	$\alpha_{ГТ} = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{K_{T_1}}$, отн. ед.
7	Степень гидратации по жидкой фазе	$\alpha_{ГЖ} = \frac{K_{ж_1} - K_{ж_2}}{K_{ж_1}}$, отн. ед.
5	Степень заполнения исходного порового пространства продуктами гидратации	$N = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{1 - K_{T_1}}$, отн. ед. или $\text{см}^3/\text{см}^3$

Степень гидратации ФТАВ при отсутствии 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 ($\alpha_{ГТ}$).

В третьей главе представлены результаты исследований энергетических воздействий на систему ФТС - вода с различным фазовым и гранулометрическим составом (табл.2), обоснованы и реализованы способы энергетических воздействий для получения вяжущего на основе нейтрализованного в условиях предприятия ФТС. В качестве основных способов энергетических воздействий приняты механическое диспергирование до $S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$, использование химических добавок, активаторов гидратации и твердения. Распределение частиц ФТАВ по диаметру, определяемое по лазерному анализатору частиц Ласка – Т (рис. 7) изменяется в диапазоне 0,1–100 мкм, при этом 50 % частиц имеют диаметр частиц 0,1–5 мкм.

Таблица 2 – Результаты реализации энергетических воздействий на систему: фторангидридовое сырье -вода

Факторы системы	Вид работы, совершаемой системой	Работа совершаемая системой	Способ воздействия	Рекомендуемые параметры	$R_{сж}$, МПа
Система: нейтрализованный в условиях предприятия ФТС – вода					
1	–	–	–	$B/T - 0,46$	2,4
2	$\sigma \Delta s$	Работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при осуществлении этого изменения	Дополнительное механическое диспергирование ФТС	$B/T - 0,46$ $S_{уд} - 450 \text{ м}^2/\text{кг}$	5,7
3	$\sigma \Delta s + \mu \Delta n;$ $\mu \Delta n + \phi \Delta q$	Работа, совершаемая системой или энергия, выделяемая или поглощаемая при образовании новых химических соединений и взаимопревращений количеств вещества в системе, а также изменений ее фазового состава	Использование химических добавок, активаторов гидратации твердения, реакционное связывание части гидратированных продуктов минеральными добавками	$B/T - 0,46$ $S_{уд} - 450 \text{ м}^2/\text{кг}$	8,0–15,0
4	$\phi \Delta q$	Работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала и количества электричества в процессе изменения ионного состава при диспергировании и образовании новой поверхности	Электрофизическое, электрохимическое, электромагнитные воздействия	$B/T - 0,46$ $S_{уд} - 450 \text{ м}^2/\text{кг}$	8,0–15,0

Окончание таблицы 2

Факторы системы	Вид работы, совершаемой системой	Работа совершаемая системой	Способ воздействия	Рекомендуемые параметры	$R_{\text{скж}}$, МПа
Система: кислый ФТС – вода					
5	$T\Delta S + \sigma\Delta s + \mu\Delta n$	Работа, совершаемая системой при нагревании, работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности	Тепловое воздействие на систему с использованием химических и минеральных добавок	700–900 °C	10,0–12,0
6	$\sigma\Delta s$	Работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при осуществлении этого изменения	Дополнительное механическое диспергирование ФТС	$B/T - 0,46$ $S_{\text{уд}} - 450 \text{ м}^2/\text{кг}$	–
Система: отвальный ФТС – вода					
	$P\Delta V + \sigma\Delta s$	Работа, совершаемая системой при изменении объема, или энергия, необходимая для осуществления этого изменения	Уплотнение смеси	$B/T - 0,5-0,15$ $P - 15-25 \text{ МПа}$	15
	$\sigma\Delta s$	Работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности или энергия, необходимая для производства этого изменения	Дополнительное механическое диспергирование	$S_{\text{уд}} = 200-250 \text{ м}^2/\text{кг}$	–
	$\sigma\Delta s + \mu\Delta n$	Энергия, выделяемая системой при образовании новых химических соединений	Повышение неравновесного состояния составляющих компонентов	$S_{\text{уд}} - 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $T - 150-200 \text{ °C}$	10–12

Максимальная степень гидратации вяжущего без добавок $\alpha_{ГТ} = 0,29$, при $N = 0,30$ означает, что пока свободное поровое пространство системы не будет заполнено на 30 % продуктами гидратации, структурных изменений, приводящих к формированию высокой прочности не будет, из-за ограниченной величины исходного свободного порового пространства $(1 - K_{Т1})$, в котором образовавшиеся продукты гидратации при перекристаллизации твердеют и образуют достаточно прочную структуру. Развитие процессов гидратации в системе сопровождается уменьшением свободного порового пространства $(\Pi = 1 - K_{Т1})$ и уплотнением системы (n более 1), причем структурные характеристики конечного состояния предопределяются не только их значением в начальном состоянии, но и минералогическим составом, дисперсностью, временем и условиями твердения.

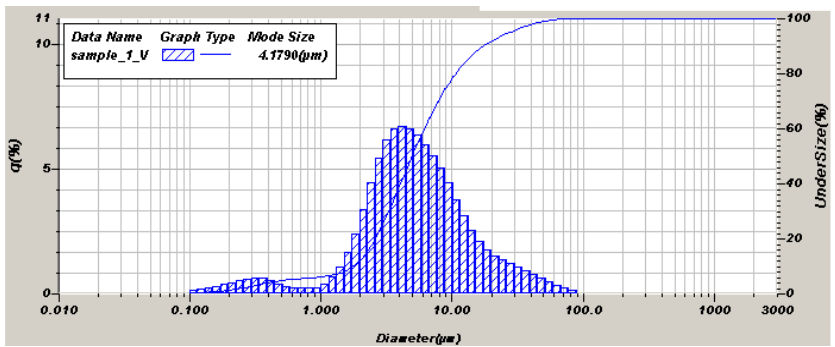


Рисунок 7 – Распределение частиц фторангидритового вяжущего по диаметру.

Расчеты проведены при следующих характеристиках вяжущего: $V/T = 0,36-0,45$, $S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$. При этих условиях зависимость $R_{сж} = f(K_T)$ является линейной и имеет вид: $R_{сж} = 2,45-3,3K_T$.

По результатам расчетных данных (табл.3), изменение фазового состава твердеющего фторангидритового вяжущего представлено графически в виде фазовой диаграммы в тройной системе координат (концентрационный треугольник). Построение фазовой диаграммы заключается в построении треугольника с координатной сеткой, нанесением точек начального и последующих фазовых составов и построение непосредственно самой фазовой диаграммы процессов гидратации вяжущего (рис. 8). При механическом диспергировании измельчение проводилось совместно с химическими добавками солей натрия (сульфата, сульфита, сульфида натрия).

Выбор сульфатных добавок обоснован их влиянием на процессы растворения сульфатов кальция растворимого ангидрита и кристаллических затравок, увеличивающих количество центров кристаллизации при выделении

новых фаз из пересыщенных растворов и, как следствие, повышение прочностных характеристик вяжущего.

Таблица 3 – Изменение фазового состава образцов и основных характеристик их структуры

Время твердения, сут	К _{Т1}	К _{Ж1}	К _{Г1}	<i>n</i>	α_n	$\alpha_{ГТ}$	$\alpha_{ГЖ}$	<i>N</i>	К _{Т2}	К _{Ж2}	К _{Г2}
Структурные фазовые характеристики образцов без добавок											
3	0,39	0,53	0,03	1,20	0,19	0,13	0,04	0,08	0,44	0,56	0,05
28		0,45	0,05	1,58	0,35	0,29	0,19	0,30	0,50	0,52	0,09
Структурные фазовые характеристики образцов с добавкой сульфата натрия											
3	0,40	0,3	0,08	2,46	0,59	0,55	0,47	0,37	0,62	0,56	0,04
28		0,27	0,09	2,68	0,63	0,6	0,48	0,64	0,64	0,53	0,07
Структурные характеристики образцов с добавкой сульфита натрия											
3	0,41	0,25	0,09	2,86	0,65	0,56	0,58	0,43	0,67	0,60	0,01
28		0,28	0,08	2,58	0,61	0,62	0,48	0,64	0,64	0,53	0,06
Структурные характеристики образцов с добавками сульфата и сульфита натрия											
3	0,40	0,30	0,08	2,45	0,59	0,55	0,47	0,37	0,62	0,56	0,04
28		0,27	0,09	2,68	0,63	0,60	0,48	0,60	0,64	0,53	0,06

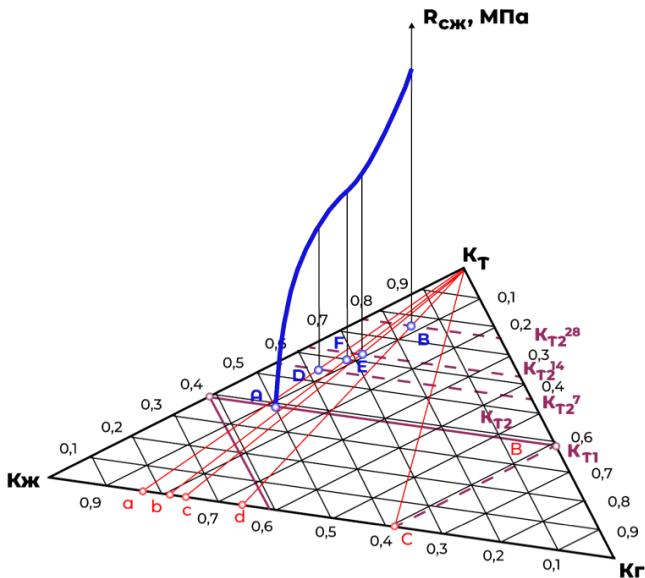


Рисунок 8 – Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения

Установлено, что наибольшая прочность в возрасте 7 суток (8,0 МПа) у стандартных образцов вяжущего с добавкой 2 % сульфита натрия (рис. 9). К 28-суточному возрасту твердения прочность вяжущего с добавкой 2 %

сульфата натрия составляет 11,2 МПа, что почти в 2 раза превышает значение прочности вяжущего без добавок. Совместное введение добавок в равных долях приводит к повышению прочности как в ранние (7 суток), так и в поздние (28 суток) сроки. При введении добавок в количестве 3 % от массы вяжущего, прочностные характеристики несколько снижаются, однако общий вид результатов при этом не меняется. При введении в качестве добавок сульфида натрия в количестве 3 % от массы вяжущего прочность на сжатие в возрасте 28 суток повышается до 15,5 МПа (рис. 11).

Исходя из характера скола, образцы без добавок (рис. 12) состоят из рыхлых кристаллов затвердевшего фторангидритового вяжущего с наличием крупных пор, с диаметром более 50 нм, кристаллы двуводного гипса практически отсутствуют. В образцах с добавкой сульфита натрия формируется неупорядоченная структура призматических и таблитчатых кристаллов двуводного гипса, между которыми расположены кристаллы нерастворимого ангидрита и двуводного гипса, с прорастанием в порах кристаллических крупных новообразований двойных солей, что свидетельствует о протекании быстрого процесса обмена в системе «вяжущее – вода». Распределение и размер пор зависят от вида и количества модифицирующих химических добавок.

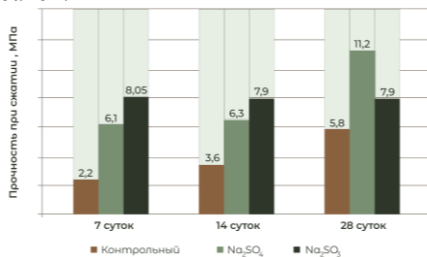


Рисунок 9 – Кинетика набора прочности вяжущего с добавками Na_2SO_4 и Na_2SO_3 в количестве 2 %.

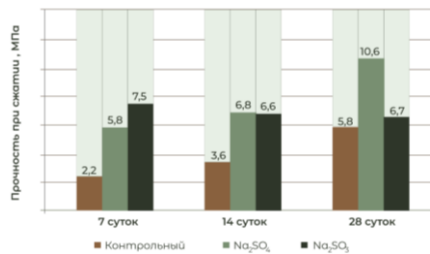


Рисунок 10 - Кинетика набора прочности вяжущего с добавками Na_2SO_4 и Na_2SO_3 в количестве 3 %.

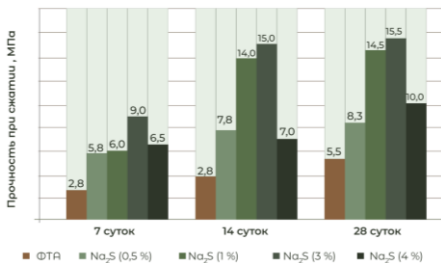
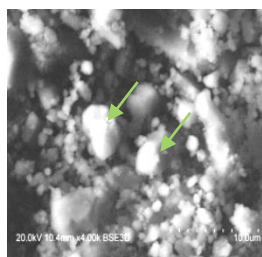


Рисунок 11 – Влияние добавки Na_2S на прочностные характеристики вяжущего.



Без добавок

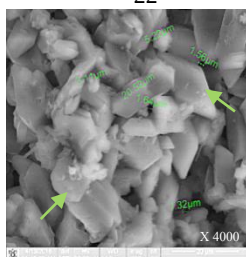
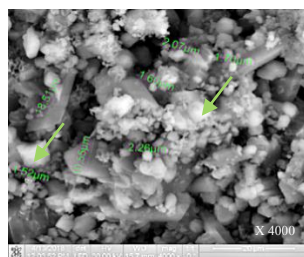
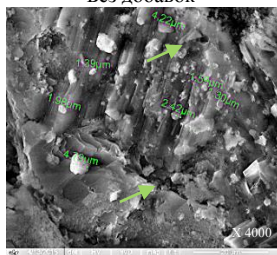
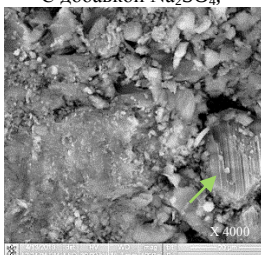
С добавкой Na_2SO_4 ,С добавкой Na_2SO_3 ,С добавками $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ С добавкой Na_2S

Рисунок 12 – Микро-
структура фторангидри-
тового камня с добавками
активаторов твердения.

Различия в структурно-механических свойствах фторангидритового вяжущего объясняется различием в механизме воздействия добавок на процессы структурообразования. Сульфит натрия – соль, которая подвергается ступенчатому гидролизу, на конечной стадии такого процесса может образовываться сернистая кислота и NaOH . Гидросульфит натрия обладает высокой реакционной способностью по отношению к исходным вяжущим, стимулируя процессы обмена в системе «фторангидритовое вяжущее-вода». При введении Na_2SO_4 в системе накапливаются сульфат ионы SO_4^{2-} , а химические реакции, лежащие в основе структурообразования фторангидритовой композиции замедляются.

Однако, в длительные сроки твердения в системе с добавкой Na_2SO_4 формируются более совершенные кристаллы новообразований, которые способны формировать пространственную структуру с повышенными прочностными характеристиками. С увеличением индукционного периода гидратации и структурообразования, формируются более совершенные кристаллы в композициях, выше однородность, плотность и прочность структур твердения. При необходимости раннего набора прочности (до 7 суток) предпочтительнее использовать добавку Na_2SO_3 . Совместное воздействие сульфатных и сульфитных добавок, образует буферную смесь, в системе будет поддерживаться строго определенный диапазон pH, составляющий 8,2, что определяет устойчивость фаз, формирующих структурообразование. Введение добавки Na_2S приводит к образованию нерастворимого сульфида кальция, который служит ядром при формировании плотных структур и способствует коагуляции пор, упрочняя структуру фторангидритового камня.

По расчетным структурным фазовым характеристикам вяжущего с добавками, процессы структурообразования ФТАВ сопровождаются уплотнением структуры, причем, максимальное уплотнение отмечено в образцах с добавками сульфата и сульфита натрия в возрасте 28 суток ($n = 2,68$), а степень гидратации ($\alpha_{гт}$) образцов с добавками составляет 0,55–0,6, что существенно превышает значение $\alpha_{гт}$ образцов без добавок, составляющую 0,29. Полученные расчетные данные совпадают с результатами, полученными рентгенофазовым методом исследований и использованы при получении ФТАВ, с регулируемыми значениями по величине прочности.

Установленные закономерности процессов тепловыделения в исследуемых системах представлены на рис. 13–15.

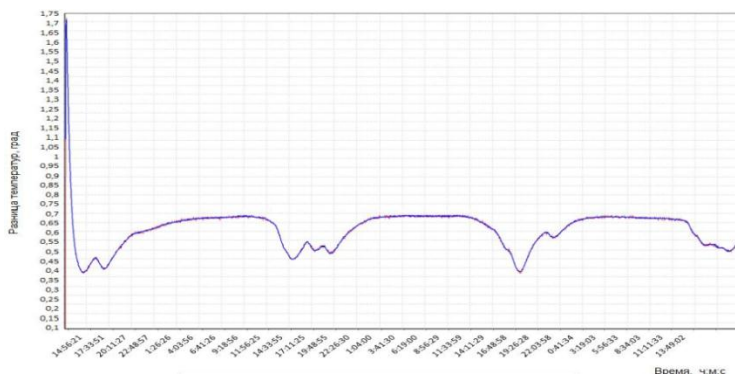


Рисунок 13 – Дифференциально - кинетическая кривая тепловыделения композиции: фторангидритовое вяжущее-вода.

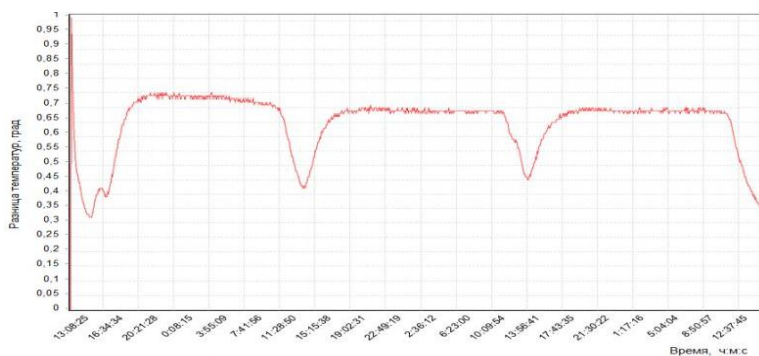


Рисунок 14 – Дифференциально - кинетическая кривая тепловыделения композиции: фторангидритовое вяжущее – гипсовое вяжущее-вода.

Признаком проявления вяжущих свойств ФТАВ является образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующего их объединения за счет срастания. Кинетика тепловыделения имеет периодический характер. Механизм гидратации ФТАВ по данным кинетики

тепловыделения проявляется в периодической топохимической коллоидации гидратирующихся веществ и последующей кристаллизации образовавшихся продуктов гидратации. Длительность и интенсивность процессов зависит от вида и количества вводимых добавок активаторов

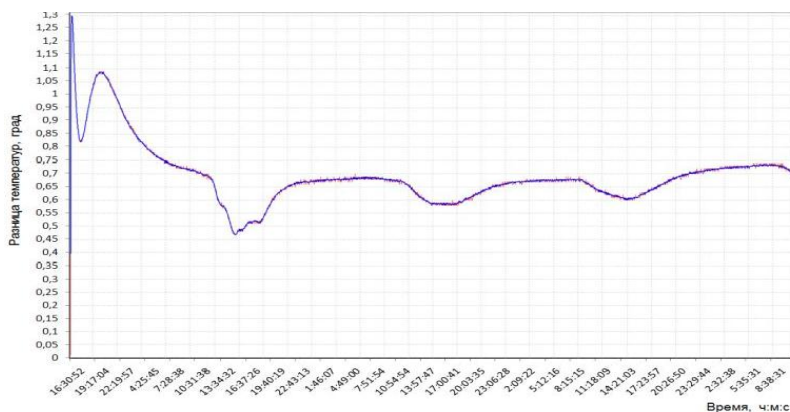


Рисунок 15 – Дифференциально - кинетическая кривая тепловыделения композиции: фторангидритовое вяжущее-сульфат натрия-вода.

Кинетика тепловыделения фторангидритового вяжущего с добавкой гипсового вяжущего и сульфата натрия также имеет периодический характер и развитие процессов гидратации и твердения происходит по типу системы «цемент – вода». С добавкой сульфата натрия интенсифицируются процессы растворения, процесс выделения тепла происходит значительно быстрее, длительный второй индукционный период вяжущего с добавкой сульфата натрия связан с растворением образовавшихся двойных солей. Цикличность гидратации фторангидритовых вяжущих без добавок и с добавками является основным признаком, отличающим его от гипсового вяжущего, состоящего из полугидрата сульфата кальция ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), при гидратации которого происходит сначала полное диспергирование вяжущего и связывание практически всей воды затворения, а затем развиваются процессы перекристаллизации с участием первичных продуктов гидратации.

При использовании добавки гипсового вяжущего получено вяжущее с началом схватывания – 25 мин, концом схватывания – 240 мин, усадочная деформация составляет +0,01 мм/м. При получении вяжущего с регулируемыми сроками схватывания впервые использован способ совместного диспергирования в высокоскоростном смесителе увлажненного (с влажностью 16 %) ФТС в течение 1 мин при скорости перемешивания 3000 об/мин, с добавкой гипсового вяжущего. Вода из ФТС расходуется на гидратацию полугидрата сульфата кальция. В результате измельчения повышается количество частиц нанодиапазона, увеличивается поверхностная энергия, которая затрачивается на их объединение или налипание на поверхность активированного

ФТС. За счет значительного количества частиц нанодиапазона увеличивается площадь контактной зоны между частицами и повышается скорость растворения вяжущего.

Установлены особенности влияния наполнителей на структуру фторангидритовых вяжущих, физико-химическая активность которых обуславливает оптимизацию микроструктуры и формирование полиминерального цементирующего вещества рационального состава. В диапазоне тонкости помола частиц микроразмерного уровня ($400 \text{ м}^2/\text{кг}$ - $650 \text{ м}^2/\text{кг}$) они играют роль зародышей кристаллизации новых фаз, обеспечивают повышенные прочностные свойства. При одновременном действии добавок и микронаполнителей (ФТС отвалный) в ранние сроки синтезируется двуводный гипс. Другие микронаполнители являются минеральными модификаторами, с образованием в структуре вяжущего экранирующих соединений в виде низкоосновных тоберморитоподобных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, что способствует зарастанию мезопор новообразованиями с получением плотной и прочной структуры, что повышает водостойкость фторангидритового вяжущего до 0,85 (табл. 4, 5).

Таблица 4 – Дисперсность минеральных добавок

Наименование показателей	Тонкомолотые минеральные добавки			
	ФТС отвалный	Кирпичная пыль	Зола ГРЭС	Зола ВСК
Удельная поверхность по ПСХ, $\text{м}^2/\text{кг}$	400	550	500	650
Количество наноразмерных частиц, %	35	30	25	40

Различные способы энергетических воздействий, совместно с применением химических и минеральных добавок в составе вяжущего формируют условия их контакта с вяжущим. Разработаны три вида вяжущих (табл. 5) с повышенной прочностью (ФВ), с регулируемыми сроками схватывания (ФГ), с повышенной водостойкостью (КФВ).

В четвертой главе сформулированы методологические основы проектирования и разработки композиционных строительных материалов на основе предложенных композиций из нейтрализованного ФТС, изучены их основные эксплуатационные характеристики. С учетом выбранных методов энергетических воздействий, сформулированы наиболее эффективные направления, для улучшения характеристик стеновых материалов и сухих строительных смесей на основе ФТС:

- введение микронаполнителей, обеспечивающих химическое взаимодействие с ФТАВ за счет образования экранирующих соединений и являющихся центрами кристаллизации твердеющего ФТС;
- использование заполнителей рационального гранулометрического состава, с целью обеспечения каркаса с требуемой прочностью и плотностью, и обеспечивающих химическое средство с подложкой;

- рациональное использование добавок для повышения качества стеновых и отделочных материалов;
- повышение адгезионного взаимодействия между частицами вяжущего и поверхностью заполнителя.

Таблица 5 – Базовые составы и свойства фторангидритовых вяжущих

Вид вяжущего	Вид добавки	Вид воздействия	Кол-во добавок, %	В/В	Сроки схватывания, час-мин		$R_{сж}/R_{изг}$, МПа, 28 сут.	$K_{разм}$
					Начало	Конец		
ФВ	Na_2SO_4	Диспегирование	2	0,46	3-35	5-00	8,5/3,5	0,5
	Na_2SO_3		22	0,46	3-30	5-00	8,2/3,0	0,5
	Na_2S		23	0,46	3-00	4-30	15,0/5,0	0,6
ФГ	Гипсовое вяжущее Г-5АII	Совместное диспегирование	15	0,55	0-15	3-30	12,0/3,8	0,5
	Гипсовое вяжущее Г-5АII	Совместное перемешивание	15	0,5	0-25	4-00	8,5/2,0	0,4
КФВ	Отвальный ФТС	Диспегирование	20	0,47	3-00	4-30	8/2,0	0,5
	Отвальный ФТС	Тепловая обработка	20	0,49	0-50	3-50	12,0/4,0	0,55
	Кислая зола ГРЭС, ЦЕМ-I	Диспегирование	20	0,45	3-45	8-00	16/3,8	0,8
	Зола ВСК	Диспегирование	20	0,3	0-25	0-30	19/5,5	0,85
	Кирпичная пыль, ЦЕМ-I	Диспегирование	15	0,6	3-00	7-30	12,5/3,5	0,8

По литературным данным макроструктура затвердевших растворов из сухих строительных смесей формируется в результате цементирующей способности вяжущего вещества, частиц заполнителя и наполнителя с минимальным объемом межзерновых пустот, что позволяет снизить расход вяжущего и повысить его прочностные характеристики. В сухих строительных смесях для создания плотной упаковки частиц используются заполнители и микронаполнители в составе КФВ. При оптимальном соотношении фракций песка 0,16-1,25 мм создается плотная упаковка, с минимальной межзерновой пустотностью. Учитывая способность фторангидритовых вяжущих затвердевать с участием активатора твердения, а также наличие значительного количества пор в легких заполнителях рассмотрены вопросы формирования адгезионной прочности между заполнителем и матрицей затвердевшего вяжущего. В рас-

творе активатора происходит насыщение гидрофильно развитой поверхности заполнителя ионами натрия, а сульфат-ионы, участвуют в образовании двойного электрического слоя на границе раздела фаз (как противоионы), могут в дальнейшем, служить стимуляторами коллоидационных процессов в капиллярах, вызывая упрочняющий эффект в адгезионных слоях, не только за счет физических контактов слипания, но и за счет срастания поверхностей кристаллов, в результате физико-химического взаимодействия их поверхностей. По данным исследований (рис. 16), контактная зона фторангидритового камня, с обработанным раствором сульфата натрия заполнителем, более однородна и не имеет четких границ, что свидетельствует о протекании процессов структурообразования непосредственно на поверхности заполнителя. Результаты исследований использованы при разработке технологий бетона на древесном и керамзитовом заполнителях. Для получения плотной упаковки зерен отношение минимального размера частиц крупной фракции к максимальному зерну мелкой фракции составляет 1:4.

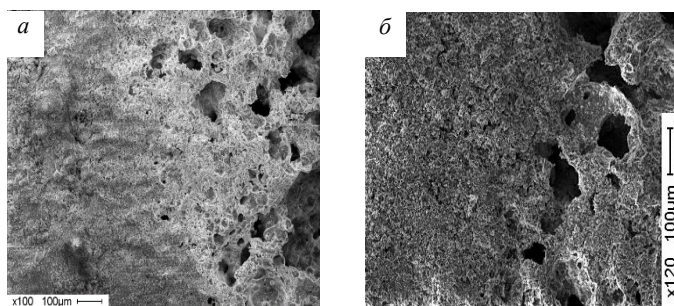


Рисунок 16 – Микрофотографии контактной зоны:
 а – керамзитовый гравий без предварительной обработки;
 б – керамзитовый гравий с предварительной обработкой сульфатом натрия.

Получен керамзитобетон классов В5–В7,5 с использованием тепловой обработки образцов при температуре 60 °С, с достаточно высокими показателями: маркой по морозостойкости F25–F35, коэффициентом теплопроводности 0,35–0,4 Вт/м⁰С, что позволяет рационально использовать их для ограждающих и самонесущих конструкций в малоэтажном строительстве (табл. 6). Прочность образцов керамзитобетона на активированном заполнителе, возрастает в среднем в 1,5 раза.

На неактивированном керамзитовом гравии получены бетоны класса В5 и В7,5. Для легкого бетона классов В5–В7,5 в 28-суточном возрасте величина модуля упругости (E_6) составляет 8000–8200 МПа, показатели деформаций усадки - до 0,2 мм/м. Для бетона класса В5 расход КФВ составляет 433 кг/м³. С увеличением расхода вяжущего прочность бетона возрастает. Теоретически обоснованы и экспериментально получены стеновые материалы с регулируемыми свойствами, соответствующие ГОСТ 25820–2014 (табл.7).

Таблица 6 – Составы и свойства керамзитобетона на композиционном фторангидритовом вяжущем

№	Расход материалов, кг/м ³				В/В	ОК, см	Средняя плотность, кг/м ³		Предел прочности при сжатии, МПа, 28 сут, сух	Класс бетона
	КФВ	Керамзитовый гравий	Вода	Активатор твердения			Бетонной смеси	Бетона в 28 сут		
Использование керамзитового гравия без предварительной обработки										
1	915	274	549	1,8	0,6	4	1740	1400	12,5	В7,5
2	828	331	414	1,4	0,5	5	1574	1317	9,0	В5
3	433	550	345	1,6	0,7	6	1330	1190	8,5	В5
Использование керамзитового гравия с предварительной обработкой раствором сульфата натрия										
4	828	331	414	1,4	0,5	5	1574	1317	9,0	В 7,5
5	433	550	345	1,6	0,7	6	1330	1190	8,5	В 7,5

Таблица 7 – Свойства стеновых материалов на фторангидритовых вяжущих

№	Вид материала	Средняя плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·°C)	Водопоглощение, % (по массе)	К.К.К	Предел прочности при сжатии, МПа
1	Конструкционно-теплоизоляционный стеновой материал	510–1300	0,13–0,25	45–48	3,3–5,7	2,9–4,3
2	Теплоизоляционный стеновой материал	480–500	0,09–0,1	47–50	2,3–5,0	1,1–2,5
3	Конструкционный материал	1600–1900	0,29–0,44	24–35	7,5–9,5	12–18

При проведении стандартных испытаний ССС использованы растворные смеси ручного способа нанесения с подвижностью по распылу стандартного конуса – 150 мм, при этом расход воды составил 0,6 и 0,65 л на 1 кг сухой смеси.

Экспериментально подобраны и апробированы ремонтные и штукатурные ССС (табл. 8), соответствующие требованиям ГОСТ Р 58279–2018.

Таблица 8 – Рекомендуемые соотношения компонентов в ремонтных и штукатурных сухих строительных смесях

№ состава	Расход материалов на 1 т сухой строительной смеси, кг						ЦЕМ I-42,5
	ФВ/ФГ	Известь- пушонка	Кирпичная пыль/отвал ьный ФТС	Кварце- вый песок М _к 1,62	Функциональные добавки		
					Meilose GMC 5220	Dairen DA 1400	
1	461/0	151	310/0	–	–	–	78
2	0/678	–	0/200	113	1,5	7,5	–

Для повышения водостойкости стеновых материалов и растворов из сухих строительных смесей рекомендована двукратная обработка поверхности материалов полимерсиликатной жидкостью (патент РФ № 2524713).

В пятой главе представлены результаты исследований вяжущих, поризованных стеновых и других строительных материалов на основе кислого ФТС. Процесс структурообразования ФТС естественной гранулометрии оценивался по следующим параметрам: степени гидратации, срокам схватывания и прочности стандартных образцов при сжатии. По результатам исследований процесс схватывания ФТС естественной гранулометрии, с различным содержанием остаточной кислоты, продолжается длительное время и зависит от гранулометрического состава и содержания остаточных кислот. Степень связывания воды через 28 суток составляет 0,05–0,7 %, прочность затвердевшего камня в возрасте 28 суток составляет всего 0,5–1,2 МПа и снижается с увеличением содержания серной кислоты во ФТС. Процесс структурообразования осуществляется за счет уплотнения гелеобразных составляющих при удалении (испарении) воды, поэтому без дополнительной обработки и химической модификации непригоден для производства строительных изделий из-за медленной гидратации, схватывания и низких прочностных свойств.

Для прогнозирования процесса нейтрализации кислого ФТС впервые использовалась проприетарная система компьютерной алгебры, используемая для научных и математических расчетов, в том числе для операционной системы *Windows – Wolfram Mathematica*. Для реализации программы по прогнозированию процессов структурообразования ангидритовых вяжущих из вторичного сырья использован кислый ФТС, с содержанием остаточной серной кислоты в количестве 3 % от массы ФТС, содержанием растворимого ангидрита – 40 %. Основным положением для расчетов является цикличность гидратации фторангидритового вяжущего без добавок и с добавками, при гидратации которого происходит сначала полное диспергирование вяжущего и связывание практически всей воды затворения, а затем развиваются процессы перекристаллизации с участием первичных продуктов гидратации. По результатам математического планирования установлено, что процесс нейтрализации остаточной серной кислоты зависит от вида и количества нейтрализующего компо-

нента, скорости растворения и содержания остаточной серной кислоты. При заданных условиях экспериментально установлено, что практически полная нейтрализации серной кислоты оксидом кальция осуществляется 5 часов. При этом процесс гидратации растворимого ангидрита носит циклический характер. Так, начальный процесс гидратации завершается через 10 часов, что соответствует результатам дифференциальной микрокалориметрии по длительности начального периода гидратации ангидритового вяжущего из вторичного сырья. При этом меняется концентрация растворимого CaSO_4 и диаметр его частиц (рис. 17–19). Первый цикл процесса гидратации осуществляется в течение 10 часов, при этом концентрация полугидрата сульфата кальция, как промежуточного компонента увеличивается в течение 4,5 часов, далее происходит его гидратация с образованием двуhydrата сульфата кальция. Прочностные характеристики композиции (рис. 18) повышаются при увеличении в ФТС растворимого сульфата кальция, при этом концентрация воды во фторангидритовой композиции изменяется незначительно, что свидетельствует о длительности процесса гидратации. Предложена и исследована возможность модифицирования ФТС с целью получения фторангидритового продукта готового к употреблению, непосредственно на предприятии или поставкой в виде полуфабриката на строительный рынок.

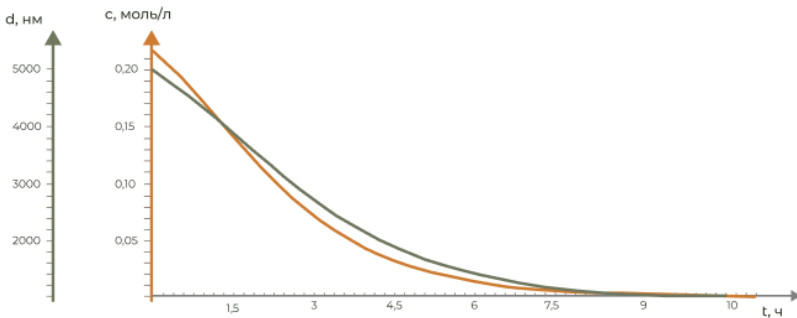


Рисунок 17 – Зависимость концентрации растворимого ангидрита и диаметра частиц от времени

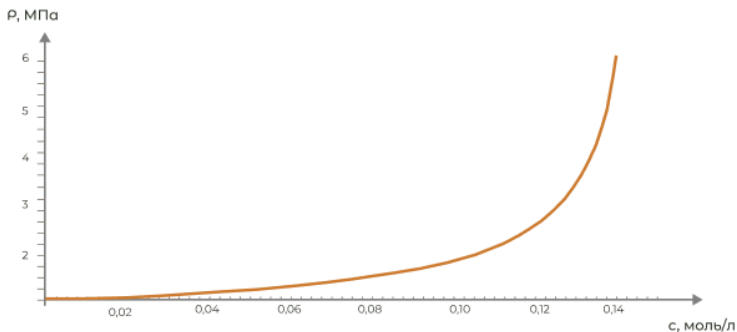


Рисунок 18 – Зависимость прочности от концентрации растворимого ангидрита.

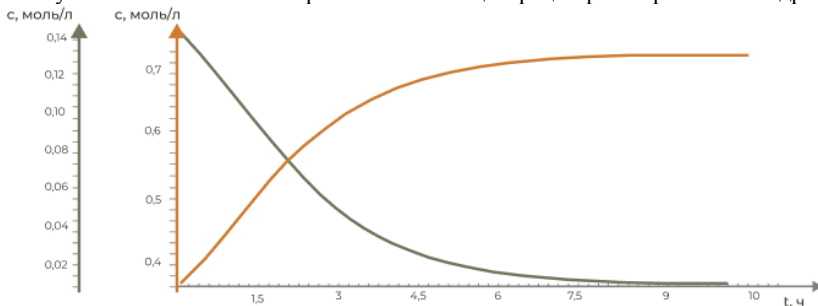


Рисунок 19 – Изменение концентрации двухводного гипса и остаточной серной кислоты

- Изменение концентрации остаточной серной кислоты с течением времени
 — Изменения концентрации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с течением времени

С использованием активированного кислого ФТС исследованы технологические процессы изготовления поризованных строительных материалов, полимерминеральных, керамических и силикатных стеновых материалов.

Для устройства многослойных стен разработан материал на основе композиционного полимерминерального вяжущего и древесного заполнителя, фракций 2,5–5 и 5–10 мм. Композиционное полимерминеральное вяжущее состоит из ФГ вяжущих и карбамидо-формальдегидной смолы. Необходимость введения в композиционное вяжущее карбамидно-формальдегидной смолы объясняется повышением адгезионной прочности матрицы к древесному заполнителю.

Характерной особенностью карбамидных смол является способность к быстрой желатинизации при нагревании, с участием катализаторов отверждения слабыми растворами кислот или солей. ФГ вяжущее взаимодействует со свободной водой при структурообразовании полимерминеральной матрицы, что способствует уменьшению ее усадки. При этом формируется гипсовый каркас, обеспечивающий требуемую прочность, тепло и звукоизолирующие свойства стеновых материалов.

В качестве отвердителя полимерминерального вяжущего, вместо традиционно применяемой ортофосфорной кислоты, в виде 0,001 % молярного водного раствора, автором предложено использование кислого активированного ФТС, вводимого с водой затворения. Подбор состава полимерминеральной смеси с древесным заполнителем осуществлялся экспериментальными методами (табл.10).

Рациональное приготовление смеси стенового материала осуществлялось в следующей последовательности: 1 – перемешивание древесного заполнителя, ФГ и воды; 2 – смешивание отвердителя и смолы; 3 – совместное перемешивание компонентов до однородной массы. С целью уда-

ления свободной влаги и ускорения твердения материала проводилась тепловая обработка образцов при температуре 130°C, длительностью 4 часа.

Таблица 10 – Составы стенового материала (расход на 1 м³ формовочной смеси)

№	Древесный наполнитель, кг		ФГ	КФМТ-15, кг	Вода, л	Отвердитель, кг		ρ , кг/м ³	$R_{сж}$, МПа
	Фракция 5–10 мм	Фракция 2,5–5 мм				Н ₃ РО ₄	ФТС		
1	–	168	372	53	209	0,1	–	548	6,5
2	–	169	365	71	219	–	8	560	7,0
3	42	118	365	107	235	–	12	600	8,5

Автором предложено получение стенового материала методом контактного омоноличивания, при котором контактирующие поверхности склеиваются тонкими клеевыми прослойками, качество которых определяется адгезией клеевой композиции к поверхности склеиваемых частиц и когезионной прочностью самой клеевой прослойки. При таком способе расход связующего должен быть ограничен и его абсолютный объем должен быть меньше межзерновой пустотности наполнителя.

При тепловой обработке образцов при температуре 130 °С в течение 4 часов прочность на сжатие стенового материала составляет 90 % от прочности образцов, твердеющих в естественных условиях в возрасте 28 суток. При формировании структуры в контактной зоне между матрицей полимер-минерального вяжущего и наполнителя избыточная вода поглощается волокнами древесины, при этом уплотняется адгезионный контакт. При сушке вода мигрирует к поверхности и испаряется, а дальнейшая гидратация композиционного вяжущего происходит преимущественно за счет выделения воды в процессе поликонденсации смолы. Исследование влажностного состояния ограждающих конструкций является важным этапом при разработке стеновых материалов, поскольку в атмосферном воздухе постоянно содержится определенное количество водяного пара. Степень насыщения влажного воздуха водяным паром выражается величиной относительной влажности.

В шестой главе приведены технологические решения изготовления конструкционных, конструкционно-теплоизоляционных, теплоизоляционных стеновых блоков и сухих строительных смесей на основе фторангидритовых вяжущих, а также их технико-экономической эффективности. Представленные в предыдущих разделах результаты исследований процессов структурообразования вяжущих и стеновых материалов на их основе, являются основой для проектирования технологических процессов производства изделий. Научно-обоснованные режимы обеспечивают формирование микро- и макроструктуры материалов с требуемыми свойствами. Технологический процесс производства может быть организован на действующих предприятиях по производству мелкостручных изделий методами вибропрессования или пластического формования.

ния и на вновь созданных предприятиях, с использованием отечественного оборудования. Наиболее широко в качестве стеновых материалов при строительстве зданий используются стеновые керамзитогипсовые блоки (ГОСТ Р 56591–2015), предназначенные для устройства несущих стен малоэтажных зданий и самонесущих, перегородок зданий и сооружений различного назначения.

Научно обоснованы и разработаны технологические схемы производства ФВ, ФГ, КФВ, сухих строительных смесей и стеновых блоков на их основе с использованием нейтрализованного ФТС. При изготовлении вяжущих осуществляется механическое диспергирование в многокамерных мельницах периодического действия, совместно с активаторами твердения и (или) с цементом и наполнителями. Для получения наполнителей (кирпичная пыль, отвалный ФТС) требуемой дисперсности необходимо установка щековой дробилки и шаровой мельницы, обеспечивающие измельчение до удельной поверхности не менее $400 \text{ м}^2/\text{кг}$. Технология производства сухих смесей включает следующие операции: подготовка исходных материалов; дозирование компонентов; смешивание компонентов в вибрационном смесителе, упаковка и складирование.

Основными технологическими переделами при производстве стеновых блоков являются: транспортировка, хранение исходных материалов; подготовка компонентов и их дозирование; приготовление смесей; формование изделий; тепловая обработка (сушка); обработка, упаковка, складирование; удаление и утилизация отходов.

Изготовление конструкционных стеновых материалов осуществляется с использованием традиционного технологического оборудования, применяемого на предприятиях по изготовлению строительных материалов: подготовленное и отдозированное ФТС предварительно перемешивается в бетоносмесителе, туда же подаются заполнители и водный раствор активатора. Формование осуществляется вибропрессованием или заливочным методом в зависимости от вида вяжущего и требуемых характеристик изделий. Сушка изделий осуществляется в сушильных камерах при температуре не более 70°C .

Результаты исследований и практические рекомендации подтверждены лабораторными испытаниями в условиях предприятия и опытно-промышленными испытаниями. Установлена техническая возможность производства растворных сухих строительных смесей с требуемыми эксплуатационными характеристиками на производственной площадке ООО «СЗ Карьероуправление». Результаты опытно-промышленных испытаний внедрены на ООО «ФАНТОМ-Э», ООО «Пенобетонсервис». Получена опытная партия стеновых блоков с улучшенными прочностными характеристиками. Промышленные испытания сухих строительных смесей проведены на ООО «Профикс» (г. Томск), ООО «Сухие смеси ТДСК» (г. Томск). Изготовленные партии ремонтных и штукатурных сухих строительных смесей в количестве 500 т каждая, которые использованы на объектах строительства ОАО ТДСК и строительных объектах ООО «ГенСтройПроект».

Расчет экономической и финансовой эффективности от реализации инвестиционного проекта проведен в соответствии с методикой расчета показателей и применения критериев эффективности региональных инвестиционных проектов, претендующих на получение государственной поддержки за счет бюджетных ассигнований инвестиционного фонда Российской Федерации. Для организации производства стеновых блоков и сухих строительных смесей предполагается использовать серийно выпускаемое в России оборудование. Срок окупаемости предприятия не более 3 лет при коэффициенте рентабельности не менее 14 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

На основании выполненных автором исследований решена научная проблема, имеющая важное значение и заключающаяся в получении новых знаний о способах управления процессами структурообразования вяжущих и композиционных строительных материалов на основе фторангидритового сырья различного фазового и гранулометрического состава, разработки методов регулирования процессов гидратации активированных вяжущих с учетом объемных фазовых характеристик; моделировании процессов нейтрализации кислого фторангидритового сырья. Изложены новые научно обоснованные технологические решения, связанные с использованием высокодисперсных наполнителей, химических добавок, фракционированных заполнителей которые, совместно с активированным фторангидритовым сырьем, формируют структурно – механические характеристики композиционных материалов различного функционального назначения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Основные результаты диссертационной работы представлены в выводах.

1. Дополнения теоретических представлений о формировании структуры композиционных строительных материалов с использованием нейтрализованного, кислого и отвального фторангидритового сырья с различным химическим и гранулометрическим составом обеспечивают выбор внешних энергетических воздействий и рациональное использование химических и минеральных добавок.

2. Разработанные структурные модели фторангидритового сырья для производства строительных материалов, с учетом его вещественно-технологических особенностей, позволяют научно обосновать выбор энергетических способов воздействия при производстве строительных материалов различного функционального назначения и свойств.

3. Количественная оценка процессов структурообразования фторангидритовых вяжущих методом объемных фазовых характеристик расширяет представления о процессе гидратации в системе: фторангидритовое вяжущее – вода, который сопровождается заполнением порового пространства ново-

образованиями ($N = 0,3-0,6$) и уплотнением системы (n более 1), что позволило определить зависимость прочности вяжущего от концентрации твердой фазы ($R_{сж} = f(K_T)$).

4. Совместное действие добавок Na_2SO_4 и Na_2SO_3 , и Na_2S , при водородном показателе $pH = 8,2$ определяет устойчивость фаз, формирующих структурообразование и обеспечивает ускоренный синтез новообразований за счет двойной соли сульфата кальция (глауберита) и кристаллогидрата сульфита кальция. Использование в качестве добавки Na_2S в количестве 2 % от массы фторангидритового вяжущего обеспечивает образование нерастворимого сульфида кальция – центра адсорбции, кристаллизации, что улучшает структурные характеристики и повышает прочность вяжущего на 80–100 %.

5. Предложенный механизм гидратации и твердения фторангидритовых вяжущих по данным кинетики тепловыделения и результатам физико-химических методов исследований адекватно отражает процессы гидратации и структурообразования, происходящие в системе «фторангидритовое вяжущее – вода», и проявляется в периодической коллоидации гидратирующихся веществ с последующей кристаллизацией образовавшихся продуктов гидратации в виде двуводного гипса и промежуточных двойных солей.

6. Совместное диспергирование увлажненного фторангидритового сырья (влажность 16 %) с добавкой 15 % гипсового вяжущего, содержащего β - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, в течение 1 мин, при скорости перемешивания до 3000 об/мин, обеспечивает повышение когезионной прочности между частицами фторангидритового сырья и повышение прочности вяжущего на 35–40 %. При этом вода из фторангидритового сырья расходуется на гидратацию полуводного гипса. В результате активации образующиеся частицы двуводного гипса дополнительно диспергируются при перемешивании и адсорбируются на зернах фторангидритового сырья.

7. При одновременном действии добавок и высококальцевой золы в ранние сроки твердения синтезируется двуводный гипс, с образованием экранирующих соединений в виде низкоосновных тоберморитоподобных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, что обеспечивает зарастание мезопор, получение плотной и прочной структуры и повышение коэффициента размягчения фторангидритовых вяжущих до 0,85.

8. Повышение прочности стеновых конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов на 30–40 % обеспечивается предварительной выдержкой керамзитового гравия в растворе активатора твердения вяжущего, что приводит к насыщению гидрофильно развитой поверхности ионами натрия, а сульфат-ионы, участвуют в образовании двойного электрического слоя на границе раздела фаз, как противоионы, и могут в дальнейшем, служить стимуляторами коллоидизационных процессов в капиллярах, вызывая упрочняющий эффект в адгезионных слоях.

9. Разработанный способ гидрофобизации поверхности стеновых материалов двукратной обработкой полимерсиликатной жидкостью (получен патент № 2524713 РФ), за счет кольматации пор поверхностного слоя и со-

здания армирующей структуры новообразований, в виде натриево-кальциевых силикатов в порах изделий, обеспечивает возможность испарения воды и способствует повышению водостойкости до 0,87.

10. Стеновые материалы и сухие строительные смеси на основе фторангидритовых вяжущих с использованием нейтрализованного, кислого и отвального фторангидритового сырья со средней плотностью – 510–1900 кг/м³ характеризуются прочностью на сжатие – 2,9–18 МПа, теплопроводностью – 0,13–0,44 Вт/м·°С. Сухие строительные смеси характеризуются прочностью на сжатие – 2–12 МПа, коэффициентом паропроницаемости – 0,07–0,1 мг/м·ч·Па и адгезионной прочностью – 0,3–0,65 МПа.

11. Инженерные решения, разработанные на основе научных результатов, защищены 6 патентами РФ. Результаты работы внедрены в учебный процесс кафедры СМиТ ТГАСУ. Результаты работы включены в планы развития базы строительной индустрии Томской области. Установлена экономическая эффективность проекта по производству стеновых блоков и сухих строительных смесей. Окупаемость проекта по производству стеновых блоков и сухих строительных смесей составляет 3 года. Промышленное апробирование научных результатов диссертационных исследований и практических рекомендаций установили их достоверность и технологическую эффективность.

12. Опытно-промышленные испытания подтверждают научные и практические результаты диссертационной работы. Разработанные технические условия и технологические регламенты производства фторангидритовых вяжущих, стеновых блоков и сухих строительных смесей различного функционального назначения обеспечивают внедрение на предприятиях г. Томска: ООО «Профикс» (г. Томск), ООО «Сухие смеси ТДСК (г. Томск), ООО «СЗ “Карьероуправление”», ООО «Пенобетонсервис», ООО «РегионСК» и строительных площадках ООО «ГенСтройПроект».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

закладаются в развитии теоретических представлений о формировании плотной структуры ангидритового камня из ФТС в соответствии с принципом полидисперсного соответствия, вещественного подобия и структурно-технологических характеристик систем на нано-, микро-и мезо уровнях. С использованием полученных теоретических и экспериментальных данных целесообразно расширение исследований легких бетонов на основе композиционных фторангидритовых вяжущих с применением полифункциональных наполнителей.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК РФ

1. Исследование фторангидритового сырья для получения композиционных вяжущих / **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова, А.И. Курмангалиева, К.С. Волков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2010. – № 4. – С. 160–162.
2. Кудяков, А.И. Материалы для ограждающих конструкций из композиционных фторангидритовых вяжущих / А.И. Кудяков, **Л.А. Аниканова**, В.В. Редлих // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 1. – С. 106–111.
3. Влияние сульфата и сульфита натрия на процессы структурообразования фторангидритовых композиций / **Л.А. Аниканова**, А.И. Кудяков, В.В. Редлих, Ю.С. Саркисов // Строительные материалы. – 2012. – № 10. – С. 50–52.
4. Кудяков, А.И. Материалы для ограждающих конструкций из композиционных фторангидритовых вяжущих / А.И. Кудяков, **Л.А. Аниканова**, В.В. Редлих // Сухие строительные смеси. – 2013. – № 3. – С. 12–14.
5. **Аниканова, Л.А.** Композиционные магниезиальные вяжущие вещества для отделочных материалов / Л.А. Аниканова, О.В. Никитина, Е.В. Держанская // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 1. – С. 189–195.
6. Эффективные пропитки для гипсосодержащих строительных материалов/ О.В. Никитина, **Л.А. Аниканова**, А.И. Кудяков [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 3 (44). – С. 153–160.
7. Исследование фторангидритового сырья для получения композиционных вяжущих / **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова, А.И. Курмангалиева, К.С. Волков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 4. – С. 160–170.
8. **Аниканова, Л.А.** Эффективность использования фторангидрита в производстве стеновых и отделочных материалов / Л.А. Аниканова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 1 (48). – С. 163–171.
9. Ограждающие конструкции с использованием фторангидритовых материалов / **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова, В.В. Редлих [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 2 (49). – С. 144–152.
10. Оценка эффективности виброизмельчения минеральных материалов применительно к твердым отходам фтороводородного производства/ Ю.М. Федорчук, В.А. Данекер, А.А. Волков, А.М. Адам, **Л.А. Аниканова** //

Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 1–3. – С. 325–330.

11. Курмангалиева, А.И. Активация процессов твердения фторангидритовых композиций химическими добавками солей натрия. / А.И. Курмангалиева, **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова, А.И. Кудяков и др. // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2020. – Т.63. Вып.8. – С.73 – 80.

12. Исследование паропроницаемости растворов из сухих строительных смесей / **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова, А.Н. Хуторной [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 3 (56). – С. 146–155.

13. **Аниканова, Л.А.** Стеновые материалы на композиционном полимерминеральном вяжущем / Л.А. Аниканова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 6 (65). – С. 127–133.

14. Газогипсовые материалы с использованием вторичного сырья / **Л.А. Аниканова**, А.И. Курмангалиева, О.В. Волкова, Ю.М. Федорчук // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2018. – № 8 – С. 126–137.

15. Активированное композиционное фторангидритовое вяжущее / **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова, А.И. Кудяков, А.И. Курмангалиева // Строительные материалы. – 2019. – № 1–2. – С. 36–42.

16. Влияние пластифицирующих добавок на свойства газогипсовых материалов / **Л.А. Аниканова**, А.И. Курмангалиева, О.В. Волкова, Д.М. Первушина // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – № 22 (1). – С. 106–117.

17. Активация процессов твердения фторангидритовых композиций химическими добавками солей натрия / А.И. Курмангалиева, **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. – Вып. 8. – С. 73–80.

18. **Аниканова, Л.А.** Фторангидритовые вяжущие для изготовления строительных композитов / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, Д.М. Первушина // Вестник гражданских инженеров. – 2022. – № 1 (90). – С 73–79.

19. **Аниканова, Л.А.** Особенности применения вторичного ангидритового сырья для производства керамических материалов / Л.А. Аниканова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2024. – № 2. – С. 149–157.

20. **Аниканова, Л.А.** Силикатные автоклавные материалы с использованием вторичного ангидритового сырья / Л.А. Аниканова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2024. – № 2. – С. 186–194.

21. Прогнозирование процессов структурообразования вяжущих из активированного фторангидритового сырья / **Л.А. Аниканова**, О.В. Волкова, А. И. Кудяков [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2025. Т.27 – № 3 – С. 232–246.

В изданиях, индексируемых в базах данных SCOPUS, Web of Science

1. Dry Mixes for Brickwork Restoration of Old Buildings / **L.A. Anikanova**, O.V. Volkova, A.I. Kudyakov [et al.] // Glass and Ceramics, Springer. – 2020. – November. – V. 77. – № 7–8. – P. 322–326.
2. Hydration Processes of Anhydrite-Containing Binders Using Volumetric Phase Composition. / **L.A. Anikanova**, O.V. Volkova, A.I. Kudyakov, V.A. Lotov // Innovations and Technologies in Construction. Buildintech Bit 2021. Lecture Notes in Civil Engineering. – Springer, Cham. – V. 151.
3. Solving Heat Engineering Problems Using the Finite Element Method / **L.A. Anikanova**, O. Volkova, N. Kurmangalieva, N. Mesheulov / Architecture and Engineering. – 2021. – V. 6. – I. 3. – P. 3–10.
4. Construction Materials Science / A.I. Kurmangalieva, **L.A. Anikanova**, A.I. Kudyakov [et al.] // Nanotechnologies in construction. – 2023. – № 15 (4). – P. 319–327.

Публикации в других изданиях

1. Редлих, В.В. Использование гипсосодержащих отходов для получения стеновых материалов / В.В. Редлих, **Л.А. Аниканова**, О.В. Никитина // Материалы юбилейной международной научно-практической конференции. Ростов-на-Дону, 2009 г. – С. 135–137.
2. Способы реставрации кирпичной кладки зданий старой застройки / **Л.А. Аниканова**, Т.Е. Дизендорф, О.В. Никитина [и др.] // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2010. – № 5 (136). – С. 42–43.
3. **Аниканова, Л.А.** Актуальные вопросы экспертной оценки при реконструкции кирпичных зданий старой застройки / Л.А. Аниканова, О.В. Никитина, Т.Е. Дизендорф // Инвестирование недвижимости: экономика, управление, экспертиза: материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Томск, 28 февраля – 2 марта 2011 г. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2011. – С. 65–70.
4. Поризованные фторангидритовые материалы / А.И. Кудяков, **Л.А. Аниканова**, Фишер Х-Б, О.В. Никитина // Строительное материаловедение: состояние, тенденции и перспективы развития: международный сборник научных трудов. – Новосибирск, 2011. – С. 177–180.
5. **Аниканова, Л.А.** Исследование гипсовых и гипсофторангидритовых вяжущих повышенной водостойкости / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, В.В. Редлих // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии: материалы XV академических чтений РААСН – международной научно-технической конференции. – Казань, 2010. – С. 123–127.
6. Композиционные вяжущие вещества для сухих строительных смесей / А.И. Кудяков, **Л.А. Аниканова**, О.В. Никитина [и др.] // Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве: международный сборник научных трудов. – Новосибирск, 2013. – С. 258–260.

7. Управление процессами качества стеновых и отделочных материалов с фторангидритовым композиционным вяжущим / **Л.А. Аниканова**, О.В. Никитина, А.И. Кудяков [и др.] // Перспективы развития строительного материаловедения: сборник статей Международной научно-технической конференции. – Челябинск: Пирс, 2013. – С. 118–121.

8. **Anikanova, L.A.** Fluoranhidritbindemittel mit dem Zementstaub für die Produktion der Wandbaumaterialien / L.A. Anikanova, A.I. Kudyakov // Internationale Baustofftagung Ibausil. – Weimar: Bauhaus-Universität, 2003. – 1. 0231–0238.

9. **Anikanova, L.A.** Zur Eigenschaftsbeeinflussung bei der Herstellung von Baumaterialien unter Verwendung von Fluoranhidrit / L.A. Anikanova, A.I. Kudyakov, V.H. Safronov, I. Doldina // Internationale Baustofftagung Ibausil. – Weimar: Bauhaus-Universität, 2006. – 1. 0749–0758.

10. **Anikanova, L.A.** Warmedammmaterialien mit fluoranhidriten Bindemitteln / L.A. Anikanova, A.I. Kudyakov, V.V. Redlich // Internationale Baustofftagung Ibausil. – Weimar: Bauhaus-Universität, 2009. – 1. 0885–1.0890.

11. **Anikanova, L.A.** Poröse Wandbaumaterialien auf Basis des sauer Fluoranhidrids / L.A. Anikanova, A.I. Kudyakov // Internationale Baustofftagung Ibausil. – Weimar: Bauhaus-Universität, 2011. – S. 245–249.

12. **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 // Weimarer gipstagung, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht, 26–27. März, 2014. – S. 183–190.

13. **Аниканова, Л.А.** Стеновые и отделочные материалы с использованием фторангидрита / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, О.В. Волкова // Естественные и инженерные науки: труды БрГУ. Том 1. – Братск: Изд-во БрГУ, 2015. – С. 230–234.

14. Никитина, О.В. Перспективы использования фторангидрита в производстве строительных материалов / О.В. Никитина, **Л.А. Аниканова**, А.И. Кудяков // Строительные материалы – 4С: состав, структура, состояние, свойства: международный сборник научных трудов. – Новосибирск: Изд-во НГАСУ, 2015. – С. 233–238.

15. Influence of crystallized glyoxal on properties of gypsum construction mixes / A.I. Kudyakov, **L.A. Anikanova**, O.V. Nikitina, D.S. Tolstov // IOP Conference Series Materials Science and Engineering, Bristol, England. – 2015. – P. 1–6.

16. **Аниканова, Л.А.** Исследование фторангидрита для получения сухих строительных смесей / Л.А. Аниканова, И.В. Гусева, А.И. Курмангалиева // Инвестиции, строительство и недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: материалы V Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Часть I. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2015. – С. 273–277.

17. **Аниканова, Л.А.** Сухие строительные штукатурные смеси с композиционным фторангидритовым вяжущим / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, О.В. Волкова // Вестник ЕНУ им Л.Н. Гумилева. – 2016. – № 4. – С. 256–260.

18. **Anikanova, L.A.** Research of gypsum-containing raw material for dry construction mixtures / L.A. Anikanova, I.V. Guseva, O.V. Volkova // *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications. – Stafa-Zurich, Switzerland, 2016. – P. 295–300.

19. **Аниканова, Л.А.** Сухие строительные смеси штукатурные с композиционным фторангидритовым вяжущим / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, О.В. Волкова // *Хабарши. Вестник Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева*. – 2016. – № 4 (113). – С. 257–263.

20. Research of gypsum-containing raw material for dry construction mixtures / **L.A. Anikanova**, O.V. Volkova, I.V. Guseva, A.I. Kurmangalieva // *Key Engineering Materials*, «Multifunctional Materials: Development and Application», Trans Tech Publications. – Switzerland, 2016. – P. 295–300.

21. **Аниканова, Л.А.** Использование вторичного гипсосодержащего сырья для производства строительных материалов / Л.А. Аниканова // *Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: материалы VII Международной научно-практической конференции. В 2 частях. Часть 1* / под ред. Т.Ю. Овсянниковой, И.Р. Салагор. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2017. – С. 31–34.

22. Кудяков, А.И. Исследование вторичного гипсосодержащего сырья для получения строительных материалов/ А.И. Кудяков, **Л.А. Аниканова** // *Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении: материалы Международной научно-технической конференции*. – Новосибирск: Новосибирский государственный аграрный университет, 2017. – С. 168–172.

23. **Аниканова, Л.А.** Управление процессами структурообразования вяжущих, стеновых и отделочных материалов на основе фторангидритового сырья / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, К. Ковлер // *Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов: материалы Национальной научно-технической конференции*. – Новосибирск, 2019. – С. 124–127.

24. Analysis of early structure formation of anhydrite binders from secondary raw materials using microcalorimetry // **L.A. Anikanova**, O.V. Volkova, A.I. Kudakov [et al.] / *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 3. Сер. "III International Scientific and Practical Conference "Advanced Building Materials and Technologies 2020. – 2020. – P. 012005.

Патенты на изобретение и полезные модели

1. Патент № 74385 Российская Федерация, МПК C04B38/00. Строительное изделие из поризованного гипсобетона: № 2008107495/22: заявл. 26.02.2008: опубл. 27.06.2008 / Кудяков А.И., **Аниканова Л.А.**, Редлих В.В. – Бюл. № 18.

2. Патент № 86119 Российская Федерация, МПК B02C 17/00 (2006.01). Многокамерная мельница с мелющими элементами: № 2009113758/22: заявл. 13.04.2009: опубл. 27.08. 09 / Федорчук Ю.М., Волков А.А., **Аниканова Л.А.**, Похолков Ю.П., Зыкова Н.С., Кудяков А.И. – Бюл. № 24.

3. Патент № 2409529 Российская Федерация, МПК C04B28/14, C04B18/24, C04B24/30. Теплоизоляционный композиционный материал: № 2009122275/03: заявл. 10.06.2009: опубл. 20.01.2011 / Кудяков А.И., **Аниканова Л.А.**, Пименова Л.Н., Редлих В.В. – Бюл. № 2.

4. Патент № 2524713 Российская Федерация, МПК C04B 41/68 (2006.01). Композиция для пропитки поверхностей гипсосодержащих изделий: № 2013112961/03: заявл. 22.03.13: опубл. 10.08.2014 / **Аниканова Л.А.**, Никитина О.В., Саркисов Ю.С., Толстов Д.С., Держанская Е.В., Кудяков А.И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГАСУ». – Бюл. № 22.

5. Патент № 2017110628 Российская Федерация, МПК C04B 38/02 (2006.01), C04B 28/14 (2006.01). Конструкционно-теплоизоляционный материал: № 2017110628: заявл. 29.03.2017: опубл. 07.05.2018 / Курмангалиева А.И., **Аниканова Л.А.**, Кудяков А.И., Саркисов Ю.С., Волкова О.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВО «ТГАСУ». – Бюл. № 13.

6. Патент № 2022111309 Российская Федерация, МПК C04B 11/05 (2023.02). Ангидритовое вяжущее из гипсового осадка и способ его получения: № 2022111309: заявл. 26.04.2022: опубл. 29.03.2023 / **Аниканова Л.А.**, Саркисов Ю.С., Копаница Н.О., Волкова О.В., Залимов Т.Р.; заявитель и патентообладатель ПАО «Сибур Холдинг». – Бюл. № 10.

Монографии. Учебные пособия

1. **Аниканова, Л.А.** Сухие строительные смеси с фторангидритовым вяжущим / Л.А. Аниканова, О.В. Волкова, А.И. Кудяков. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2019. – 144 с.

2. **Аниканова, Л.А.** Современные материалы для защитно-декоративных покрытий / Л.А. Аниканова, О.В. Волкова, Н.О. Копаница. – Томск. Изд-во ТГАСУ, 2022. – 180 с.

Аниканова Любовь Александровна

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО
ФТОРАНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ**

Специальность 2.1.5 – Строительные материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Подписано в печать Формат 60×84/16.
Бумага офсет. Гарнитура Таймс. Уч. изд. л. 2,32.
Тираж 100 экз. Заказ № 36

Изд-во ТГАСУ, 643003, г. Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал-макета автора в ООП ТГАСУ.
634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.