

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Томский государственный архитектурно-
строительный университет**

На правах рукописи



Аниканова Любовь Александровна

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

Специальность 2.1.5 - строительные материалы и изделия

Диссертация

На соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант

д-р техн. наук, профессор А.И. Кудяков

Томск - 2026 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| ГЛАВА 1 ДОСТИЖЕНИЯ НАУКИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ..... | 15 |
| 1.1 Композиционные строительные материалы на основе гипсовых вяжущих..... | 15 |
| 1.2 Гипсовое сырье для производства строительных материалов..... | 23 |
| 1.3 Физико-химические и технологические проблемы структурообразования гипсовых вяжущих..... | 30 |
| 1.4 Управление технологическими процессами при производстве строительных материалов с применением фторангидритового сырья..... | 43 |
| 1.5 Выводы. Цель и задачи исследований..... | 53 |
| ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ..... | 55 |
| 2.1 Характеристика фторангидритового сырья. Методы и методики исследований..... | 55 |
| 2.2 Методологические принципы управления структурообразованием фторангидритовых композиционных строительных материалов в процессе их производства..... | 71 |
| 2.3 Структурное моделирование фторангидритового сырья для производства строительных материалов | 75 |
| Выводы по второй главе | 85 |
| ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ..... | 87 |
| 3.1 Закономерности влияния вида энергетических воздействий на процесс структурообразования фторангидритовых вяжущих..... | 87 |
| 3.1.1 Зависимость свойств фторангидритовых вяжущих от вида энергетических воздействий..... | 87 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.2 Особенности фазообразования фторангидритовых вяжущих с использованием добавок с одноименным катионом Na^+ | 96 |
| 3.1.3 Физико-химические закономерности структурообразования фторангидритовых вяжущих с добавкой гипсового вяжущего..... | 109 |
| 3.1.4 Влияние активированных минеральных модификатов на процессы структурообразования и свойства фторангидритовых вяжущих..... | 115 |
| 3.2 Реализация количественной оценки процессов структурообразования методом объемных фазовых характеристик..... | 123 |
| 3.3 Способы повышения водостойкости и химической стойкости фторангидритовых вяжущих веществ..... | 130 |
| Выводы по третьей главе..... | 137 |
| ГЛАВА 4. УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ..... | 139 |
| 4.1 Влияние минеральных и органических заполнителей на свойства и структуру стеновых и отделочных материалов..... | 140 |
| 4.1.1 Влияние мелкого заполнителя на физико-механические свойства стеновых и отделочных материалов..... | 140 |
| 4.1.2 Адгезионные свойства композиционных материалов..... | 144 |
| 4.2 Параметры качества стеновых материалов на основе фторангидритовых вяжущих..... | 149 |
| 4.3 Формирование структуры и свойств сухих строительных смесей на основе активированного фторангидритового сырья..... | 151 |
| 4.3.1 Влияние функциональных добавок на свойства сухих строительных смесей..... | 154 |
| 4.3.2 Эксплуатационные характеристики сухих строительных смесей.... | 159 |
| 4.4. Способы повышения водостойкости стеновых и отделочных материалов..... | 161 |
| Выводы по четвертой главе..... | 168 |

| | |
|---|-----|
| ГЛАВА 5 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО КИСЛОГО ФТОРАНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ..... | 170 |
| 5.1 Теоретическое и экспериментальное обоснование способов активации кислого фторангидритового сырья..... | 170 |
| 5.2 Моделирование процессов структурообразования кислого фторангидритового сырья..... | 173 |
| 5.3 Способы формирования прочной структуры композиционных магнезиальных вяжущих с использованием каустического магнезита и кислого фторангидритового сырья..... | 181 |
| 5.4 Особенности процессов порообразования кислого фторангидритового сырья..... | 186 |
| 5.5. Керамические материалы с добавкой активированного фторангидритового сырья..... | 189 |
| 5.6 Особенности твердения силикатных материалов автоклавного твердения с добавкой активированного фторангидритового сырья..... | 194 |
| 5.7 Технологические особенности производства полимерминеральных стеновых материалов..... | 199 |
| Выводы по пятой главе..... | 204 |
| ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ЭФФЕКТИВНЫХ СТЕНОВЫХ И ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ..... | 206 |
| 6.1 Технология изготовления стеновых и отделочных материалов..... | 206 |
| 6.1.1 Технологические процессы изготовления конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных блоков..... | 206 |
| 6.1.2 Технологические процессы изготовления сухих строительных смесей..... | 211 |
| 6.2 Конструктивные решения наружных стен с использованием фторангидритовых стеновых и отделочных материалов..... | 213 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 6.3 | Опытно-промышленная проверка результатов исследований..... | 219 |
| 6.4 | Технико-экономическая эффективность производства и применения фторангидридных материалов в строительстве..... | 220 |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ..... | 236 |
| | БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... | 239 |
| | ПРИЛОЖЕНИЯ | 272 |

ВВЕДЕНИЕ

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

полносорной 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 ангидридовых вяжущих веществ, разработанных П.П. Будниковым, П.А. Ребиндером, Е.Е. Сегаловой, Р.Э. Симановской, Г.И. Книгиной, С.С. Каприеловым, Ф.Л. Капустиным, В.С. Лесовиком, Мещеряковым, Б.П. Ильинским, Ю.М. Федорчуком, Г.И. Яковлевым, А.И. Кудяковым, Ф. Виршингом, А. Кнауфом, Н-В Фишером, О. Флерке. Исследованы процессы структурообразования высокотемпературных модификаций гипса, ангидридового 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.И. Соломатова, В.В. Строковой, П.Г. Комохова, А.В. Ферронской определены основные направления использования вторичного ангидридового сырья и других промышленных отходов в целом для производства полифункциональных строительных материалов с применением междисциплинарных методов исследований.

Изучение научных результатов отечественных и зарубежных ученых, при исследовании вторичного ангидридового сырья показал необходимость продолжения и расширения фундаментальных знаний, реализации научных положений для исследований механизмов гидратации и твердения композиционных материалов с применением активированного вторичного сырья, поскольку отсутствуют единые подходы, позволяющие классифицировать ФТС, осуществлять оценку его потенциальной пригодности на стадии выбора, проследить обоснованные способы энергетических воздействий для

модифицирования ФТС и методы оценки их результативности для производства строительных материалов с требуемыми свойствами.

Цель работы: разработка научных и методологических основ получения 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 объемных фазовых характеристик и математического моделирования процессов нейтрализации 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 их 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 получения композиционных строительных материалов с требуемыми свойствами посредством активации фторангидритового сырья, с учетом его вещественного и гранулометрического состава, установления физико-химических закономерностей получения фторангидритовых вяжущих с химическими и минеральными

добавками на нано -, микро - мезоуровнях, а также принципов управления составом, структурой и свойствами композиционных строительных материалов.

Установлена эффективность энергетических воздействий на нейтрализованное, кислое и отвальное фторангидритовое сырье, заключающихся в механическом диспергировании (по типу удар и истирание до удельной поверхности $450 \text{ м}^2/\text{кг}$) и тепловой обработке при температуре $200 - 900^\circ\text{C}$, 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_J , 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) - 46 %. С использованием химических добавок степень гидратации возрастает до 68 %, а степень заполнения порового пространства составляет 60 %.

Установлено по результатам тепловыделения, что раннее структурообразование фторангидритового вяжущего протекает по типу гидратации цемента и проявляется в периодической коллоидации гидратирующихся веществ в составе сырья, в основном растворимого ангидрита, и последующей кристаллизации двуводного 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 и уменьшением степени окисления аниона серы.

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 композитов.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии закономерностей 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 для производства вяжущих и композиционных строительных материалов. Впервые предложен способ приготовления вяжущих, в соответствии с которым, увлажненное до 15–17 % ФТС перемешивается в быстроходном смесителе в течение рационального времени, составляющем 1 мин, при скорости перемешивания 3000 об/мин с гипсовым вяжущим, состоящим, в основном из β -

полугидрата сульфата кальция (β -CaSO₄ · 0,5H₂O). 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 %;

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

– предложены способы модифицирования ФТС для получения строительных материалов, минуя стадию получения вяжущего, что позволяет повысить эффективность технологических процессов и успешно решать экологические вопросы;

– разработаны способы управления качеством, технологии производства сухих строительных смесей и стеновых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками основе фторангидритовое вяжущее (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 ФТАВ;

– 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 – 2,9–18 МПа, теплопроводностью – 0,13–0,44 Вт/м⁰С и сухие строительные смеси с прочностью на сжатие – 2–12 МПа, коэффициентом паропроницаемости – 0,07–0,1 мг/м·ч·Па, адгезионной прочностью – 0,3–0,65 МПа.

Методология и методы исследования базируются на основных положениях строительного материаловедения в области разработки композиционных материалов с учетом современных тенденций применительно к использованию вторичного сырья, анализу 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 прогнозирования процесса структурообразования ФТАВ использовалась программа Wolfram Mathematica, позволяющая контролировать процессы нейтрализации, гидратации и структурообразования вяжущих и композиционных материалов, что дает возможность прогнозировать свойства вяжущих 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 процесса структурообразования фторангидритовых вяжущих от начальных и конечных значений объемных фазовых характеристик вяжущего, 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 фторангидритового вяжущего, сопровождающийся по результатам кинетики тепловыделения чередующимися экзо – и эндотермическими эффектами в течение всего периода гидратации вяжущего и проявляются в периодической коллоидизации веществ 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 Doutschland*), инновационном форуме, двух международных выставках в г. Куньшань, 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 для докторских диссертаций, 4 работы включены в научную базу, индексируемую SCOPUS, в том числе 19 публикаций, входят в «Белый список». Результаты исследований отражены в 1 учебном пособии 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».

ГЛАВА 1. ДОСТИЖЕНИЯ НАУКИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

1.1 Композиционные строительные материалы на основе гипсовых вяжущих

Строительство является одной из определяющих областей экономики России и развитие отрасли направлено на выполнение стратегических государственных задач по обеспечению жильем широких слоев населения и энергосбережению. Одной из важнейших задач промышленности строительных материалов является развитие отечественного производства эффективных строительных материалов, которое должно быть в различных регионах РФ экономически обосновано с учетом спроса на рынке, оптимального использования имеющегося сырья, преимущественно местного или техногенного, максимальной экономии материальных и топливно- энергетических ресурсов исходя из экологической безопасности материалов, их производства и применения. При строительстве зданий возрастает потребность в стеновых материалах и отделочных сухих строительных смесях на основе гипсовых вяжущих для обеспечения комфортной среды жизнедеятельности человека, микроклимата в помещениях, требуемых декоративных и эксплуатационных характеристик, а также экологической безопасности.

Одной из главных задач строительной отрасли является разработка и производство строительных материалов с высокими технико-эксплуатационными характеристиками. Для обеспечения устойчивого развития и повышения технико-экономической эффективности отечественного производства строительных материалов и жилищно-гражданского строительства необходимо решить ряд проблем [1–5]:

- снижение материалоемкости возводимых зданий;
- снижение энергоемкости и экологической нагрузки на окружающую среду;

- повышение производительности труда в производстве строительных материалов;

- обеспечение пожарной и санитарно-гигиенической безопасности используемых строительных материалов.

Одним из путей успешного решения этих непростых задач является расширение производства гипсовых материалов и изделий, применение их в жилищном строительстве, особенно в малоэтажном. Обусловлено это распространением гипсового сырья и гипсосодержащих отходов, экологичностью, низкими расходами топлива на производство строительных материалов, низкими удельными капиталовложениями и металлоемкостью оборудования предприятий. Несмотря на эти преимущества гипсовые изделия не получили широкого применения в строительстве, что связано с недостаточным опытом производства и применения строительных гипсовых материалов, особенно водостойких. В настоящее время самым распространенным строительным вяжущим является портландцемент, производство которого составляет более 80 % от общего объема минеральных вяжущих. Производство портландцемента и изделий на его основе характеризуется высокими энергозатратами (энергоёмкость – 1680 кВт.ч/м³), а также выделениями в окружающую среду побочных продуктов в виде газов и пыли.

Одним из направлений снижения «цементоемкости» строительства зданий и сооружений является увеличение производства гипсовых вяжущих (более 15 % от общего объема минеральных вяжущих) и расширение их использования при изготовлении различных материалов. Расширение объемов производства изделий и конструкций на основе гипсовых вяжущих – резерв экономии топливно-энергетических ресурсов в строительстве. Это объясняется тем, что производство гипсовых вяжущих в 5–10 раз менее энергоёмко и в 2,4 раза дешевле чем производство цемента и извести. Не требуется больших энергозатрат на тепловую обработку изделий. В настоящее время производство гипсовых изделий в России и за рубежом ориентируется на заводскую технологию получения гипсовых изделий плотной структуры.

Стоит отметить, что темпы прироста выпуска гипсовых строительных материалов с 2010 г. увеличиваются [3].

Основной объем потребления гипса в России приходится на долю производства строительных отделочных материалов и изделий в виде гипсокартонных листов и сухих строительных смесей (32 %) [4]. На рисунке 1.1 приведена структура потребления гипса при изготовлении различных строительных материалов и изделий.

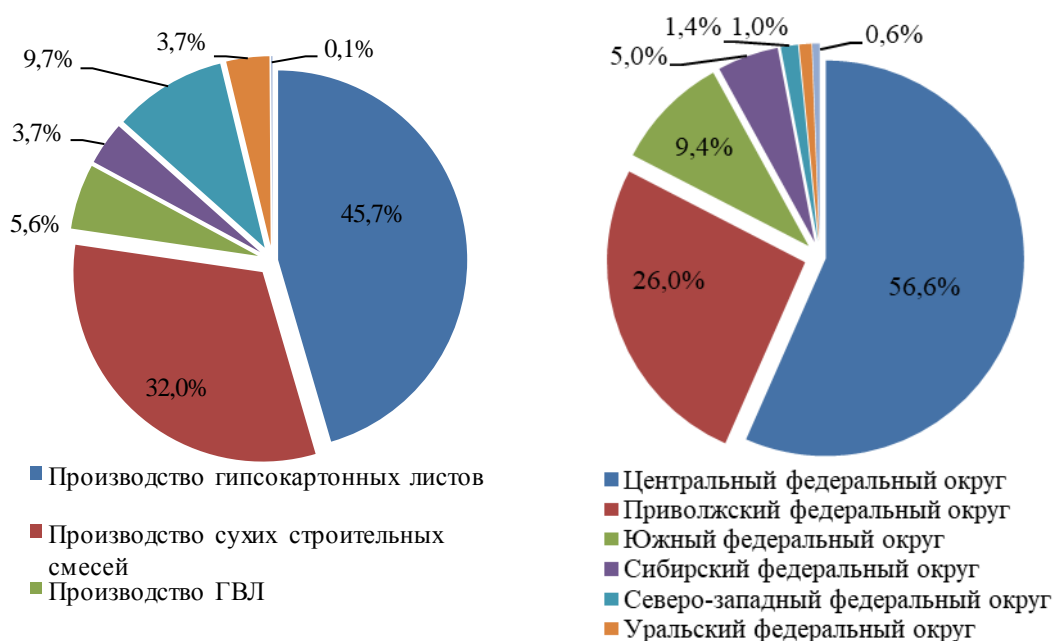


Рисунок 1.1 – Структура потребления гипса и регионального распределения запасов гипсового сырья в России

Высокая востребованность гипсовых строительных материалов обеспечивается особенностью качественных характеристик гипсовых вяжущих веществ: короткие сроки начала и конца схватывания; равномерность изменения объема при твердении; удобоукладываемость; хорошие звуко- и теплоизоляционные свойства; высокие огнезащитные характеристики; способность регулировать влажность в помещении; хорошая обрабатываемость; низкие технологические энергозатраты.

Недостатками композиционных строительных материалов на основе гипсовых вяжущих являются: высокая водопотребность вяжущего; высокое водопоглощение гипсового камня; ползучесть затвердевшего гипсового вяжущего; низкая водостойкость; коррозия стальной арматуры в гипсовых

изделиях [5–7], что ограничивает применение гипсовых вяжущих в производстве композиционных строительных материалов, стеновых и отделочных материалов.

Для составления прогноза развития производства гипсовых строительных изделий были выделены основные факторы, влияющие на их востребованность: темпы ввода в эксплуатацию жилых и коммерческих зданий; вытеснение обычных строительных растворов; уменьшение доли импорта; увеличение доли смесей на гипсовой основе.

Наибольший потенциал для роста производства гипсовых изделий имеется на рынках южных и центральных регионов, Урала, Сибири и Дальнего Востока. Самый высокий уровень насыщенности строительных объектов гипсовыми изделиями – это Москва и Санкт-Петербург (рисунок 1.1).

Рынок стеновых материалов сегодня составляет около 4 млрд шт. условного кирпича в год, а изделий из ячеистого бетона – 3,4 млн м³. Производство крупных стеновых блоков увеличивается ежегодно в среднем на 10 %.

В настоящее время в России растут объемы производства и использования стеновых и отделочных материалов на основе композиционных гипсовых и ангидритовых вяжущих, которые характеризуются низкой энергоемкостью и себестоимостью в сравнении с портландцементом и гипсом [8, 9]. Поризация стеновых материалов приводит к снижению энергоемкости производства, расширяет номенклатуру и улучшает функциональные и эксплуатационные свойства получаемых материалов. В развитии технологий и эффективного применения гипсовых материалов, изделий и конструкций в России большая работа проведена отечественными учеными: П.П. Будников, П.И. Боженков, Х.С. Воробьев, С.П. Зорин, А.В. Ферронская, А.В. Коровяков, А.Ф. Бурьянов. Производство изделий и сухих строительных смесей из гипсовых материалов эффективно развивается также в США, Канаде, Франции, Англии, Шотландии, Нидерландах, Польше и Германии.

Проведен анализ состояния в России объектов строительства на гипсовом вяжущем. Осмотрено и проанализировано более 300 жилых и общественных зданий, около 50 зданий производственного назначения на неводостойком

гипсовом вяжущем со сроком эксплуатации до 50 лет и более, более 50 жилых домов и 60 зданий производственного назначения на водостойком гипсовом вяжущем.

В настоящее время в России возможен выпуск широкой номенклатуры гипсовых материалов, изделий и конструкций, преимущественно для малоэтажного строительства: стеновые и перегородочные (камни гипсобетонные, блоки стеновые из поризованного бетона, гипсовый кирпич пресованный, плиты для перегородок, пазогребневые и экструзионные изделия), конструкционные (панели и блоки, внутренние стены из монолитного бетона, панели и плиты перекрытий и покрытий), отделочные (листы гипсокартонные, листы гипсоволокнистые, облицовочные плиты, архитектурно-декоративные изделия), акустические для звуко- и шумоизоляции помещений, облицовочные для внутренней и наружной облицовки, специальные для теплоизоляции и огнезащиты. Гипсовые материалы и изделия успешно применяются в надземной части зданий, кроме цоколя [10,11]. Наиболее распространенными являются сухие строительные смеси штукатурные, шпатлевочные с использованием гипсового вяжущего, состоящего в основном из β -полугидрата сульфата кальция (β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и ангидрита. Импортные сухие строительные смеси преимущественно изготавливаются на основе модифицированных гипсовых вяжущих, состоящих из растворимого, труднорастворимого и нерастворимого ангидрита, которые получают путем смешивания низко- и высокообжиговых продуктов термообработки гипсового камня и ангидрита. Путем изменения соотношения между сульфатсодержащими компонентами обеспечивается получение вяжущих с требуемыми свойствами: по срокам схватывания, водопотребности и прочности. При изготовлении сухих смесей с заданными характеристиками к сложному (модифицированному) гипсовому вяжущему при смешивании вводят различные функциональные добавки (ускорители твердения, пенообразующие, водоудерживающие). В России практически не производят многокомпонентные и композиционные гипсовые вяжущие. Это объясняется отсутствием эффективных отечественных модифицирующих добавок, а также

разработанных нормативных документов и технологических регламентов на изготовление композиционных гипсовых вяжущих. Одним из самых востребованных строительных материалов с применением гипсовых и гипсосодержащих вяжущих являются сухие строительные смеси: общестроительного назначения (кладочные растворы, штукатурные и декоративные штукатурки, шпатлевки, теплоизоляционные штукатурные и смеси для устройства полов); специального назначения (ремонтные безусадочные и расширяющиеся, для торкрет- и набрызг-бетонов, сухие краски); общетехнического назначения (огнезащитные) [10–13].

Основной областью применения гипсосодержащих сухих строительных смесей в настоящее время являются внутренние строительные работы при положительных температурах и относительной влажности в помещениях зданий менее 60 %, а также в условиях повышенных (более 30 °С) и высоких (выше 100 °С) температур. В настоящее время гипсовые вяжущие используются в штукатурных растворных смесях (гипсовых, известково-гипсовых), шпатлевках, в смесях для заделки швов и крепления облицовочных плиток, в мастиках для приклеивания сухой гипсовой штукатурки, а также в растворах для монолитных полов. Основными вяжущими в смесях являются разновидности гипсовых вяжущих, и лишь незначительная часть (около 10 %) - гипсосодержащее вторичное сырье [14–20].

Шпатлевочные сухие гипсовые смеси состоят из тонкодисперсных ингредиентов на основе гипсовых вяжущих β - или α -модификаций, ангидрита, композиционных гипсовых вяжущих вяжущих (гипсоцементно-пуццолановых, многофазовых гипсовых вяжущих), мелко - и тонкодисперсных наполнителей, а также химических добавок целевого назначения. Сухие строительные смеси предназначены: для тонкого и финишного выравнивания поверхностей стен и потолков; подготовки бетонных и оштукатуренных поверхностей под окраску или оклейку обоями; для облицовочных и реставрационных работ, для заделки продольных и поперечных стыков между ГКЛ и ГВЛ при отделочных работах, а также заделки швов при монтаже гипсовых пазогребневых плит. Шпатлевки

обладают хорошей адгезией к различным материалам и являются практически безусадочными. Преимуществом гипсовых шпатлевок является их быстрое затвердевание, что позволяет производить отделочные работы после нескольких часов их твердения [8,9]. Монтажные сухие гипсовые смеси представляют собой растворные смеси из неводостойких гипсовых вяжущих β - и α -модификаций или водостойких гипсовых вяжущих (гипсоцементно-пуццолановых или композиционных гипсовых вяжущих) со специально подобранным комплексом химических добавок. Такие смеси используют при монтаже внутренних перегородок из гипсовых пазогребневых плит, при облицовке внутренних поверхностей гипсокартонными и гипсоволокнистыми листами, а также при устройстве оснований для пола из гипсоволокнистых плит. Смеси на водостойких гипсовых вяжущих применяются также для кладки гипсовых камней, блоков и кирпичей. К наиболее известным видам гипсовых монтажных смесей относятся: Кнауф-Перлфикс, Гипсоконтакт-Боларс, Волма монтаж (ОАО «ГИПС» г. Волгоград).

Выравнивающие сухие гипсовые смеси для устройства пола представляют собой растворные смеси из неводостойких гипсовых вяжущих α - модификации, ангидрита, эстрих-гипса или водостойких гипсовых вяжущих (гипсоцементно-пуццолановые, композиционные гипсовые вяжущие) и химических добавок для увеличения удобоукладываемости раствора при одновременном снижении содержания воды. Наиболее распространенными гипсовыми смесями для устройства оснований пола являются: самовыравнивающиеся, быстротвердеющие, стяжки. Затвердевшие растворы из этих смесей обладают высокой прочностью и являются практически безусадочными. Основные физико-технические характеристики гипсовых штукатурных, монтажных, шпаклевочных, выравнивающих смесей, а также смесей для устройства полов приведены в таблице 1.1 [3–8].

Таблица 1.1 – Основные физико-технические характеристики сухих гипсовых смесей

| Изготовитель | Название смеси | Основные физико-технические характеристики сухих гипсовых смесей | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------|---|---|
| | | насыпная плотность, кг/м ³ | прочность при сжатии, МПа | Средняя плотность затвердевшего раствора, кг/м ³ | прочность на растяжении при изгибе, МПа |
| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 |
| Штукатурные смеси | | | | | |
| КНАУФ | Ротбанд | 730 | 3,4 | 950 | 1,5 |
| | Гольдбанд | 780 | 3,0 | 980 | 1,6 |
| | Машиненпутц МП-75 | 850–900 | 3,5 | 1000 | 1,8 |
| Российские фирмы | Юнис-Теплон | 800 | 2,5 | 925 | – |
| | Старатели | 1030 | 4–7 | 1160 | 1,5 |
| | Боларс | 895 | 4–7 | 1050 | 3 |
| | Волма-слой | 700 | 4–7 | 850 | 2 |
| | Consolit 500 | 825 | 6,6 | 980 | – |
| Шпаклевочные смеси | | | | | |
| КНАУФ | Нифлот | – | – | – | – |
| | Фуген-фюллер | – | 4,5–4,8 | – | 2,3–2,5 |
| Российские фирмы | Юнис | – | 5 | 1800 | – |
| | Боларс | – | 10 | – | 5 |
| | Волма-шов | 700–800 | 6 | 1100 | 2,5 |
| | Старатели-финишная | – | <4 | 1200 | – |
| | Кера-тэкс С25(белая) | 600–700 | 5 | – | 3 |
| Монтажные смеси | | | | | |
| КНАУФ | Перлфикс | 800–900 | 3–4,5 | – | – |
| Российские фирмы | Боларс-гипсоконтакт | 900–950 | 5 | – | 1,5–2,5 |
| | Волма-монтаж | 800–900 | 6 | 1300–1350 | 4 |
| Смеси для наливного пола | | | | | |
| КНАУФ | Флиссэстрих | 1600 | 38 | 2000 | 7 |
| | Дюннэстрих | 1700 | 25 | 1900 | 7 |
| | Нивелир шпахтель | 1550 | 22 | 1800 | 7 |
| АТЛАС | SAM | 1550 | 20 | 1800 | 4,5 |
| Российские фирмы | Альфа Пол С | 1200 | 15 | 1400 | 5,5 |
| | Боларс СВ-210 | – | 15 | 1550 | 8 |
| | Consolit 430 | 1000–1100 | <20 | – | 5 |
| | Старатели-быстротвердеющий пол | – | – | – | – |
| | – | 1300 | 20 | 1600 | 6,5 |

Гипсобетоны в общем объеме изготавливаемой гипсовой продукции (3,2 %) занимают последнее место. По ГОСТ 25192–2012 гипсобетоны классифицируют по следующим признакам: назначению, средней плотности, виду гипсового вяжущего, виду и крупности заполнителя, структуре, условиям уплотнения. Для улучшения потребительских свойств гипсобетона используют различные приемы:

применение химических и минеральных добавок, методы поризации, прессования, гидрофобизации. Российскими учеными накоплен большой объем данных для реализации в производство различных стеновых и отделочных материалов с регулируемые свойствами. Поскольку половина мировых запасов гипсового природного и вторичного сырья находится в России, наша страна может стать ведущей по производству и применению строительных материалов на основе различных видов гипсовых вяжущих.

1.2 Гипсовое сырье для производства строительных материалов

На основании опыта производства гипсовых вяжущих, полученных тепловой обработкой гипсового и гипсоангидритового камня, их свойства зависят от генезиса гипсового сырья, структуры и текстуры, а также наличия примесей. Недостаточно изученными остаются вопросы влияния важнейших признаков CaSO_4 различного генезиса на гранулометрию, морфологию поверхности, кинетику гидратации и, как следствие, характеристики полученных гипсовых вяжущих и свойства композиционных гипсовых материалов. В России качество гипсового сырья регламентируется по содержанию двугидрата сульфата кальция, содержанию кристаллизационной воды и размеру фракций (ГОСТ 4013–2019). Ангидритовый и гипсоангидритовый камень для производства гипсовых вяжущих не используется. Фазовый состав гипсовых вяжущих, полученных тепловой обработкой гипсового камня, является важной характеристикой, влияющей на свойства и применение в производстве материалов. Перспективными являются многофазовые вяжущие, которые получают варьированием соотношений между различными модификациями гипсовых вяжущих, в том числе и вяжущие, полученные из вторичного сырья, содержащие различные фазы сульфата кальция. С целью рационального использования гипсовых вяжущих при производстве композиционных строительных материалов разработана классификация вяжущих по функциональным признакам (таблица 1.2) [1–4].

Таблица 1.2 – Классификация и применение гипсовых вяжущих для производства строительных материалов

| Вид гипсовых вяжущих веществ | Область применения |
|---|--|
| Обжиговые неводостойкие (воздушные) гипсовые вяжущие вещества | |
| Гипсовое вяжущее марок Г-2– Г-7 | Смешанные гипсовые вяжущие, сухие смеси, изделия и детали |
| Гипсовое вяжущее марок Г-7, Г-25 (формовочный, высокопрочный, технический) | Легкие бетоны, декоративные и архитектурные детали, самонивелирующиеся полы |
| Ангидритовое вяжущее | Смешанные ангидритовые вяжущие, легкие и ячеистые бетоны, стяжки под полы, искусственный мрамор |
| Эстрих-гипс или высокообжиговый гипс | |
| Специальное ангидритовое обжиговое вяжущее (отделочный ангидритовый цемент) | Мелкозернистые бетоны, растворы, ячеистый бетон, архитектурно-строительные изделия |
| Смешанные и водостойкие гипсовые вяжущие вещества | |
| Гипсоцементно-пуццолановые и гипсоцементно-шлакопуццолановые вяжущие | Строительные растворы и легкие бетоны. бетоны, способные к гидравлическому твердению; строительные изделия, детали и конструкции |
| Композиционные гипсовые вяжущие | |
| Композиционные ангидритовые вяжущие | |
| Гипсоизвестковошлаковые вяжущие | Мелкоштучные строительные изделия из легкого и ячеистого бетона |
| Композиционные гипсополимерные вяжущие | Облицовочные материалы, сухие строительные смеси, материалы для обустройства интерьеров и фасадов |

Проведенный автором анализ показывает, что гипсовое сырье, в том числе и вторичное, следует рассматривать как основное для производства различных строительных материалов [5–17].

К гипсовым вяжущим нового поколения относятся водостойкие гипсовые вяжущие (ВГВ), гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ), композиционные гипсовые (КГВ) и ангидритовые вяжущие (КАВ), которые представляют собой однородную смесь гипсового или ангидритового вяжущего (50–80 %) с органоминеральным модификатором, получаемым совместной механохимической активацией портландцемента (или извести), кремнеземистого компонента, суперпластификатора и других модифицирующих добавок, композиционные гипсополимерные вяжущие (КГПВ), гипсоизвестково-шлаковые

вяжущие (ГИШВ), композиционные гипсополимерные вяжущие (КГПВ), гипсоизвестково-шлаковые вяжущие (ГИШВ) [3]. Доля запасов гипсового камня в Сибирском федеральном округе незначительна и составляет всего 5 %. В связи с этим дополнительные транспортные расходы приводят к удорожанию гипсовых строительных материалов для строительных организаций Сибири. Для Сибирского региона гипсовые вяжущие могут быть заменены гипсосодержащими побочными продуктами производства (фторангидрит, фосфогипс, борогипс) [20 - 23].

По данным А.В. Ферронской [23], в настоящее время насчитывается порядка 50 видов вторичного гипсосодержащего сырья. Название гипсосодержащего сырья, как правило, характеризует его происхождение, химический и фазовый составы. Наиболее распространёнными являются следующие гипсосодержащие отходы:

- фосфогипс и фосфополугидрат – отход сернокислого производства минеральных удобрений (20–22 млн т/год). В зависимости от химического и фазового состава различают апатитовый и фосфоритовый фосфогипс;
- борогипс – отход сернокислого производства борной кислоты (более 0,5 млн т/год). Различают доломитовый и ашаритобороцитовый борогипсы;
- гидролизный гипс – отход технологической обработки целлюлозы (более 0,2 млн т/год). Обычно содержит примеси сернистой кислоты, декстрина, ксилана и фурфурона;
- фторогипс (фторангидрит) – отход сернокислотного производства плавиковой кислоты из плавикового шпата. В состав фторогипса входит до 70 % растворимого ангидрита, 20 % двуhydrата и полугидрата сульфата кальция, 2–6 % плавикового шпата;
- хлорогипс – отход сернокислотной обработки рассолов. Хлорогипс состоит в основном из бишофита. Его иногда называют магнегипс, рапной гипс). Содержание хлорионов в нем примерно 2–3 %;

- феррогипс (кремнегипс) – продукт, получаемый обработкой железного купороса известковым тестом; нередко это шламовые отходы раствора железного купороса, содержащие до 40 % дигидрата сульфата кальция и 6–7 % оксида кремния;
- сульфогипс – отход очистки специальными методами промышленных газов, содержащих SO_2 ;
- титаногипс – отход сернокислотной переработки титанового сырья, в основном ильменита. Он содержит титановые материалы, оксиды алюминия, железа и соли сульфата аммония;
- цитрогипс – отход биохимического производства лимонной кислоты (0,03–0,04 млн т/год);
- тартратогипс – отход производства винной кислоты (0,015 млн т/год);
- витаминный гипс – отход производства витамина А, содержащий примеси: метанола – 2,2–,6 %; ацетона – 2,8–3,9 %; α - и β - ионона – 5,6–8,8 % [6].

В состав гипсосодержащих отходов входят различные формы сульфата кальция: полугидрат сульфата кальция, ангидрит, двугидрат сульфата кальция. Мономинеральное вторичное сырье содержит не более одной фазы сульфата кальция (цитрогипс, гидролизный гипс), полиминеральное сырье содержит несколько сульфатных фаз (фосфополугидрат, борогипс, фторангидрит). Проведенный автором анализ показывает, что этот природный ресурс и вторичное гипсовое сырье следует рассматривать как основное для производства строительных материалов [11–16]. Важной характеристикой гипсосодержащих отходов является зерновой и химический состав, форма зерен сульфатов кальция.

В целом применение гипсосодержащих отходов, ежегодный объем которых во много раз превышает добычу природного гипсового сырья, позволит уменьшить использование природного гипсового сырья и решить задачи охраны окружающей среды, уменьшения энергоемкости строительных материалов.

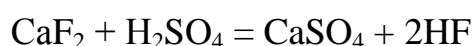
Областью применения природного гипсового минерального сырья и гипсосодержащих отходов в настоящее время является гипсовая промышленность

(производство гипсовых вяжущих), цементная промышленность (регулирование сроков схватывания), химическая промышленность, бумажная промышленность и сельское хозяйство (для гипсования почв). Производство и использование гипсосодержащих вяжущих с отходами при изготовлении стеновых и отделочных материалов осуществляется неэффективно в связи с отсутствием инновационных технологий подготовки отходов, составов и процессов формования изделий, отличающихся от классических производств на основе природного гипсового камня.

Особый интерес в производстве гипсосодержащих вяжущих представляют отходы химического производства, в состав которых входят соединения, способные в определенных условиях формировать структуры твердения. Как правило, остаточные примеси в продуктах основного производства являются вредными, что вызывает необходимость их модифицирования на конечном этапе технологического процесса. К таким отходам, содержащим сульфаты кальция, относится ФТС, побочный продукт производства фтористого водорода и других фторидов, которые применяются при изготовлении термостойких пластмасс в качестве растворителя спиртов и эфиров, а также катализаторов процесса полимеризации. По экспертным оценкам в мире ежегодно образуется порядка 160 тыс. т синтетического гипса, из которых 150 тыс. т ФТС [19].

Для обеспечения строительного рынка Сибирского федерального округа гипсовыми стеновыми материалами рекомендуется использовать фторангидрит. В Томской области на Сибирском химическом комбинате ежегодно образуется до 25 тыс. т ФТС [20–22]. Распределение ФТС по России представлено на рисунке 1.2.

В промышленных условиях ФТС образуется при взаимодействии природного или синтетического фторида кальция с концентрированной серной кислотой. Измельченный плавиковый шпат смешивается с серной кислотой во вращающихся печах при 160–280 °С. При переработке плавикового шпата выход фторангидрита составляет 1,75 т на 1 т сырья. Процесс химического взаимодействия протекает по уравнению:



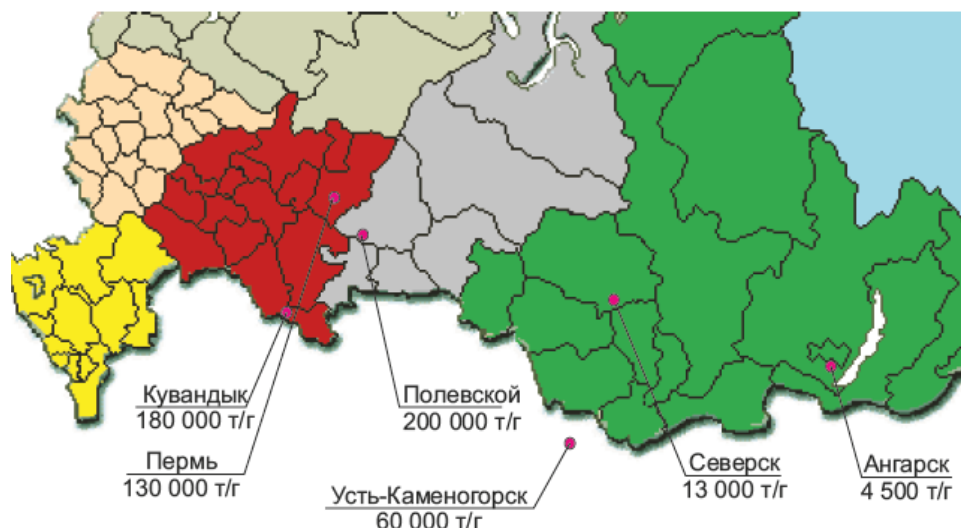


Рисунок 1.2 Распределение фторангидритового сырья в России

Промышленный способ получения фтористого водорода и фторангидрита путем сернокислотного разложения плавикового шпата в барабанных вращающихся печах обладает значительной металлоемкостью и сложностью в осуществлении автоматизации процесса сернокислотного разложения [20–22].

ФТС образуется в виде тонкозернистого и мелкокристаллического ангидрита, на кристаллической решетке которого адсорбирована остаточная серная кислота. Отдельные участки структуры имеют скрытокристаллическое строение и представлены полугидратом сульфата кальция. Имеются включения неразложившегося флюорита и некоторое количество примесей, зависящих от исходного сырья и применяемой технологии [21, 22].

В настоящее время ФТС применяется в качестве пигмента в строительных смесях и регулятора сроков схватывания цементных композиций [11], производства буровых растворов [20], ангидрито-пенополистирольных строительных отделочных изделий [20], пазогребневых перегородок [21], ангидрито-стружечных строительных смесей [22].

Вещественный состав ФТС различных предприятий представлен в основном нерастворимым ангидритом, содержание которого зависит от качества исходного сырья, технологии производства, концентрации остаточной серной кислоты.

В России ФТС в производстве строительных вяжущих практически не используется. Это обусловлено особенностями химико-минералогического состава материала и существенным отличием от природного гипсового сырья. ФТС различных предприятий отличается по количественному и качественному составу. ФТС Сибирского химического комбината (г. Северск, Томская область) практически не используется в строительстве. Незначительная его часть применялась в качестве добавки в производстве цемента на Топкинском цементном заводе. На ООО «Русал Ачинск» накоплено значительное количество отвального фторангидрита, который практически не используется. Основным поставщиком фторангидритового сырья, готового для применения в строительстве, является АО «ГалоПолимер», г. Пермь.

Вмешательство в технологический процесс основного производства с целью регулирования свойств ФТС практически невозможно [11]. Необходимо создание узла нейтрализации ФТС непосредственно в цехе производства фтористого водорода с обеспечением получения ФТС стабильного качества для использования в дальнейшем в производстве ФТАВ и композиционных материалов на их основе. Транспортировка кислого ФТС к месту его использования затруднена в связи с адсорбированной на зернах остаточной кислотой. Нейтрализованное ФТС можно транспортировать любыми видами транспорта.

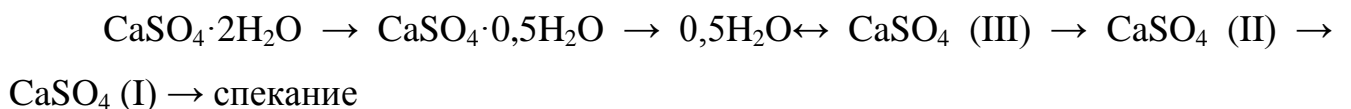
В связи с развитием малоэтажного жилищного строительства ведется поиск малоэнергоёмких и дешевых нетрадиционных строительных материалов из местного сырья и отходов промышленности, удовлетворяющих санитарно-гигиеническим и радиометрическим требованиям.

Для разработки ресурсо- и энергосберегающих технологий производства ФТАВ, стеновых и отделочных материалов на их основе необходимо провести комплексные исследования по усовершенствованию основного процесса сернокислотного разложения плавикового шпата и созданию эффективной энергосберегающей технологии подготовки твердых отходов производства для использования фторангидрита в качестве исходного сырья при изготовлении

стеновых материалов с заданными технологическими и эксплуатационными характеристиками. При этом необходимо изучить процессы структурообразования ФТАВ, их отличие от традиционных ангидритовых вяжущих, а также эффективно управлять качеством продукции на разных этапах ее жизненного цикла. Использование ФТАВ требует системной классификации вяжущего и материалов на его основе, способов активации вяжущего для производства композиционных строительных материалов.

1.3 Физико-химические и технологические проблемы структурообразования гипсовых вяжущих

Исследованию вопросов гидратации и структурообразования вяжущих на основе полуводного и безводного сульфата кальция (ангидрита) посвящено много работ, однако нет единого мнения, объясняющего механизм этого процесса. В работах [24–26] систематизированы и представлены результаты исследований по идентификации фаз в твердеющей гипсоангидритовой системе. Установлено 5 фаз: дигидрат сульфата кальция, полугидрат сульфата кальция, ангидрит I, ангидрит II и ангидрит III (таблица 1.3). При температурном воздействии на гипсовый камень происходит переход из одной фазу в другую следующим образом:



По способности сульфата кальция растворяться в воде при изменении температуры установлено, что стабильной фазой в твердеющей системе при температуре ниже 42 °С является двуводный гипс, а при 58 °С – ангидрит II [3,4]. Однако ангидрит не выделяется из водных растворов при температуре до 98 °С, устойчивой фазой является дигидрат сульфата кальция. Выше температуры 98 °С дигидрат переходит в полугидрат из-за низкой энергии образования центров кристаллизации. Путем постепенной дегидратации полугидрата при температуре 50 °С в вакууме или при атмосферном давлении образуется ангидрит III. В зависимости от состава исходного материала получают α- и β- растворимые

ангидриты. Они не рассматриваются как индивидуальные фазы в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и различаются степенью совершенства кристаллической решетки, размерами и морфологией зерен. Ангидрит III не устойчив и уже на воздухе быстро переходит в полугидрат. Кристаллические решетки ангидрита III мало отличаются по своему строению (таблица 1.3) [26–28].

Существуют различные представления по вопросам твердения строительных композиций на основе сульфата кальция. Согласно коллоидной теории Михаэлиса, процесс твердения вяжущего сводится к появлению коллоидных систем, образующихся путем набухания частиц вяжущего в воде и последующего прорастания этого геля кристаллическими новообразованиями.

А.А. Байковым разработана теория коллоидно-химического твердения вяжущих веществ [25]. Согласно этой теории процесс твердения вяжущего разделяется на три периода:

1. Подготовительный, или период растворения составляющих вяжущего до насыщения раствора;
2. Период коллоидации, когда в результате топохимической реакции в насыщенный раствор переходят гидратные формы в виде частиц коллоидных размеров;
3. Период образования кристаллического сростка за счет растворения мелких коллоидных частиц с последующей их кристаллизацией.

Таблица 1.3 - Характеристики фаз системы соединений сульфата кальция.

| Показатель | Условия | Фазы | | | | | | |
|--|------------------|--|--|------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|--------|
| | | Дигидрат CaSO ₄ ·2H ₂ O | Полугидрат CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | | Ангидрит III CaSO ₄ | Ангидрит II CaSO ₄ | Ангидрит I CaSO ₄ | |
| Природный минерал | | Гипс | Бассанит | | Ангидрит | | | |
| Температура образования, °С | в лаборатории | | 100 | 45 | 50 | 100 | 177 (из α полугидрата) 400 (из β полугидрата) | 1180 |
| | в промышленности | – | 105 135 | 125 180 | 110 220 | 290 310 | 350 400 800 | |
| Молекулярная масса, г | по стехиометрии | 171,17 | 145,15 | | 136,14 | | 136,14 | 136,14 |
| Плотность, г/см ³ | в лаборатории | 2,328 | 2,757 | 2,619 | 1,587 2,484 | | 2,899÷2,985 | – |
| Содержание кристаллизационной влаги | по стехиометрии | 20,92 | 6,21 | | 0 | | 0 | 0 |
| | в промышленности | – | 8 | 6,21 12 | 0,02 | 0,6 | 0 | 0 |
| Растворимость в воде, г на 100 мл раствора | при 3 °С | 0,181 | 0,825 1,006 | | 1,15 | | 0,377 | – |
| | при 20 °С | 0,204 | 0,67 | 0,88 | 0,67 | 0,88 | 0,298 | – |
| | при 50 °С | 0,204 | 0,425 | 0,461 | 0,48 | | 0,184 | – |

По мнению П.А. Ребиндера [26], основным физико-химическим процессом, определяющим ход структурообразования в суспензиях и пастах, является самопроизвольное диспергирование частиц вяжущего под влиянием адсорбционного и химического воздействия водной среды. Для гидратационного твердения вяжущих необходимы определенные условия срастания контактов между кристалликами новообразований [26, 27]. Структурообразование при кристаллизации двугидрата протекает в две стадии. На первой стадии происходит формирование каркаса кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристалликами новообразований. На второй стадии происходит обрастание уже имеющегося каркаса. В соответствии с предложенной схемой большое внимание уделяется вопросу возникновения кристаллической структуры, как главному стержню при твердении вяжущего.

По результатам анализа экспериментальных данных большинство исследователей придерживаются гипотезы о смешанном механизме взаимодействия вяжущих с водой, когда гидратация происходит одновременно как топохимически, т. е. на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, так и с растворением частиц вяжущего.

По А.В. Волженскому [27], механизм образования гидратных соединений зависит от свойств исходных веществ и условий, при которых осуществляется реакция с водой. При большой внешней и внутренней поверхности, хорошей реакционной способности частиц вяжущего, а также небольшом количестве воды в смеси преимущественно происходит прямое присоединение воды к твердой фазе. Не исключается вероятность, что в начале твердения гидратация вяжущего будет идти по одной схеме, а в дальнейшем – по другой.

Большой вклад в развитие современных представлений о кристаллизационном механизме твердения внес В.Б. Ратинов. На примере гидратации полугидрата сульфата кальция, сравнивая скорости реакций в растворе и на поверхности твердой фазы, он показал, что процесс структурообразования проходит через раствор [24]. Расчетами автор доказал, что энергетически выгоднее растворение частичек вяжущего, чем гидратация в

твердой фазе. Топохимическая схема процесса образования гидрата при твердении вяжущего не может быть определяющей. При описании кинетики гидратации указывается, что продолжительность реакции гидратации полуводного гипса зависит от величины пересыщения, возникающего в суспензиях, а ускоряющее или замедляющее действие различных добавок на процесс твердения сводится к их влиянию на скорость растворения как полугидрата, так и дигидрата. Результатами исследований других ученых [29–40] дополняются объяснения механизма гидратации гипса. После затворения и перемешивания гипса с водой полугидрат диссоциирует на ионы, пока не будет достигнута концентрация насыщения. Растворимость полугидрата больше, чем дигидрата, поэтому полученный раствор является перенасыщенным по отношению к дигидрату. Процесс растворения неупорядоченного β -полугидрата протекает быстрее, чем полугидрата, состоящего из хорошо оформленных кристаллов. После затворения может выделяться небольшое количество тепла, что объясняется процессами смачивания и растворения минералов вяжущего. Гидратация растворимого ангидрита и переход в дигидрат осуществляется через полугидрат. В течение индукционного периода образуются зародыши кристаллов дигидрата, которые возникают как в растворе, так и на поверхности зерен полугидрата. Скорость гидратации в индукционный период небольшая, вследствие малой поверхности образующихся кристаллов дигидрата, и определяется скоростью зародышеобразования, а также скоростью роста кристаллов. Из зародышей дигидрата, на участках с более высокой концентрацией раствора, образуются конгломераты дигидрата. Чем меньше размеры и больше плотность упаковки частиц дигидрата, тем прочнее их связь с водой. С увеличением длительности гидратации увеличивается суммарная поверхность зерен дигидрата, поверхность полугидрата уменьшается. По мере срастания и переплетения кристаллов дигидрата гипсовая смесь постепенно превращается в затвердевшее камневидное тело.

Затвердевший гипсовый камень имеет поликристаллическую структуру, которая зависит от свойств исходных материалов, технологических факторов и условий кристаллизации в процессе гидратации.

Во многих работах указывается, что образование структуры гипсового камня при кристаллизации двугидрата протекает в две стадии. На первой стадии формируется каркас кристаллизационной структуры, на второй – обрастание уже имеющегося каркаса. При этом происходит как рост прочности структуры, так и уменьшение объема материала за счет проявления внутренних растягивающих напряжений, возникающих при росте кристаллов. Конечная прочность зависит от растворимости исходного вяжущего и суммарной скорости его растворения. Для достижения наибольшей прочности структуры необходимы оптимальные условия гидратации, обеспечивающие возникновение кристалликов новообразований достаточной величины, при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры.

Большой интерес представляют вяжущие, формирующие структуру твердения путем реакций кислотно-основного взаимодействия. Первая попытка систематизации вяжущих по этому признаку была сделана В.Ф. Журавлевым [32], который все известные вяжущие разделил на несколько групп, показав, что в основе твердения каждой из них лежат индивидуальные химические процессы. Работами Д.И. Чемоданова с сотрудниками ТГАСУ показана возможность формирования структур твердения на основе большого числа реакций кислотно-основного взаимодействия [33–35]. Структурообразование в них основано на химическом взаимодействии исходных компонентов, протекающем с образованием солей соответствующего состава, которые формируют структуры твердения. В зависимости от реакционной способности рассматриваемых твердеющих систем, структурообразование в них возможно в условиях гидротермальной, автоклавной и термообработки.

В работах А.И. Кудякова показано формирование сульфатсодержащих структур твердения на основе природного ангидрита и гипсового камня при различных температурах и давлениях [35].

Значительный интерес представляют работы по формированию структур твердения вяжущих в присутствии добавок, в зависимости от их природы, состава и концентрации в системе.

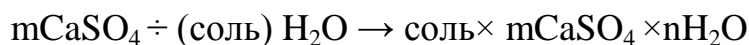
В соответствии с классификацией добавок, предложенной В.Б. Ратиновым, за основу принят механизм их действия на процессы гидратационного твердения. Все добавки разделены на классы: добавки, изменяющие растворимость вяжущих и не вступающие с ними в химическое взаимодействие; добавки, реагирующие с вяжущими с образованием труднорастворимых соединений на зернах вяжущего [36].

Ф.Л. Глекель предлагает добавки разделить на 2 класса: добавки, изменяющие состав жидкой фазы, но сами не участвующие в создании структуры твердения (ПАВ, электролиты), и добавки, участвующие в формировании структуры материала [37].

Для повышения прочности и водостойкости материалов рекомендуется вводить в вяжущее тонкомолотые добавки: золу, негашеную известь, бой кирпича и другие, т. к. твердые частицы могут быть зародышами кристаллизации, ускоряющими процесс структурообразования. Это объясняется тем, что на границе твердого вещества с жидкостью уменьшается работа, необходимая для образования зародышей. Исходя из термодинамической концепции адгезии достаточно прочные контакты между связующим и наполнителем возможны только в том случае, если поверхностная энергия наполнителей выше поверхностной энергии частичек связующего. Для этого наполнители активируют химическим способом, механической обработкой, воздействием электрических и магнитных полей. Повышение адгезионной прочности объясняется улучшением смачиваемости и активности поверхности заполнителя предварительной химической обработкой [41– 45].

Исследования по вопросам гидратации ангидрита были проведены еще в 1940 г. П.П. Будниковым [38, 39]. Определены закономерности влияния отдельных добавок на гидратацию ангидрита. В качестве добавок использованы соли серной, азотной, соляной кислот, а также их комплексы. Сульфатные

добавки повышают относительное перенасыщения в растворе за счет снижения растворимости ангидрита и обеспечивают быструю кристаллизацию двуводрата из раствора. Для управления процессом структурообразования ангидритового вяжущего необходимо научно обосновать выбор активатора твердения, т. к. они влияют не только на схватывание, но и на деформацию усадки, расширение затвердевшего камня. Твердение ангидритового цемента происходит в результате гидратации нерастворимого ангидрита с последующей его перекристаллизацией. В присутствии воды и активатора твердения на поверхности частиц ангидрита первоначально образуются неустойчивые сложные гидраты, которые затем распадаются с образованием двуводного гипса.



Прочность ангидритового цемента зависит от формы и размеров сформировавшихся кристаллов двуводного гипса. Активаторы твердения ангидритового цемента можно разделить на три группы:

- кислоты и соли, которые являются носителями ионов водорода;
- сульфаты щелочных и тяжелых металлов, которые создают в растворах нейтральную или слабокислую среду и имеют общий анион;
- соединения, отличающиеся щелочным характером, которые являются носителями ионов гидроксильной группы. Некоторыми авторами показана предпочтительность сульфатных активаторов [3, 22, 26].

Е.В Сулимова [40] отмечает, что при взаимодействии нерастворимой формы ангидрита с водой наблюдается большая продолжительность растворения во времени и отсутствие явления пересыщения. Это объясняется тем, что цепочка ангидрита с расстоянием между ионами 0,31–0,32 нм при обезвоживании двуводрата сохраняет свою ориентацию. При обезвоживании двуводрата до полугидрата и растворимого ангидрита расстояние между ионами несколько увеличивается, что замедляет их активность при взаимодействии с водой.

П.А.Ребиндер и А.В.Волженский объясняют зависимость активности ангидрита от его координационного окружения Авторы [26, 36, 41].

Гидравлическая активность нерастворимого ангидрита зависит от кристаллической структуры и наличия или отсутствия в ней дефектов, поэтому для ускорения твердения необходимо внести изменения в кристаллическую решетку ангидрита путем его измельчения или применения активаторов твердения. От вида активирующей добавки зависит механизм структурообразования ангидритовых вяжущих. Ускорение структурообразования происходит при использовании активаторов, повышающих растворимость ангидрита или способствующих образованию зародышей новообразований. Наибольшим ускоряющим эффектом структурообразования обладают катионы и добавки, имеющие низкое отношение заряда к радиусу.

О.П. Мчедлов-Петросян [42] утверждает, что сульфаты щелочных металлов образуют с ангидритом двойные соли. Аналогично действуют тонкомолотый двугидрат и щелочные активизаторы.

Для повышения водостойкости ангидритовых вяжущих вводят известь совместно с активными минеральными добавками (трепелом, опокой, золой, гранулированными шлаками) [43–47]. Для повышения скорости структурообразования предложено использовать различные способы энергетических воздействий, включая электрохимическую и электроимпульсную активацию воды затворения. Эффективным способом повышения активности добавок является их отдельная или совместно с вяжущим механохимическая или ультразвуковая активация [45, 46]. Следует отметить некоторые противоречия во взглядах исследователей на механизм действия добавок. Это может быть объяснено различием исходных исследуемых продуктов, а также недостаточной изученностью механизма действия активаторов на структурообразование ангидритовых вяжущих. В работах [48–51] систематизированы виды добавок по назначению для повышения качества гипсосодержащих вяжущих: супер- и гиперпластификаторы, замедлители и ускорители схватывания, гидрофобизирующие, водоудерживающие, минеральные модификаторы, тем самым расширена область применения гипсовых вяжущих и материалов на их основе [51–58]. Однако основным классификационным признаком добавок

остается механизм их действия, по которому добавки делятся на пять классов: сильные и слабые электролиты, центры кристаллизации, поверхностно-активные добавки, адсорбирующиеся на гипсосодержащих вяжущих и уменьшающие скорость образования зародышей кристаллизации, вещества, реагирующие с гипсосодержащим вяжущим с образованием труднорастворимых фазовых пленок, комплексное двух - и многокомпонентные добавки [36]. К ускорителям относят добавки, представленные в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Ускорители твердения ангидритовых вяжущих (по П.П. Будникову и Ю.М. Буту)

| Вид добавки | Количество добавки, % массы вяжущего | Примечание |
|--|---|----------------------------|
| NaHSO ₄ + CuSO ₄ | 1,6–2,0 | Соотношение добавки 1:1 |
| Na ₂ HSO ₄ + CuSO ₄ | 1,6–2,0 | |
| NaHSO ₄ + FeSO ₄ | 1,6–2,0 | |
| Отход производства сернистого натрия | 3,0–5,0 | – |

Российские и зарубежные ученые [56–66] установили, что процессы гидратации и твердения нерастворимого и растворимого ангидрита зависят от вида сырья, его химического состава, от вида и режимов обжига, количества воды, а также от вида и количества катализатора твердения и технологических параметров (рисунок 1.3). Процессы структурообразования композиционных материалов на основе гипсоангидритовых и ангидритовых вяжущих изучались в работах зарубежных ученых: Ф.Ф. Алксниса, К. Андерсона, Х. Брюкнера, Е. Дейлера, Д. Кнефеля, Г. Линка, А. Мура, Х.-Б. Фишера, О. Хеннинга, Г. Линка [63, 65]. Х.-Б. Фишер установил, что гидратация ангидрита связана с процессами кристаллизации и происходит при низком содержании воды и высоком давлении [63].

Процессы структурообразования гипсоангидритовых и ангидритовых вяжущих из попутных продуктов промышленности изучались Ю.Г. Мещеряковым, П.Ф. Гордашевским, А.И. Кудяковым, П.П. Сучковым, В.Г. Клименко. Так в работах Ю.Г. Мещерякова [66, 67] установлено, что кислые и органические примеси в сырье на основе фосфогипса и витаминного гипса существенно влияют на свойства вяжущего, замедляют схватывание и твердение.

Основными способами устранения негативного влияния примесей и ускорения процесса гидратации вяжущего являются промывка исходного сырья водой или использование щелочных и сульфатных активаторов.



Рисунок 1.3 – Классификация добавок по механизму действия

Процессы гидратации и твердения нерастворимого и растворимого ангидрита зависят от вида сырья, его химического состава, от вида и режимов обжига, количества воды, а также от вида и количества катализатора твердения и технологических параметров (тонкости помола, способа производства). Сведения о взаимном влиянии различных фаз сульфата кальция противоречивы, не систематизированы, это можно объяснить недостаточной изученностью генезиса исходного сырья на свойства вяжущих. В работах [58–66] рассмотрен способ создания многофазовых гипсоангидритовых вяжущих. В качестве активатора для нерастворимого ангидрита использован термически обработанный природный гипс, содержащий активные фазы сульфата кальция, которые при протекании процесса гидратации насыщают раствор ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-} , вследствие чего происходит поляризация молекулы воды. При этом анионы формируют центры кристаллизации и обеспечивают условия для растворения и гидратации нерастворимого ангидрита. В качестве критериев подбора активирующих добавок и способа управления структурообразованием ангидритовых вяжущих предложили использовать значения pH и pCa суспензий из кристаллогидратов ангидрита с активаторами. Наибольший эффект при активации ангидритового

вяжущего происходит при рН 4–6,6 и рСа 2,1–3,2. Авторы считают, что «введением одного соединения невозможно достичь оптимальных условий активации процессов гидратации и твердения ангидрита, если он получен обжигом продуктов нейтрализации сернокислотных стоков, характеризующихся непостоянством состава. Эту задачу можно решить с помощью комбинированных добавок из кристаллогидратов Al^{3+} , Cu^{2+} , Na^+ . Рациональный состав выбранной комплексной добавки подбирали методом математического планирования. Проведенный анализ показал, что в качестве активатора в ангидритовое вяжущее целесообразно вводить комбинированные добавки с рН = 4–6,6 и рСа = 2,1–3,2, что обеспечивает оптимальные условия для гидратации и кристаллизации вяжущего.

Авторы [68], выделяют два способа изменения активности ангидритовых вяжущих: повышение активности за счет гидролиза сульфата кальция и уменьшение активности, за счет гидролиза примесей, при этом максимальную активность имеют продукты термообработки природного гипса при температуре 300 – 400 °С. Исследования по многофазовым гипсовым вяжущим позволили выделить два типа вяжущих: гипсоангидритовые, с содержанием ангидрита II менее 50 %, ангидритогипсовые, с содержанием ангидрита II более 50 %. Введение ангидрита II в различные формы сульфата кальция повышает их водостойкость, сроки схватывания, понижает В/Г, меняет механическую прочность вяжущих. Величина рН суспензий сульфата кальция играет важную роль в процессе его растворения, гидратации и кристаллизации. Оптимальными являются условия гидратации в слабокислой среде (рН = 5,5–5,7), переходящей в нейтральную (рН = 7,0 – 7,2)

В работах определена роль суперпластификаторов на прочность и величину водогипсового отношения ангидритового камня. Основная роль суперпластификатора в гипсовой водозатворенной композиции заключается в увеличении ξ -потенциала материала и снижении за счет этого водогипсового отношения смеси при сохранении подвижности. Эффект действия суперпластификатора в значительной мере зависит от исходной модификации вяжущего. Роль суперпластификатора в повышении дисперсности

новообразований гипсового вяжущего вторична и не оказывает заметного влияния на структурообразование [55].

Перспективным способом повышения эффективности применения гипсовых и ангидритовых материалов является создание многокомпонентных систем модификацией вяжущего микро-, ультра- и нано- дисперсными добавками, изучение физико – химических процессов, влияющих на их конечные свойства. Установлены закономерности влияния многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на прочность гипсового камня. При одинаковом содержании нанотрубок в гипсовом камне (0,035 %) максимальный прирост прочности достигается при использовании окисленных углеродных нанотрубок (УНТ) и составляет 27–29 %, а при использовании исходных УНТ прирост прочности не превышает 13–15 %. При введении УНТ интенсифицируется процесс гидратации ангидрита, более полно происходит переход полуводного гипса в двуводный [56].

Многочисленными исследованиями доказана ресурсная ценность вторичного сырья с использованием нанотрубок. Так, использование нанотрубок совместно с добавкой микрокремнезема улучшают свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. При оптимальной концентрации многослойных углеродных нанотрубок 0,006 % от массы гипса предел прочности при сжатии увеличился на 42 %. При повышении содержания микрокремнезема снижаются механические показатели гипсового камня [56, 57].

Анализ литературных данных по вопросу механизма твердения гипсовых, ангидритовых и многофазовых вяжущих, а также вещественного состава ФТС позволяет предположить, что структурообразование фторангидритовых композиционных материалов будет проходить по механизму твердения многофазовых гипсовых вяжущих. Примеси в ФТС, адсорбированные на поверхности кристаллов и внедренные в кристаллическую решетку, значительно влияют на процесс гидратации ФТАВ.

Поэтому изучение процессов нейтрализации, активации и структурообразования композиций на основе ФТАВ с целью разработки

технологий изготовления композиционных строительных материалов представляет значительный научный и практический интерес.

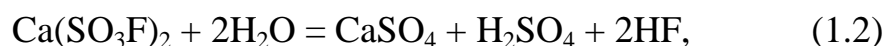
1.4 Управление технологическими процессами при производстве строительных материалов с применением фторангидритового сырья

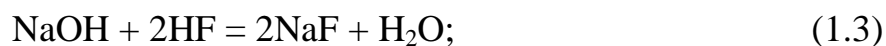
При разработке эффективных стеновых материалов на основе фторангидритового сырья и технологии их изготовления необходимо использовать системный подход, включающий управление процессами на всех этапах жизненного цикла инновационной продукции: на этапе изучения структуры, свойств и подготовки исходного сырья, разработки состава, формования и структурообразования стеновых материалов с заданными техническими свойствами. ФТС – это синтетический материал и управление процессом структурообразования стенового материала на ангидритовом вяжущем осложняется наличием остаточных кислот, адсорбированных на зернах сырья. При разработке инновационных процессов и технологий производства стеновых материалов из ФТС необходимо учитывать историю его образования при взаимодействии плавикового шпата с серной кислотой и удалении фтористого водорода в газообразном состоянии из реакционной массы. В твердом остатке содержатся следующие химические соединения:

- а) сульфат кальция;
- б) фторид кальция;
- в) серная кислота;
- г) фторсульфонат кальция [19 - 22].

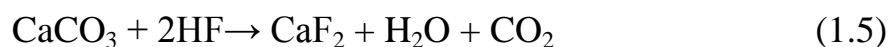
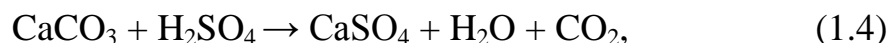
Для безопасного хранения твердые отходы обрабатывают различными нейтрализующими материалами. Свойства ангидритового вяжущего зависят от выбора способа нейтрализации ФТС и нейтрализующих компонентов.

При «мокрой» нейтрализации кислого ФТС водными растворами натриевой щелочи происходят следующие химические реакции [71]:

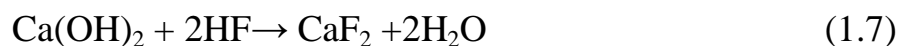
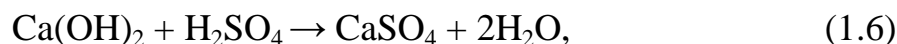




при «мокрой» нейтрализации известняковой суспензией:

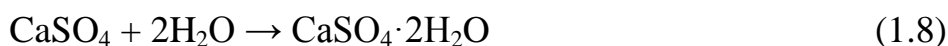


или «известковым молоком»:

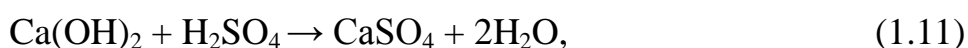
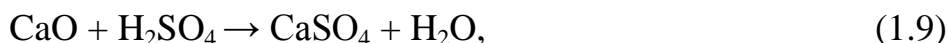


Происходит превращение серной кислоты и фтористого водорода в малорастворимые соединения CaSO_4 и CaF_2 . Фтористый водород образуется в результате гидролиза фторсульфоната кальция атмосферной влагой воздуха или в водных растворах – реакция (1.2).

Во время «мокрой» нейтрализации растворимый сульфат кальция переходит в двухводный гипс с потерей вяжущих свойств:



При «сухом» способе нейтрализации при температуре выше 100°C сульфат кальция остается в безводной форме, что позволяет использовать его в качестве вяжущего при приготовлении строительных изделий:



Процесс «сухой» нейтрализации ФТС идет с выделением теплоты. Так для реакций (1.1 – 1.9) энтальпия составляет $\Delta H_{0298} = -233,2$ кДж/моль, а для реакций (1.10 – 1.12) она соответственно составляет $\Delta H_{0298} = -122,93$ кДж/моль. Следовательно, с целью исключения повышения температуры при нейтрализации ФТС по «сухому» способу выше 300°C (температура перехода γ - в β - CaSO_4), особенно при повышенном содержании серной кислоты (7–10 %) и сохранении сульфата кальция в виде γ - CaSO_4 , следует проводить «сухую» нейтрализацию гашеной известью. В этом случае тепловой эффект реакции почти в 2 раза ниже, чем при нейтрализации негашеной известью. Для «сухой» нейтрализации ФТС

оптимальной является температура 200 °С и совместное измельчение его с нейтрализующей добавкой в шаровых мельницах. С увеличением температуры нейтрализации возрастает водопотребность, уменьшается прочность и значительно увеличивается время схватывания ФТС. Нормальная густота ФТС, нейтрализованного известью, составляет 35 %, начало схватывания ФТАВ – более 2 ч, конец схватывания – 4 ч. Увеличение количества в извести оксида магния вызывает снижение прочности образцов из ФТС, поэтому для его нейтрализации рекомендуется применять кальциевую известь [70]. «Сухая» нейтрализация ФТС имеет следующие недостатки: во-первых, при смешивании ФТС с нейтрализующей добавкой в смесителе прочные куски размером 40–80 мм не разрушаются, а содержащаяся в них серная кислота не нейтрализуется. Общий остаток в материале составляет 2,0–2,5 %. Для получения в ФТС не более 1 % H_2SO_4 и 0,3 % HF необходимо дополнительное длительное вылеживание его в бункерах, что усложняет и удорожает технологию. Совместное измельчение ФТС с известьсодержащим компонентом (известью, известняком, пылью цементных печей, феррохромовым и феррованадиевым шлаками, карбидным илом) осуществляется с большим расходом электроэнергии и нейтрализующих веществ, а также технологическими трудностями, возникающими в процессе нейтрализации. Например, при нейтрализации ФТС известью измельчение проводят в шаровой мельнице, оборудованной на выходе сеткой с размером ячеек 200 мкм, но применение извести с активностью более 65 % вызывает залипание материала на сетке. Поэтому измельчение ФТС проводят вместе с кварцевым песком, что снижает ее активность (содержание CaO) до 40 % и скорость нейтрализации. Поскольку при «сухой» нейтрализации серной кислоты выделяется значительное количество тепла, то возможен переход γ -CaSO₄ в β -CaSO₄ (неактивную модификацию сульфата кальция) с потерей вяжущих свойств ФТС. По этим причинам были предложены добавки, применение которых устраняет указанные недостатки. При использовании природного песка с содержанием кварца 80 % и монтмориллонита 12 % степень нейтрализации ФТС, содержащего от 1,2 до 9,7 % H_2SO_4 , достигает максимального значения 59 % при

соотношении ФТС к кварцевому песку, равном 1:1 [19–21]. Кроме того, известен способ нейтрализации в водной среде ФТС с помощью монтмориллонитовой глины. Однако при использовании глины, содержащей 50 кварца и 31 % монтмориллонита, степень нейтрализации ФТС изменяется от 15 до 97 % при соотношении его к глине от 1:0,5 до 1:3. Установлено, что серная кислота взаимодействует с катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} глины и песка образуя соответствующие сульфаты. Поэтому серная кислота, содержащаяся во ФТС, может реагировать с катионами глинистой составляющей кварцевого песка, образуя сульфаты металлов, которые являются ускорителями твердения ФТС. При этом калий, натрий и кальций реагируют с серной кислотой практически сразу, железо переходит в раствор за 3 мин, а алюминий, вероятно в силу своей амфотерности, реагирует медленнее [71,72]. Продолжительность нейтрализации ФТС глиной в течение 3 мин достаточна для образования сульфатов металлов, являющихся ускорителями твердения ФТС. Анализ и обобщение результатов собственных исследований и ранее полученных данных позволили разработать классификацию ФТС (рисунок 1.4) в зависимости от эволюции для принятия решений по организации технологических приемов производства композиционных строительных материалов. При разработке инновационных технологий композиционных строительных материалов из ФТС необходимо учитывать следующие факторы химического и гранулометрического состава ФТС.

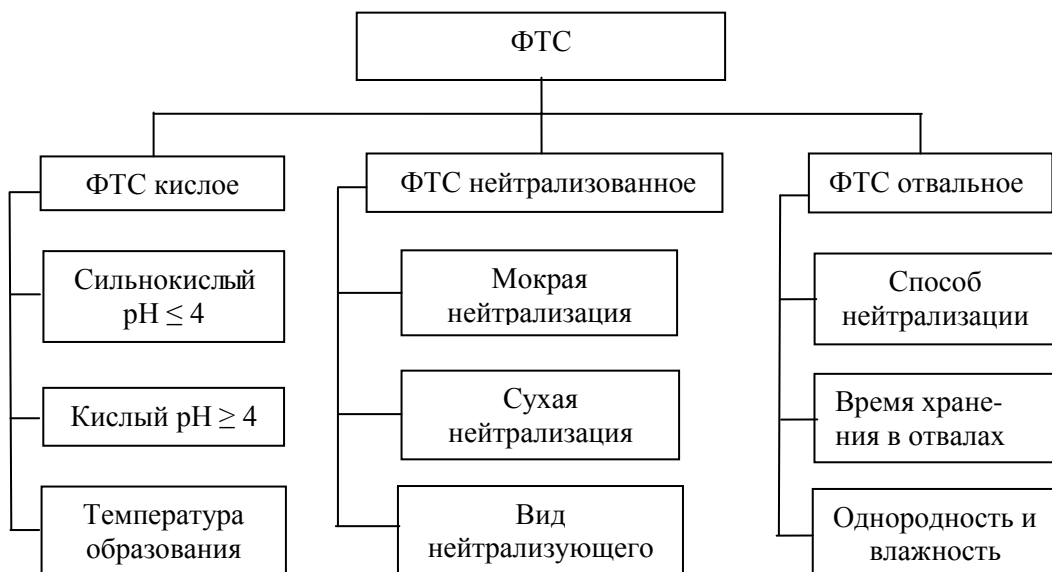


Рисунок 1.4 - Классификация ФТС

Очевидно, что направленный выбор ФТС, способов его активации определяется технологическими особенностями его синтеза, влияющими на способы переработки для производства композиционных материалов с заданными свойствами. С учетом вещественного состава ФТС, представленного в основном нерастворимым и растворимым сульфатом кальция, формирование структур твердения возможно условно по коагуляционному и кристаллизационному механизму. По Х.Б. Фишеру [63], при твердении гипсовых и ангидритовых вяжущих образуется поликристаллическая структура материалов, зависящая от свойств исходных материалов, технологических факторов и условий кристаллизации в процессе твердения. Структура зависит от формы кристаллов двуhydrата, их размеров и степени совершенства, объема пор и их распределения по диаметрам. При этом форма кристаллов не зависит от водотвердого отношения, а размеры кристаллов увеличиваются в зависимости от расхода воды. По мнению авторов [73–77], перекристаллизация и укрупнение кристаллов двуhydrата приводит не к росту прочности материала, а к ее снижению. Повышенной прочностью обладают гипсовые вяжущие с мелкокристаллической структурой. Предварительный анализ литературных данных в этой области исследований показал, что наиболее значимые результаты могут быть достигнуты с применением химических и механохимических способов активации ФТС, а также тепловой обработки, что позволяет увеличивать количество контактов между кристаллами и повышать плотность ФТАВ и изменить его химический состав. Большое внимание в исследованиях ангидритовых и фторангидритовых вяжущих уделяется решению проблемы интенсификации процессов структурообразования за счет использования активаторов твердения и регулирования процесса механохимической активации. Направленное регулирование свойств ФТАВ возможно в связи с наличием в его составе растворимого и нерастворимого ангидрита в агрегатированном состоянии, которые могут изменяться в зависимости от вида дисперсионной среды, а также способности к гидратации при хранении. Это может повлиять при принятии решения на применение его в качестве компонента вяжущего, обосновании

катализатора твердения и наполнителя при производстве стеновых материалов с заданными свойствами. Совокупность технологических приемов жизненного цикла продукции при организации производства стенового материала зависит от вида ФТС (кислого, нейтрализованного или отвального) [78–81].

Наибольшее внимание для утилизации ФТС в производстве стеновых материалов уделяется кислому ФТС с $\text{pH} < 7$, который предварительно нейтрализует с целью связывания остаточной серной кислоты. По мокрому способу предложены варианты нейтрализации ФТС известью [82] или известьсодержащими компонентами. Наиболее перспективной признана нейтрализация ФТС в жидкой фазе, которая обеспечивает минимальную остаточную концентрацию серной кислоты в зернах. При сухом способе нейтрализации серная кислота удаляется только с поверхности зерен ФТС, а полученное из него фторангидритовое вяжущее обладает низкой прочностью (до 5 МПа). Предложен способ нейтрализации кислого ФТС песком с большим содержанием глины и основными шлаками [83,84]. Однако при этом используется ФТС с малым содержанием остаточной кислоты до 3 %. При подготовке фторангидритового сырья, как правило, предлагают совмещать нейтрализацию щелочными компонентами с измельчением продуктов в шаровой мельнице. Хорошие результаты получены при нейтализации ФТС нефелиновым шламом. Однако после совместного измельчения сырье необходимо выдерживать до 5 сут, что нетехнологично.

При изготовлении строительных фторангидритовых композиций используют способ грануляции [84], обжиг или сушку готовых изделий [85–88].

Для активации фторангидритовых смесей применяют различные сульфатсодержащие укорители, при этом основными материалами являются вяжущие [73, 74], стеновые и отделочные материалы [89–94]. Для повышения водостойкости композиций рекомендуют различные добавки в виде водных растворов калия-метилсиликоната, жидкой эмульсии метилсиликонола, алюминатов кальция. В Японии предлагают во фторангидритовые композиты добавлять 25–75 % силикатов кальция, в виде геля аморфного силиката, тоберморита, фошагита, гиллебрандита. Большой интерес представляют

кремнийорганические соединения, в основном полисилоксаны, при введении которых во фторангидритовое вяжущее снижается водопоглощение стеновых материалов. Введение 0,1–2 % метилполисилоксана и 15–35 % гашеной извести придает изделиям повышенную водостойкость. Для уменьшения количества воды затворения и повышения прочности и долговечности используют различные пластификаторы, например: окриларилсульфонит, меламиновые смолы, оксид полиэтилена [95–97].

С использованием ФТС в качестве закладочного материала разработана технология заполнения выработанных пространств шахт, что обеспечивает восстановление несущей способности горных пород и исключает возможность их сдвига под землей или обрушения. Данная технология используется для заполнения горных выработок фирмой «Байер» в Германии. Разработан состав вяжущего вещества, содержащий 65–83 % ФА, нейтрализованного известняковой мукой, 15–35 % ПЦ и до 2 % извести, имеющий прочность при сжатии 27–33 МПа. Для изготовления стеновых и облицовочных декоративных камней с повышенной водостойкостью предложен состав, включающий 70–98 % ФА, нейтрализованного известняком, и 2–30 % белой сажи, модифицированной 11–15 %-ым раствором аммиака. Повышение водостойкости ангидритовых изделий также достигается их обжигом при температуре 950–1100 °С [90, 91]. Известны вяжущие, получаемые путем совместного измельчения при температуре 350–400 °С кислого ФТС, основного ферросплавного шлака и добавки шлама коллоидного обмена в количестве 1–2 % до $pH = 11,0$ и $S_{уд.} = 400–450 \text{ м}^2/\text{кг}$, для снижения усадки которого предлагается в данную смесь вводить до 40–56 % двуводного сульфата кальция [69]. Авторами разработаны составы для гипсобетонов, сухих строительных смесей и на основе фторангидритового вяжущего, силикатных и керамических материалов [98–107]. Одним из перспективных направлений использования ФТС является получение полистиролбетона и опилкобетона, технология которого исключает применение цемента [86, 87]. Установлено, что при добавлении к клинкеру, содержащему C_3A до 10 %, ФТС, регулируются сроки схватывания цемента так же, как и с добавкой природного гипсового камня.

При более высоком содержании C_3A в клинкере процесс схватывания цемента с ФТС протекает аналогично вяжущему с добавкой природного ангидрита. При малом содержании ФТС в цементе (1,5 - 2,0 %) начало схватывания наступает быстро (через 10 - 30 мин), а при увеличении его дозировки до 2,5 - 3,5 % сроки схватывания становятся стандартными [91]. Эффективность применения ФТС в составе цементов возрастает при использовании клинкеров, содержащих более 1 % щелочных оксидов, в их присутствии ускоряется взаимодействие ФТС с алюминатной фазой клинкера. Добавка ФТС в количестве до 5 % от массы цемента увеличивает начальную прочность в возрасте 1 сут на 40 - 50 %. В целом прочность цемента с добавкой ФТС при нормальном твердении и после пропаривания выше по сравнению с цементом, полученным с добавкой природного гипса. Максимальная прочность цемента с добавкой ФТС и бетона на его основе обеспечивается при температуре пропаривания 60 °С, и более короткой изотермической выдержке 8 - 10 ч [92]. Даже при снижении расхода цемента на 10 - 13 % прочность бетона с добавкой 3 - 5 % ФТС увеличивается на 25 %, а расход электроэнергии на его производство сокращается на 40 %. При этом водонепроницаемость бетона с ФТС повышается от W6 до W8, а усадочные деформации к 28 сут снижаются. Кроме того, бетон с добавкой ФТС выдерживает сульфатную и магниевую коррозию. Предложены варианты использования ФТС в качестве штукатурных, кладочных растворов и устройства наливных полов. Предложено использовать ФТС для получения сухих строительных смесей в качестве вяжущего, заполнителей и модифицирующих добавок. Однако в литературных данных не представлены способы управления основными свойствами сухих строительных смесей с использованием фторангидритового вяжущего [90–92]. Основные трудности, препятствующие широкому использованию ФТС в строительстве, связаны с наличием в зернах остаточной серной кислоты и необходимостью ее нейтрализации известью или известковой мукой. С целью повышения привлекательности ФТС для использования в строительстве рекомендуется целый ряд сложных технологических операций и комплексных добавок, что не совсем удобно при производстве строительных

материалов. Наиболее предпочтительным направлением переработки твердых отходов фтороводородного производства является их использование в строительной промышленности в качестве вяжущего, пигмента, наполнителя строительных растворов и бетонов. При этом капитальные затраты на организацию технологического процесса приготовления строительных материалов на основе фторангидрита, предположительно, будут минимальными по сравнению с другими вариантами. В работах [93–99] представлены результаты зарубежных исследований по основным способам модифицирования и применения ФТС в производстве строительных материалов. Для модифицирования ФТС используются химические добавки, преимущественно хлориды, и вторичное сырье (золы, шлаки, щелочные отходы) при производстве сухих строительных смесей и бетона. По итогам анализа имеющихся научных результатов и практического опыта предлагается следующий набор и последовательность технологических процессов при разработке инновационной технологии стеновых и отделочных материалов на основе фторангидрита (рисунок 1.5). Результаты по реализации указанных направлений в производстве композиционных материалов представлены в работах [100, 104, 105].

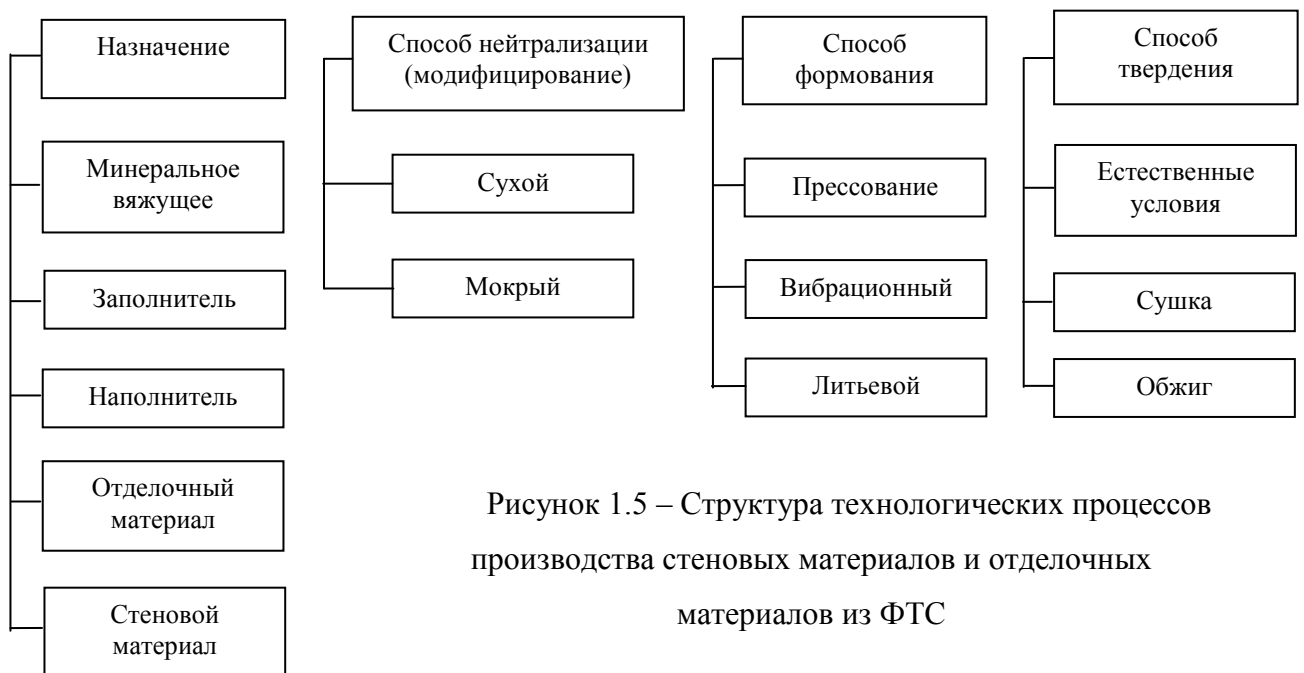


Рисунок 1.5 – Структура технологических процессов производства стеновых материалов и отделочных материалов из ФТС

Представленная номенклатура материалов из ФТС и необходимость эффективного управления качеством продукции требуют системной классификации по определенным признакам, а также разработки энергетических способов воздействия в зависимости от фазового и гранулометрического состава ФТС.

1.5 Выводы. Цель и задачи исследований

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. ФТС является альтернативным источником ангидритового вяжущего для производства конкурентоспособных по качеству и стоимости стеновых и отделочных материалов.

2. Установлена возможность направленного изменения структуры, состава и свойств ФТС и получения на его основе строительных материалов. При этом выбор способа активационного воздействия зависит от исходного состояния сырья, вида и свойств конечного продукта.

3. По результатам оценки химического, гранулометрического состава, физико-механических свойств сформулировано заключение о перспективности использования ФТС совместно с активаторами твердения для получения эффективных стеновых и отделочных материалов.

4. Малоизученным является направление использования кислого ФТС (до стадии нейтрализации) для производства композиционных стеновых материалов. С одной стороны, зерна ФТС можно рассматривать в качестве компонента газообразования при получении поризованных строительных материалов, с другой стороны и образования оксида кальция при нагревании до температуры разложения ангидрита. Кислый ФТС является перспективным местным сырьевым материалом, пригодным для производства стеновых материалов при условии организации производства по его переработке на территории предприятия.

5. Перспективными являются композиционные стеновые материалы, в которых ФТС с активаторами твердения применяется в качестве связующего, а отходы переработки древесины и керамзит – в качестве заполнителя.

6. Развитие теоретических положений управления структурообразованием ФТС за счет внешних энергетических воздействий для производства композиционных строительных материалов с требуемыми свойствами, разработка практических рекомендаций ресурсосберегающих и энергоэффективных

технологий производства стеновых и отделочных материалов повышенного качества являются малоизученными.

Полученная информация по исследованиям ФТС в производстве строительных материалов и результаты собственных исследований позволили обосновать цель и задачи исследований.

Цель работы: разработка научных и методологических основ 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 объемных фазовых характеристик и математического моделирования процессов нейтрализации 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 их 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.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Современные тенденции в развитии малоэтажного строительства и индивидуального строительства - это создание благоприятных условий для проживания человека и необходимость производства композиционных строительных материалов с конкурентной способностью, что вызывает изменения в методологии формирования научных и технологических принципов управления качеством строительных композитов с применением вторичного сырья, используемого для производства композиционных строительных материалов

2.1 Характеристика фторангидритового сырья. Методы и методики исследований

В современной тенденции развития строительной индустрии в России большое внимание уделяется разработке строительных материалов и изделий с высокой конкурентной способностью на рынке, позволяющих решить задачи ресурсо- и энергосбережения в строительстве. Реализация поставленных целей возможна при совершенствовании методологии проведения научных исследований по разработке эффективных композиционных строительных материалов (стеновых и отделочных материалов) на основе вторичного сырья и инновационных технологических процессов их производства.

Разработка современных стеновых материалов на основе ФТС и инновационных ресурсосберегающих технологий производства осуществляется с использованием системного подхода последовательно на всех этапах жизненного цикла продукции: анализ состава, свойств, структуры и способов переработки ФТС, изготовление ФТАВ, разработка состава композиционной смеси, формирование и структурообразование, эксплуатация. ФТС является разнородным по химическому и гранулометрическому составу, а пригодность его для производства конкретных строительных материалов устанавливается в зависимости от способа его подготовки [100, 104]. Сложность переработки ФТС заключается не только в неоднородности состава, но и в невозможности

вмешательства в основной технологический процесс с целью регулирования свойств, изменения качественных характеристик сырья в зависимости от условий и длительности хранения. При научном обосновании выбора способа переработки и рационального использования ФТС используются данные химического состава и условия образования кислого ФТС, способа его нейтрализации, изменения при хранении в отвалах, возможность прогнозирования свойств в ходе переработки и изготовлении стеновых материалов с требуемыми свойствами.

Известны различные принципы классификации ФТС: по химическому составу (содержанию растворимого и нерастворимого ангидрита, остаточных кислот), физическим и физико-механическим характеристикам. Классификация ФТС по гранулометрическому составу, способам нейтрализации остаточных кислот, способам и временем хранения в отвалах для его системного использования в производстве строительных материалов ранее не рассматривалась. Это объясняется тем, что основной задачей предприятий по производству фторидов является нейтрализация остаточных кислот с целью возможности хранения ФТС в отвалах, а не производства строительных материалов с требуемыми свойствами подготовки [100 - 105].

Автором представлена структурная модель ФТС сырья, основанная на анализе ФТС основных выпускающих предприятий России, что позволяет обобщить данные о составе, структуре и свойствах с учетом специфики их использования в технологии изготовления стеновых и отделочных материалов (таблица 2.1).

В работах [71, 72] установлено, что в ФТС активной фазой является γ -CaSO₄, количество которого зависит от температурного режима в печи и температуры нейтрализации ФТС. Значительное количество γ -CaSO₄ в ФТС образуется на выходе из печи при температуре 180–200 °С. При температуре ниже 180 °С происходит неполное превращение фторида кальция в сульфат кальция, а при низких температурах избыток концентрированной серной кислоты не позволяет образовываться γ -CaSO₄. Содержание γ -CaSO₄ в ФТС и, как следствие, его активность зависит от условий процесса разложения флюоритового концентрата.

Таблица 2.1 – Состав ФТС различных химических предприятий

| Наименование предприятий | Объем, тыс. т/год | Содержание, % | | | |
|--|-------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|----------|
| | | CaSO ₄ | CaF ₂ | H ₂ SO ₄ | HF |
| 1. Южно-Уральский криолитовый завод | 90 | 82,0–95,0 | 3,0 | 15 | – |
| 2. Полевской криолитовый завод | 200 | 82,0–95,0 | 3,0 | 15 | – |
| 3. Пермское химическое объединение ООО «ГалоПолимер» | 300 | 82,0–98,4 | 0,6–3,0 | 1–15 | – |
| 4. Ангарский электролизный химический комбинат | 12 | 85,5–98,0 | 0,8–2,5 | 0,8–10 | 0,01–0,2 |
| 5. Сибирский химический комбинат | 14 | 88,5–98,2 | 0,5–1,8 | 0,5–10 | 0,01–0,2 |
| 6. Кирово-Чепецкий «Химпром» | 100 | 60–80 | 2,0–4,0 | 5–15 | 0,5–0,8 |

На ОАО СХК для разложения применяют серную кислоту с содержанием воды 1,0–1,7 %. По всей вероятности, большое количество воды в реакционной массе способствует увеличению количества γ -CaSO₄ в ФТС. Вид и количество технологических примесей в ФТС существенно влияют на его свойства. Увеличение содержания неразложившегося CaF₂ до 3 % повышает прочность ангидритового вяжущего в 1,8 раза, а при большем его количестве наблюдается не только снижение прочности образцов, но и замедление схватывания вяжущего. При повышенном содержании сульфата железа (более 1 %) уменьшается не только прочность ФТС, но и изменяется цвет образцов от светлого до темно-бурого. Поэтому для сохранения максимально возможной белизны ангидритовых материалов необходимо исключить наличие сульфата железа в ФТС [19, 20]. При уменьшении содержания серной кислоты в ФТС до 1 % и увеличении ее более 15 % схватывание вяжущего замедляется и прочность ангидритового камня уменьшается. Содержание в составе ФТС 1 % Na₂SiF₆ вызывает незначительное увеличение прочности камня, а повышенные количества – ее снижение. При относительной влажности воздуха 95 % и выше замедляется схватывание ангидритового вяжущего из ФТС и одновременно понижается его прочность [107]. На прочность ангидритового вяжущего влияет также дисперсность ФТС. Установлено, что прочность ангидритовых образцов возрастает с уменьшением размера частиц ФТС, поэтому рекомендуется измельчать ФТС до частиц менее 200 мкм. Образцы, полученные затворением водой фракции менее 100 мкм,

имеют на 30 % большую прочность, чем образцы на основе фракции менее 200 мкм. При транспортировании и хранении ФТС, содержащей серную кислоту и фторсульфонат кальция, в результате гидролиза влагой воздуха выделяется значительное количество фтороводорода и серной кислоты, что загрязняет окружающую природную среду вредными веществами. Кроме того, использование такого сырья в производстве строительных материалов, затруднительно. Поэтому для улучшения потребительских свойств и снижения вредного воздействия ФТС на окружающую природную среду необходимо проведение процесса нейтрализации серной кислоты и фтороводорода. С учетом территориальной расположенности предприятий по производству ФТС и разработки технологий для производства стеновых материалов в Сибири для разработки блок-схемы исследований проведен анализ ФТС по химическому и гранулометрическому составу следующих предприятий: ОАО «Сибирский химический комбинат» Пермского химического объединения ООО «ГалоПолимер», ООО «РусалАчинск». В мировой практике фтороводород и ФТС получают во вращающихся барабанных печах Бишопа.

Следует отметить, что на каждом фтороводородном производстве существуют специфические особенности основного химического процесса, что объясняет отличия в физико-химических свойствах ФТС. На предприятии Пермского химического объединения ООО «ГалоПолимер» нейтрализация избыточной серной кислоты ФТС осуществляется негашеной известью (отход Чусовского металлургического завода – самораспадающийся шлак) в процессе его транспортирования от печи в накопительные емкости (силосы) с помощью скребковых транспортеров и ковшового элеватора. Насыпная плотность ФТС – 1,2–1,38 т/м³, истинная плотность – 2,67 т/м³, содержание извести – 2,5–7,2 %. Наличие на Пермском предприятии ОАО «ГалоПолимер» узла сухой нейтрализации высококонцентрированным нейтрализатором – СаО в самой печи, позволяет получить ФТС (безводный сульфат кальция) в виде низкотемпературного вяжущего без дополнительного модифицирования. Однако основной объем фторангидрита вывозят на полигон отходов.

В ОАО «Сибирский химический комбинат» во вращающейся печи находится перемешивающее и измельчающее устройство, но нейтрализацию фторангидрита осуществляют «мокрым» способом – раствором натриевой щелочи в репульпаторе. При этом происходит, кроме процесса нейтрализации серной и плавиковой кислот, перевод водорастворимого безводного сульфата кальция в двуводный гипс, который в виде пульпы, содержащей сульфаты и фториды, сбрасывают через канализацию в р. Томь. Узла сухой нейтрализации на предприятии нет, поэтому хранение и использование отходов является проблематичным.

Для проведения сравнительного анализа и выбора сырья при производстве строительных материалов исследовано ФТС, нейтрализованное оксидом кальция АО «ГалоПолимер» (г. Пермь), кислое ФТС «Сибирский химический комбинат» (СХК, г. Томск), ФТС отвальное ООО «РусалАчинск», нейтрализованное цементной пылью с длительным временем хранения в отвале (более 10 лет). Паспорт безопасности ФТС представлен в приложении Б.

До стадии нейтрализации ФТС представляет собой гранулы диаметром до 10 мм, на поверхности которых адсорбирована серная кислота и следы фтористого водорода (рисунок 2.1, а). После стадии мокрой или сухой нейтрализации путем совместного помола гранул со щелочными компонентами, в количестве, обеспечивающими полную нейтрализацию остаточных кислот, ФТС представляет собой порошок серого цвета, обладающий вяжущими свойствами (рисунок 2.1, б). В таблице 2.2 представлены результаты исследований состава и структурного анализа нейтрализованного, кислого и отвального ФТС.

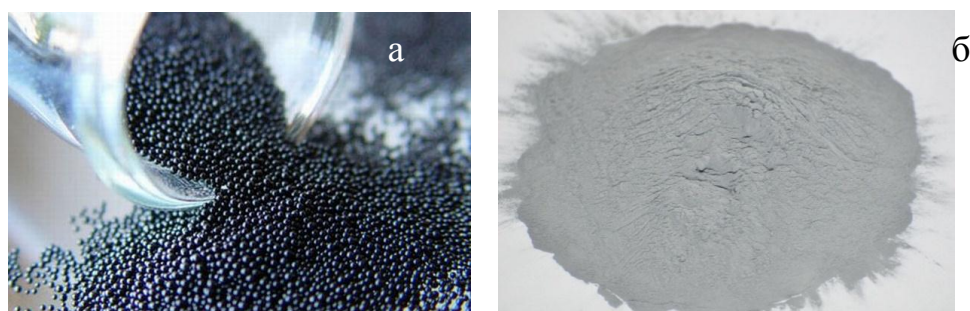


Рисунок 2.1 – Внешний вид ФТС до нейтрализации (а) и после нейтрализации (б)

Таблица 2.2 – Вещественный состав и параметры кристаллической решетки ФТС

| Вид фторангидритового сырья | Обнаруженные фазы | Содержание фаз, % по объему | Параметры решетки, Å | Размеры ОКР, нм | $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ |
|---|---|-----------------------------|---|-----------------|----------------------------|
| Нейтрализованное в условиях предприятия до стадии гидратации | CaCO ₃ (TRIGONAL) | 5,9 | A = 5,023 B = 16,872 | >300nm | -- |
| | CaF ₂ | 6,86 | A = 5,688 | 40 | 1,9 |
| | Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ | 18,67 | A = 6,33 B = 15,100 C = 6,554 B = 127,800 | 36 | 1,6 |
| | CaSO ₄ | 68,56 | A = 6,770 B = 6,978 C = 6,231 | 90 | 0,5 |
| Нейтрализованное в условиях предприятия после стадии гидратации | CaCO ₃ (TRIGONAL) | 0.84 | A = 5,027 B = 16,878 | >300 | -- |
| | CaF ₂ | 4.26 | A = 5,680 | 80 | 1,0 |
| | Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ | 59.22 | A = 6,282 B = 15,100 C = 6,521 B = 127,483 | 80 | 2,7 |
| | CaSO ₄ | 35.68 | A = 6,769 B = 6,964 C = 6,225 | 100 | 0,1 |
| Кислое до стадии гидратации | H ₂ SO ₄ | 4.81 | | | -- |
| | CaF ₂ | 12.03 | A = 5,726 | 70 | 0,5 |
| | Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ | 19.85 | A = 6,300 B = 15,100 C = 6,529 B = 127,673 | 35 | 1,6 |
| | CaSO ₄ | 63.30 | A = 6,770 B = 6,930 C = 6,213 | 92 | 0,5 |
| Кислое после стадии гидратации | H ₂ SO ₄ | 4.81 | | | 0,1 |
| | CaF ₂ | 23.53 | A = 5,7215 | 150 | 0,1 |
| | Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ | 20.0 | A = 6,302 B = 15,137 C = 6,529 B = 127,483 | 75 | 0,7 |
| | CaSO ₄ | 24.11 | A = 6,720 B = 6,972 C = 6,226 | 200 | 0,9 |
| Отвальное до стадии гидратации | Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂ | 75.0 | A = 6,33 B = 15,100 C = 6,554 B = 127,800 | 36 | 1,6 |

Из данных представленных в таблице 2.2, следует, что основными компонентами ФТС АО «ГалоПолимерПермь» и АО «СХК» после стадии сухой нейтрализации являются ангидрит, карбонат кальция и двухводный гипс. В качестве примеси присутствует фторид кальция. Отвальное ФТС ООО «РусалАчинск» представлено, в основном, двухводным гипсом.

В соответствии с ГОСТ 30108–94 суммарная удельная активность естественных радионуклидов в ФТС соответствует I классу, и материал может быть использован во всех видах строительства. Паспорт экологической безопасности ФТС представлен в приложении Б.

Результаты физико-химических исследований ФТС ведущих предприятий по производству фторидов представлены на рисунках 2.2–2.4. Результаты исследований ФТС различных химических предприятий опубликованы в работах [18, 22, 79, 99].

По результатам рентгеноструктурных исследований ФТС до стадии гидратации АО «ГалоПолимерПермь» представлен, в основном, дифракционными максимумами с d , Å, (10^{-10} м), (3,87; 3,49; 2,85; 2,32; 2,20; 1,86; 1,74; 1,64), соответствующими нерастворимому ангидриту, незначительные максимумы с d , 10^{-10} м, (3,87; 3,03) соответствуют двухводному гипсу. В образцах с использованием гидратированного ФТС увеличиваются дифракционные максимумы, с d , 10^{-10} м, (7,56; 4,27; 3,05; 1,86), соответствующие двухводному гипсу. Количество дифракционных максимумов, соответствующих ангидриту, уменьшается, а также снижается их интенсивность.

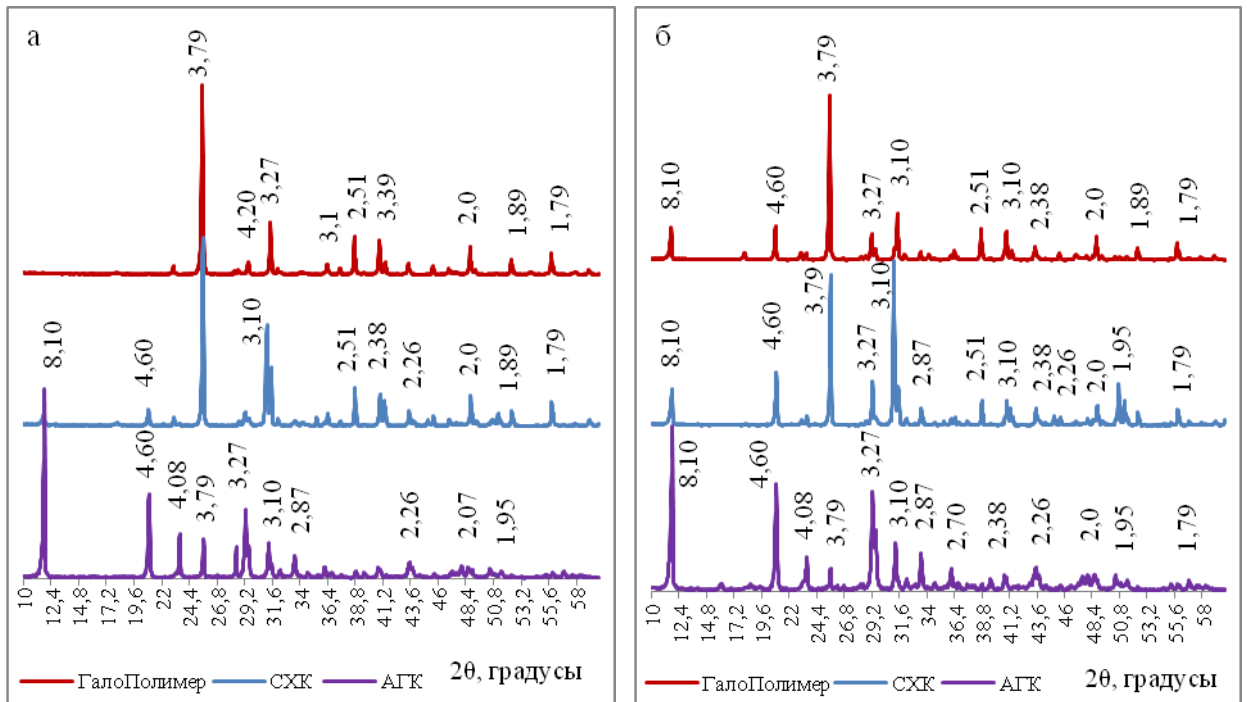


Рисунок 2.2 – Рентгенограммы ФТС: *а* – до стадии гидратации; *б* – после стадии гидратации

Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (2,85; 2,32; 2,20; 1,86; 1,74; 1,64) соответствуют нерастворимому ангидриту. Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (1,93, 1,64) соответствуют флюориту. В состав ФТС СХК входят аналогичные компоненты. В отвальном ФТС идентифицируются дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (7,56; 4,27; 3,79; 3,059; 2,67; 2,08; 1,89; 1,64), соответствующие двуводному гипсу. Незначительные по величине максимумы с d , 10^{-10} м, (3,49; 2,85) соответствуют ангидриту. В образцах из гидратированного фторангидрита (рисунок 2.2, *б*) наблюдается некоторое увеличение интенсивности пиков, соответствующих двуводному гипсу, максимумы с d , 10^{-10} м, (4,27; 3,05) и снижение величины пиков, соответствующих ангидриту d , 10^{-10} м, (3,49; 2,2), что свидетельствует о незначительных процессах протекания реакции гидратации ангидрита. Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (2,97; 2,28; 2,15; 2,07; 2,00; 1,67) соответствуют тоберморитоподобным низкоосновным гидросиликатам. Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (2,63; 1,79) соответствуют портландиту, который образуется за счет вторичной гидратации цементной пыли. Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (2,63; 2,15; 1,61), по всей видимости, соответствуют сульфоалюминату кальция.

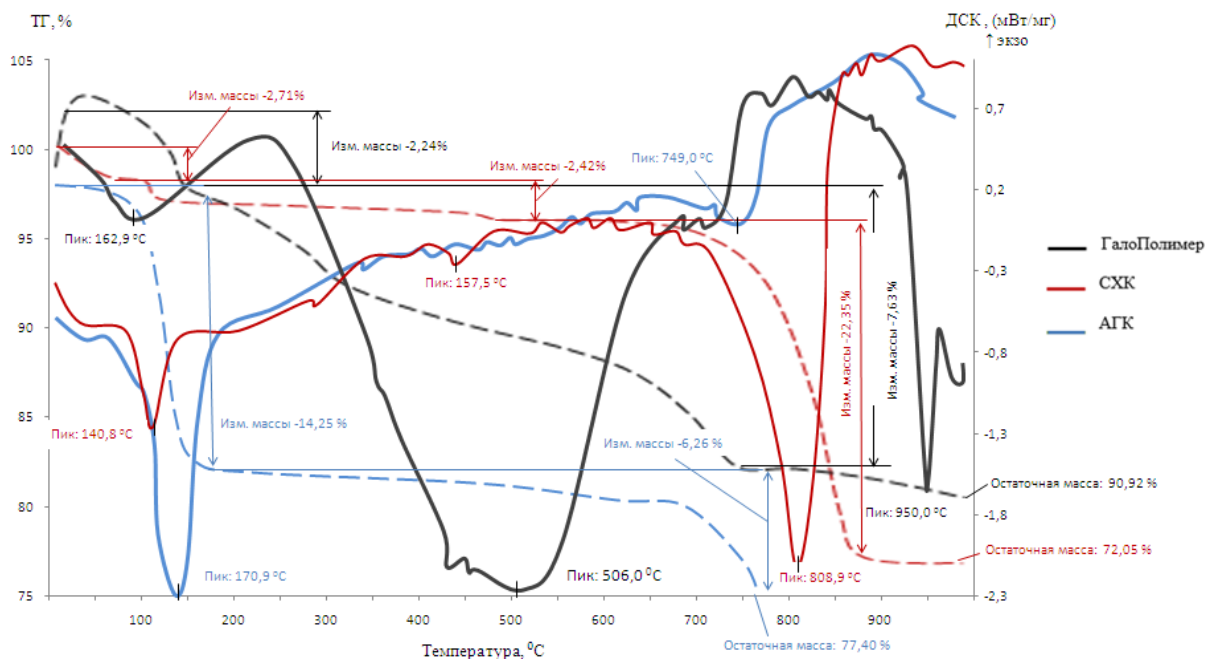


Рисунок 2.3 – Дериватограммы ФТС до стадии гидратации

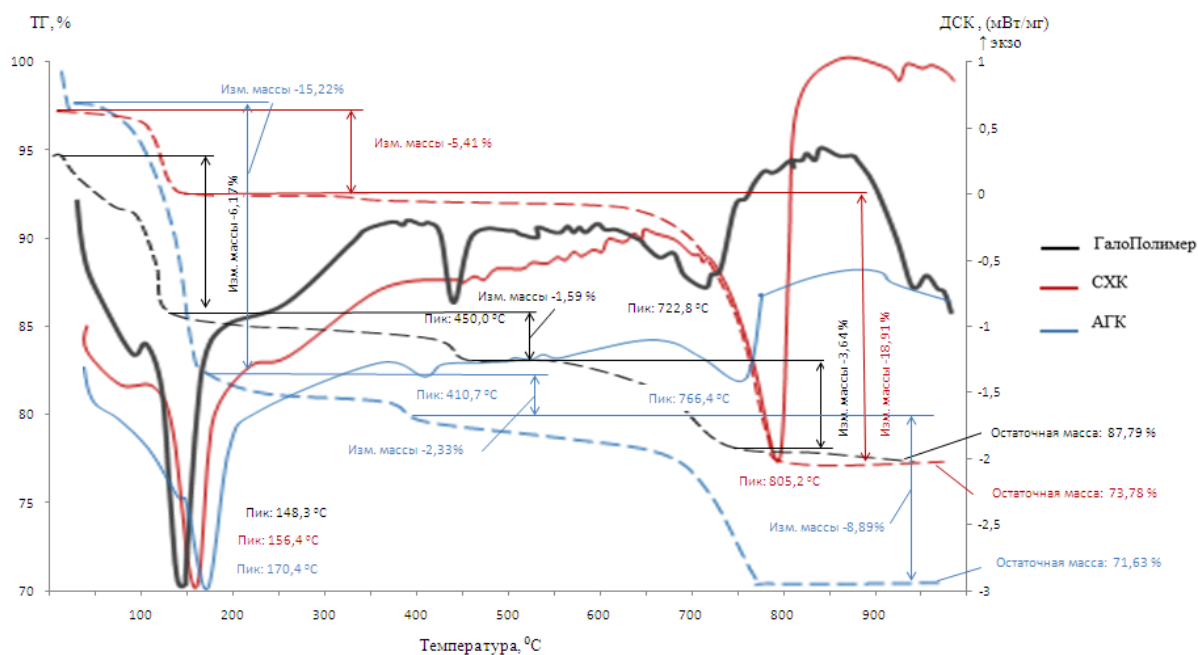


Рисунок 2.4 – Дериватограммы гидратированного ФТС

По результатам дериватографических исследований (рисунок 2.4) установлено, что основные эндоэффекты ФТС АО «ГалоПолимерПермь» соответствуют удалению кристаллизационной гидратной воды при температуре 140–180 °С, перестройкой кристаллической решетки с образованием нерастворимого ФТС при температуре 450–520 °С, переходом арагонита в кальцит при температуре 447 °С, диссоциацией кальцита на оксид кальция и углекислый газ при температуре 860–1100 °С, переходом растворимого ангидрита

в нерастворимый. Экзоэффект при температуре 200–320 °С объясняется перестройкой решетки с образованием нерастворимого ангидрита. Эндоэффекты при температуре 700–780 °С соответствуют ступенчатой диссоциации низкоосновных гидросиликатов с последующей их кристаллизацией, о чем свидетельствует и потеря массы при 20 °С и 600–800 °С [18, 22, 79, 99].

При проведении исследований стеновых материалов в работе предложена и обоснована многокомпонентная модель стенового материала, в котором наполнитель обеспечивает каркас, а ФТАВ склеивает зерна наполнителя. Процесс управления структурой материала обеспечивают наполнители и функциональные добавки. Характеристики используемых добавок представлены в соответствующих разделах диссертации.

При проведении исследований вяжущих и композиционных строительных материалов применены как стандартные методы испытаний гипсовых вяжущих и композиционных строительных материалов, так и методики, используемые впервые.

Определение фазового состава компонентов образцов проводилось с помощью рентенофазового анализа с использованием дифрактометра XRD-6000 («Shimadzu», Япония) по методу порошковых дифрактограмм. Принцип действия дифрактометра основан на дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке вещества. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Микроструктурные исследования экспериментальных образцов проводились в учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики Международного исследовательского научно-образовательного центра (МИНОЦ) Института природных ресурсов ТПУ на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (Hitachi, Япония). Для качественного изображения в РЭМ применялась методика термического напыления образцов в вакууме. Время для создания вакуума, которое зависит от размера и пористости исследуемого

образца, 5–7 мин. Съёмка (исследование) каждого шлифа осуществлялась в режиме обратно рассеянных электронов при низком вакууме ($p = 30 \dots 40$ Па).

Дифференциальный термический анализ проводился на дериватографе Netzsch STA 409 PC/PG («Netzsch», Германия). Программный нагрев осуществлялся до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин, температура измерялась с точностью до ± 5 °С. Регистрация сигнала осуществлялась на бумаге четырехканальным самописцем со скоростью развертки $2,5$ мм/мин, разность температур (ΔT) между изучаемым веществом и эталоном, пропорциональная тепловому эффекту, записывалась в виде кривой ДТА (чувствительность 500 мкВ). Одновременно с ДТА кривой шла запись кривой потери массы (ТГ) и ее производной (ДТГ) (чувствительность 500 мкВ). Точность взвешивания проб составляла $\pm 0,05$ мг [108].

Для выявления механизма процессов структурообразования ФТАВ применен инструментальный метод с использованием дифференциального микрокалориметра (ДМК) по разнице температур между сухим порошком (эталон) и фторангидритовой композицией с заданным содержанием воды, находящихся в двух теплоизолированных калориметрических ячейках (КЯ). Использовано положение, что гидратация происходит с выделением тепла, количественное определение которого в кинетике позволяет получить дополнительные научные данные, объясняющие механизм этого процесса, оценить процесс структурообразования по разнице температур между сухим порошком (эталон) и фторангидритовой композицией с заданным содержанием воды. Датчики температуры (термометры сопротивления) находятся в двух ячейках и подключены через уравновешенную мостовую схему и аналоговый цифровой преобразователь к компьютеру, что позволяло контролировать изменение разности температур между калориметрическими ячейками во времени.

Данный метод разработан профессором В.А. Лотовым [109, 110] для оценки процессов структурообразования цементных систем, для исследования процессов структурообразования фторангидритового сырья и вяжущего на его основе

данный способ использован впервые. В обе ячейки засыпают равное количество сухого фторангидрита по массе и уплотняют до одинакового объема. В эталонной ячейке вяжущее остается сухим, а в другую ячейку вводится расчетное количество воды. При введении в ячейку с вяжущим воды выделяется теплота смачивания и гидратации, величина которой устанавливается по разности температур между ячейками в процессе раннего структурообразования.

Самым многотоннажным является ФТС, нейтрализованное сухим способом с диаметром частиц 0,63–5 мм, не обладающее вяжущими свойствами. Для активации данного сырья автором разработаны методики активации с обогащением системы наночастицами и количественной оценкой процессов структурообразования. Технология дисперсных строительных систем неразрывно связана с использованием природных и техногенных материалов, обладающих высокой дисперсностью твердой фазы, что является необходимым условием для эффективного протекания химических реакций и физико-химических процессов синтеза новых химических соединений. Технологический процесс изготовления строительных материалов на основе дисперсных систем (Т+Ж+Г) складывается из четырех основных стадий: приготовления исходной дисперсной системы, придания ей необходимой формы, перевода коагуляционной структуры изделий в конденсационную и далее в структуру более высокого порядка и прочности – кристаллизационную. Отсутствие системного подхода и единых критериев для оценки свойств дисперсной системы на всех стадиях технологического процесса не позволяет с достаточной эффективностью использовать имеющиеся знания при управлении процессом трансформации структур, как единым и непрерывным процессом формирования структуры изделий на основе дисперсных систем. Основной задачей при получении прочных материалов на основе ФТС является повышение концентрации твердой фазы, что возможно достичь способом прессования исходных образцов или переводом ангидрита и полуводного гипса в двуводный в составе ФТС. С целью регулирования твердой фазы использована методика объемных фазовых характеристик, разработанная профессором В.А. Лотовым, для исследования процессов структурообразования цементных систем.

В системе ФТС – вода такая методика использована впервые. При исследовании процессов структурообразования ангидритовых вяжущих метод объемных фазовых характеристик является оценкой не только качественного, но и количественного состава дисперсной системы, При этом, справедливо равенство, являющееся математическим выражением закона постоянства объемного фазового состава системы с дисперсной структуры. При этом независимо от вида системы, энергетического или технологического воздействия на нее в любой момент времени сумма объемных концентраций твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная [110]:

$$K_{T1} + K_{Ж1} + K_{Г1} = K_{T2} + K_{Ж2} + K_{Г2} = K_{Tn} + K_{Жn} + K_{Гn} = 1, \quad (2.1)$$

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 ФТС, находятся в тесной взаимосвязи, в основе которой лежат значения K_{T1} и K_{T2} (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Основные параметры расчета объемных фазовых характеристик системы ФТС – вода.

| № | Основные параметры | Формула для расчета |
|---|--|---|
| 1 | Объемное содержание твердой фазы | $K_{T1} = \rho_m / \rho_v$ |
| 2 | Объемное содержание жидкой фазы | $K_{Ж} = \frac{W_a \cdot K_T}{\rho_{жк}}$ |
| 3 | Объемное содержание газообразной фазы | $K_{Г1} = 1 - (K_{T2} + K_{Ж1})$ |
| 4 | Интенсивность перестройки структуры | $n = \frac{K_{T2}}{1 - K_{T2}} / \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}}$ |
| 5 | Степень перестройки структуры | $\alpha_n = \frac{n - 1}{n}$, отн. ед., или $n = \frac{1}{1 - \alpha_n}$ |
| 6 | Степень гидратации по твердой фазе | $\alpha_{ГТ} = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{K_{T1}}$, отн. ед; |
| 7 | Степень гидратации по жидкой фазе | $\alpha_{ГЖ} = \frac{K_{Ж1} - K_{Ж2}}{K_{Ж1}}$, отн. ед; |
| 5 | Степень заполнения исходного порового пространства продуктами гидратации | $N = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{1 - K_{T1}}$, отн. ед. или $\text{см}^3/\text{см}^3$; |

Процессы гидратации и твердения ФТС, сопровождающиеся изменением фазового состава, развиваются в течение длительного времени и поэтому параметры, отображающие процесс перестройки структуры, целесообразно

использовать для описания кинетики происходящих процессов. Зная начальные, промежуточные и конечные фазовые характеристики системы ФТС – вода, можно построить траекторию достижения максимальной плотности и прочности вяжущего.

Изготавливая образцы с начальным значением K_{T1} , можно в кинетике определить значения K_T в более поздние сроки твердения и получить информацию о протекании процессов гидратации. Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет представить все изменения в системе ФТС – вода графически в тройной системе координат $K_T - K_{ж} - K_T$. Графическое изображение изменений фазового состава при гидратации и твердении позволяет проводить количественную оценку этих измерений при различном В/Т отношении, воздействии давления, температуры, изменении дисперсности и различных химических добавок. При использовании фазовых характеристик начального и конечного параметров системы, выраженных в предложенных формулах и представленных на фазовой диаграмме, упрощается проведение расчетов степени гидратации по твердой и жидкой фазам, степени заполнения порового пространства продуктами гидратации, степени перестройки структуры и интенсивности протекания процессов гидратации вяжущего без применения добавок минимальна, особенно в первые трое суток, но в более поздние сроки интенсивность протекания этих процессов незначительно повышается, о чем можно судить по значениям констант скорости гидратации и величине степени гидратации ($\alpha_{гг}$). Для интенсификации процессов гидратации и твердения фторангидридных композиций необходимо ускорить процесс формирования первичных (нанодисперсных) продуктов гидратации путем внешних воздействий.

Рациональный выбор внешних энергетических воздействий на ранней стадии развития процессов гидратации связан с общим изменением энергетических параметров в системе ФТАВ – вода. Для анализа и выбора способов воздействий на фторангидридное вяжущее использовано уравнение Гиббса, объединенное уравнения первого и второго законов термодинамики. По результатам анализа энергетических составляющих энтальпийного и энтропийного факторов

становится очевидным, а не эмпирическим выбор возможных воздействий на исходное сырье при управлении сложными физико-химическими процессами, протекающими при гидратации и твердении, а также при взаимодействии структур в системе. Исходя из объединённого уравнения термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \varphi\Delta q - T\Delta S,$$

при внешнем воздействии на систему фторангидрит – вода в ней возможно протекание процессов, которые приведут к изменению объёма системы (ΔV): при механическом воздействии ($P\Delta V$), дисперсности (Δs), при физико-химическом воздействии ($\sigma\Delta s$), количества вещества (Δn), при химическом воздействии ($\mu\Delta n$), количества электричества (Δq), при электрофизическом воздействии. Получены результаты исследований энергетических изменений во фторангидритовой композиции, полученной в результате прессования образцов вяжущего ($P\Delta V$) и измельчения в различных помольных устройствах. В качестве основного принят способ совместного измельчения с химическими и минеральными добавками ($\sigma\Delta s$), который использован при разработке всех видов вяжущих, представленных в работе. В исследованиях по механической и механохимической активации ФТС путем диспергирования автором использовались различные установки, в которых измельчение осуществлялось истиранием (шаровая мельница), с частичным динамическим воздействием (многокамерная мельница), давлением с истиранием (валковая мельница с регулируемым усилием давления). Высокая удельная поверхность получена при измельчении ФТС в вертикальной многокамерной мельнице [111].

С учетом результатов анализа информации о вещественном составе ФТС сырья различных предприятий разработана классификация ФТС применительно к производству стеновых и отделочных материалов для объектов строительства. При проведении исследований применялся ФТС трех предприятий: нейтрализованный в условиях предприятия АО «ГалоПолимерПермь», и модифицированный (ФТАВ), кислый ФТС с естественной гранулометрией и отвалный ФТС. ФТАВ с модифицирующими добавками рекомендуется использовать в качестве вяжущего в производстве стеновых материалов. Кислое

ФТС может нейтрализоваться в заводских условиях или применяться как дополнительный компонент, «носитель кислоты», содержащий серную кислоту, при получении стеновых материалов. Отвальное ФТС, после стадии активации, может быть использовано в качестве вяжущего вещества и микронаполнителя. По представленной классификации (рисунок 2.5) ФТС с сухим способом нейтрализации рекомендуется использовать в качестве вяжущего отвалный фторангидрит – в качестве вяжущего после определения содержания двуводного сульфата кальция, а фторангидрит с длительным временем хранения в отвалах – в качестве гипсового камня.

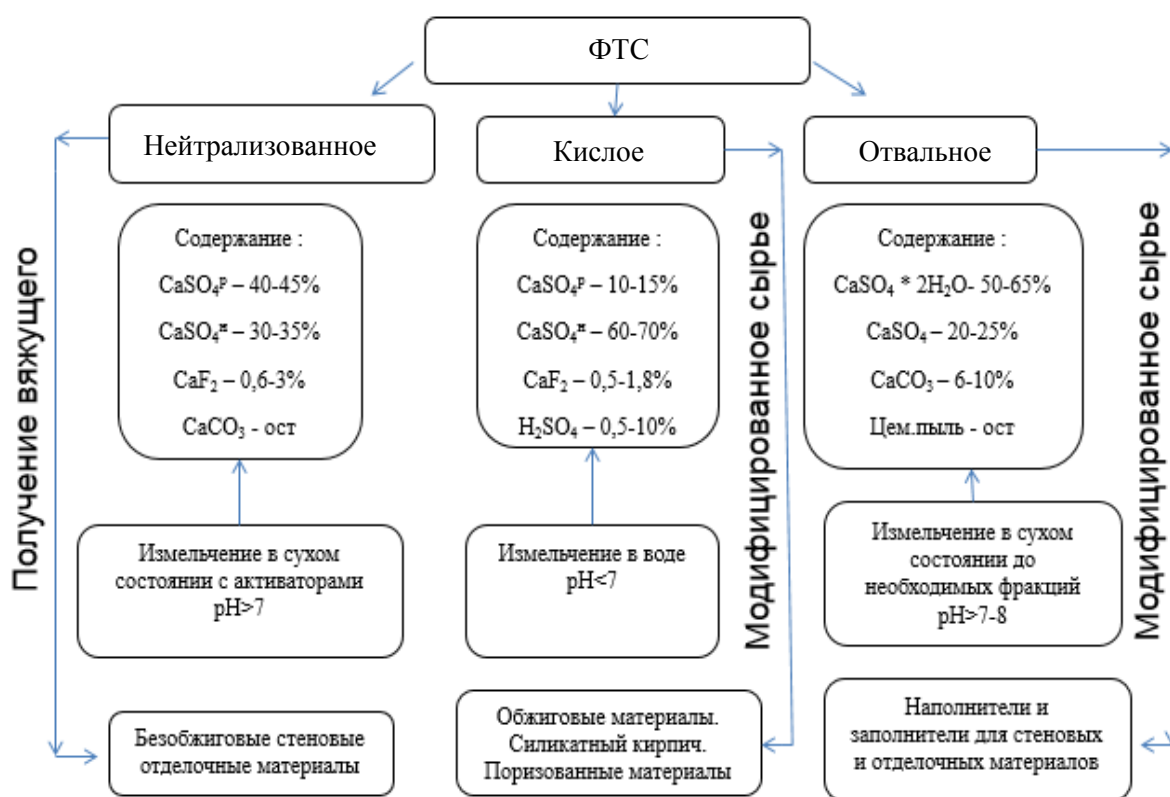


Рисунок 2.5 – Классификация ФТС

Исходя из химического и гранулометрического состава отвального ФТС, представленного в основном двуводным гипсом, возможно изготовление гипсовых вяжущих, технология которых основана на предварительной дегидратации гипсового камня с последующей гидратацией и формированием структур твердения при изготовлении материалов. Процессы дегидратации являются самыми теплоемкими в общей схеме их производства. В строительстве безобжиговые ангидритовые вяжущие рекомендуется использовать при твердении

изделий в обычных условиях или при тепловой обработке. Механизм твердения композиций, состоящих из двуhydrата и полугидрата: при затворении водой полугидрат интенсивно растворяется, в системе создается пересыщение относительно двуhydrата. В качестве подложки для кристаллизации выступает поверхность частиц двуводного гипса, что обуславливает возможность образования зародышей гидрата на поверхности частиц. Происходит обрастание исходных кристаллов и уменьшение расстояния между ними. При уменьшении расстояния между частицами до критического размера возникают мостики срастания и образуется пространственная кристаллизационная структура. При этом на возникновение пространственной структуры влияет расстояние между частицами двуhydrата, создаваемое прессованием при изготовлении изделий, и содержание полугидрата, необходимое для обеспечения критического зазора между кристаллами двуhydrата. Исходя из нестабильного состава отвального фторангидрита, меняющегося при заполнении отвала, а также существенного усложнения технологии, связанной с использованием прессового оборудования, исследована возможность использования отвального фторангидрита в качестве заполнителя и наполнителя при производстве стеновых и отделочных материалов.

2.2 Методологические принципы управления структурообразованием фторангидритовых композиционных строительных материалов в процессе их производства

Исследования по разработке видов и технологий производства композиционных строительных материалов (стеновые и отделочные) на основе ФТС и ФТАВ 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 базируется на знаниях химического состава, способа нейтрализации, условий образования кислого ФТС и изменений при

хранении в отвалах, умении прогнозировать изменение свойств в ходе переработки для получения стеновых материалов с требуемыми свойствами. Автором разработана методология тестирования и диагностики ФТС (рисунок 2.6), которая позволяет систематизировать научные данные о его составе, свойствах с целью направленного использования в технологиях производства строительных материалов.

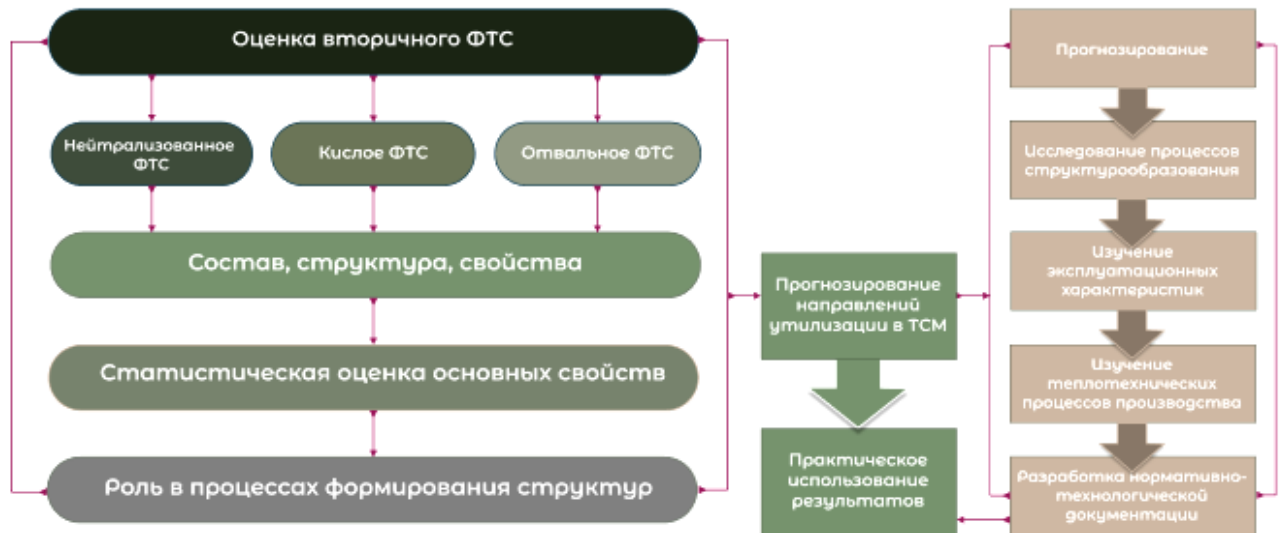


Рисунок 2.6 – Методология тестирования и диагностики ФТС для утилизации в технологиях производства строительных материалов

Разработка эффективных стеновых и отделочных материалов и их рациональное применение осуществляется в соответствии с законом сродства структур, что позволяет управлять физико-химическими процессами формирования структуры и улучшить эксплуатационные характеристики, а также повысить долговечность ограждающих конструкций. Химическое сродство структур в материаловедении основывается на основных свойствах и закономерностях, присущих базовому и отделочному материалам, а также необходимой совокупности свойств, обеспечивающих гарантированные свойства для надежной эксплуатации конструкции. При изучении сущности сродства структур строительных материалов на основе фторангидрита приняты во внимание минеральный, химический составы элементов, из которых созданы эти материалы. Таким образом, в работе принято направление исследований, при

котором формируется единая целостная система. ФТС относится к вторичному продукту, свойства которого непостоянны, изменяются в зависимости от способа образования, времени и условий хранения, поэтому требуется комплексный подход к использованию в производстве строительных материалов, связанный дополнительно с умением прогнозировать изменение свойств в ходе модифицирования и технологической переработки при получении строительных материалов. Из литературных источников известны различные технологические переделы подготовки ФТС для получения строительных материалов, однако отсутствует системный подход, и процессы адаптированы к отдельно взятому предприятию. Структурная модель ФТС для производства стеновых и отделочных материалов разработана в соответствии с классическими принципами моделирования технологий строительных материалов. Назначение сырья и материалов определяется составом, структурой и свойствами ФТС, представленными в соответствующих разделах диссертации. Структурно-методологическая схема исследований представлена на рисунке 2.7.

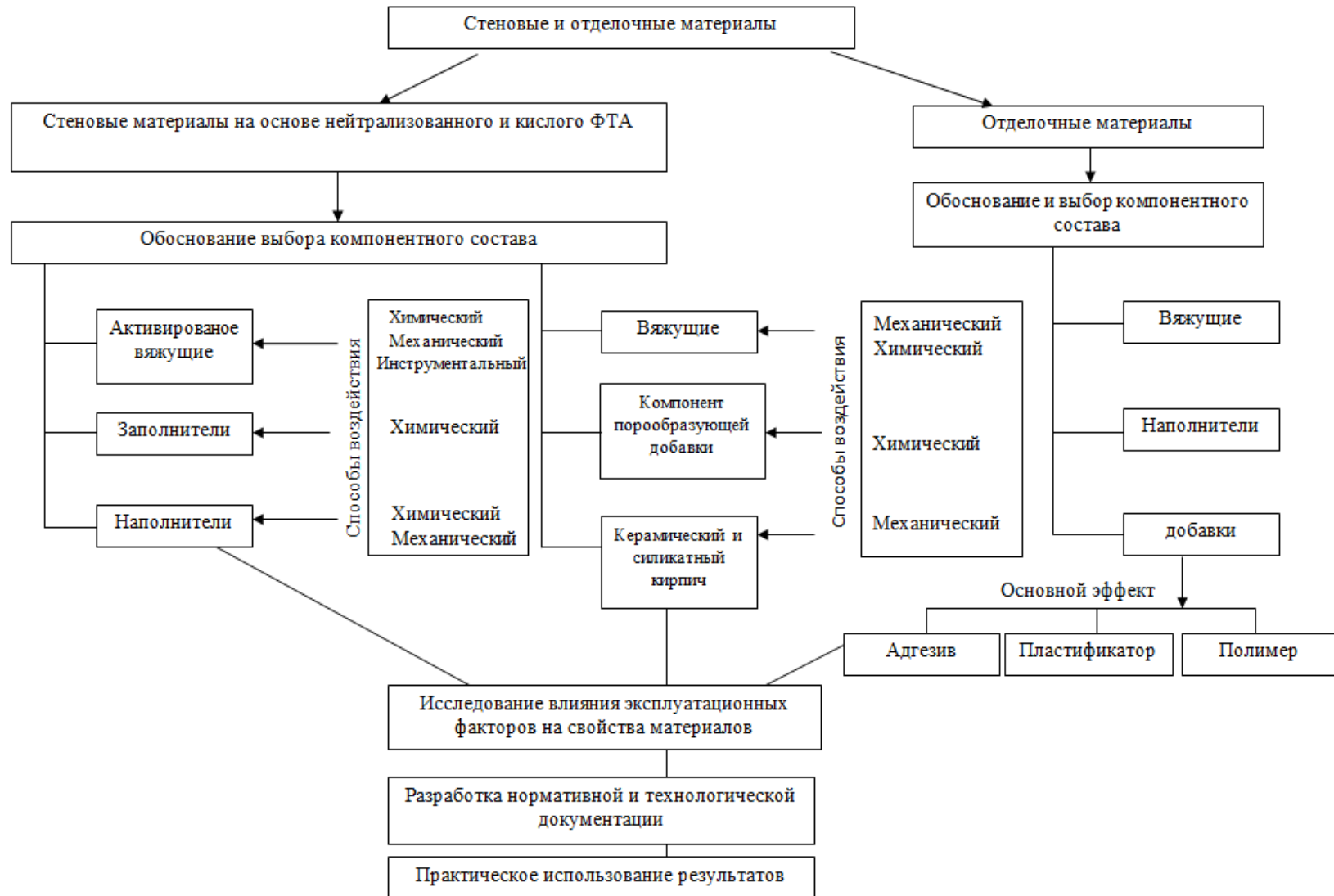


Рисунок 2.7– Структурно-методологическая схема исследований

При проведении исследований стеновых материалов в работе предложена и обоснована многокомпонентная модель стенового материала, в которой наполнитель обеспечивает каркас, а композиционное ФТАВ склеивает зерна наполнителя. Процесс управления структурой материала обеспечивают наполнители и функциональные добавки.

2.3 Структурное моделирование фторангидритового сырья для производства строительных материалов

Управление структурой и обеспечение требуемых свойств композиционных материалов осуществляются путем использования различных способов модифицирования на всех этапах жизненного цикла продукции: активированное сырье – вяжущее – формовочная смесь – композиционный материал. Структурная модель ФТС с учетом принятых классификационных признаков представлена на рисунке 2.8.

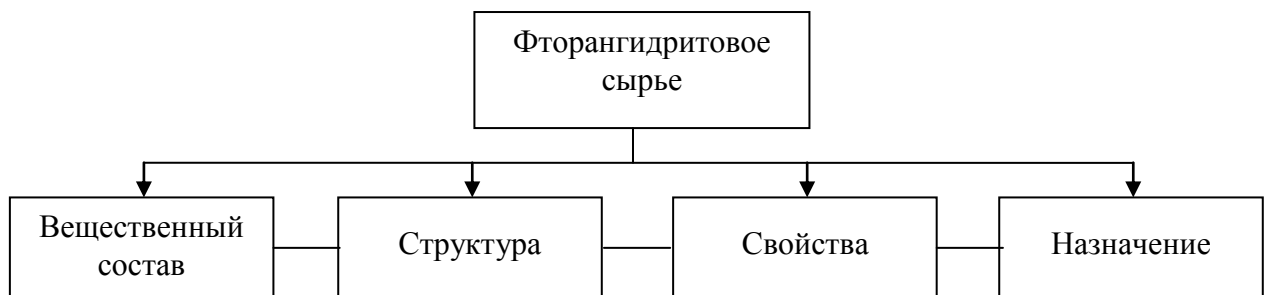


Рисунок 2.8 – Структурная модель ФТС

Прочность структуры в основном определяется величиной пересыщения в жидкой фазе. Чем более благоприятные условия создаются для роста кристаллов, тем больше напряжения, снижающие прочность структуры. При более благоприятных условиях для возникновения новых зародышей кристаллов и контактов между ними уменьшается напряжение. Для достижения наибольшей прочности структуры необходимы оптимальные условия гидратации, обеспечивающие возникновение кристаллов новообразований достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры. Научное обоснование выбора

исходного компонента и добавок осуществляется составом, структурой и свойствами ФТС. Установлено, что на действующих предприятиях по производству фторидов, кроме АО «СХК» (г. Северск), установлены узлы по сухой нейтрализации остаточных кислот. На данном предприятии остаточные кислоты периодически нейтрализуют растворами щелочных компонентов. Нейтрализованное ФТС складировается в отвалы, для производства стеновых и отделочных материалов он практически не используется.

В таблице 2.4 представлены основные нейтрализующие добавки, традиционно используемые на предприятиях по производству фторидов, которые участвуют в формировании вещественного состава, структуры и свойств ФТС.

Таблица 2.4 – Химические реакции нейтрализации ФТС

| № | Вид нейтрализующего компонента | Химическая реакция нейтрализации | Количество тепла ΔH , кДж |
|---|--------------------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | NaOH | $H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$ | 291,18 |
| 2 | KOH | $H_2SO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + H_2O$ | 341,96 |
| 3 | CaO | $H_2SO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 + H_2O$ | 263,4 |
| 4 | Ca(OH) ₂ | $H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$ | 198,18 |
| 5 | CaCO ₃ | $H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$ | 86,05 |

С целью предотвращения повышения температуры нейтрализации фторангидрита выше 300 °С, особенно при содержании серной кислоты 7–10 %, и увеличения количества водорастворимого сульфата кальция предпочтительной является нейтрализация ФТС карбонатом кальция и гидроксида кальция. В этом случае тепловой эффект реакции минимален и количество выделяющегося тепла (ΔH) составляет 86,05 и 198,18 кДж соответственно. В составе такого сырья дополнительно находится карбонат кальция и гидроксид кальция, поскольку нейтрализация осуществляется с избытком щелочного компонента. Для того, чтобы оценить предполагаемые физико-механические свойства ФТС и возможности получения из данного сырья стеновых и отделочных материалов, ФТС разделено на три группы: нейтрализованное в условиях предприятия, кислое и отвальное. В зависимости от вида исходного сырья, способов его энергетических воздействий автором предложена блок-схема исследований с

целью производства строительных материалов с требуемыми свойствами (рисунок 2.9).

| | Способы получения | Существующие проблемы | Виды энергетических воздействий | Конечное изделие |
|----------------------|--|--|--|--|
| Нейтрализованное ФТС | Нейтрализация адсорбированной на зернах кислоты в условиях предприятия | Низкие вяжущие свойства | - Механическое диспергирование; --использование химических и минеральных добавок; - электрофизическое и электромагнитное воздействие | Ангидритовое вяжущее; сухие строительные смеси; конструкционные, конструкционно-теплоизоляционные, стеновые материалы. |
| Кислое ФТС | Сырье до стадии нейтрализации остаточных кислот | Не обладают вяжущими свойствами, наличие на зернах остаточных кислот | -Механическое диспергирование; -тепловое воздействие; - использование химических и минеральных добавок. | - Магнезиальное вяжущее и материал на его основе; - поризованные стеновые материалы; - полимерные материалы. |
| Отвальное ФТС | Сырье выдержанное в естественных условиях | Не обладают вяжущими свойствами | -Тепловое воздействие; - дополнительное механическое диспергирование. | - Безобжиговые вяжущие; - наполнители и заполнители. |

Рисунок 2.9 – Способы активации ФТС для производства композиционных материалов

При формировании структур твердения строительных композитов важными факторами являются совместимость вяжущего и каркасообразующего компонента по вещественному составу, структуре и возможности контактного взаимодействия. Выбор вида заполнителя обоснован следующими критериями: идентичный вещественный состав; низкая средняя плотность и высокая пористость. В качестве каркасообразующего компонента выбран керамзитовый гравий, древесный заполнитель и отвальное ФТС. Мелкие фракции заполнителя и наполнители совместно с вяжущим обеспечивают хорошие условия для создания прочного каркаса. Научно обоснованный выбор и формирование компонентного состава стеновых материалов приведены на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 - Формирование компонентного состава стеновых и отделочных материалов с использованием нейтрализованного ФТС

Особое внимание в разработанной модели уделено процессам физико-механического взаимодействия частиц вяжущего с поверхностью зерен обработанного активатором заполнителя. Для фторангидритовых строительных композиций подобные процессы не изучались. Для повышения качества разработанных стеновых материалов на стадии изготовления используются дополнительные компоненты: добавки, формирующие плотную структуру фторангидритового вяжущего, наполнители, обеспечивающие пуццоланизирующий эффект, на стадии отделки и повышения долговечности – обработка полимерсиликатной жидкостью. Научно обоснованные приемы, влияющие на структурообразование материалов, реализованы при постановке экспериментальных исследований и разработке прикладных решений в технологии производства стеновых и отделочных материалов.

При управлении структурой стеновых материалов на основе кислого фторангидрита в первую очередь решаются задачи направленной нейтрализации

на этапе подготовки формовочной смеси при производстве строительных материалов и использования кислоты, адсорбированной на зернах ФТС как компонента дополнительно синтезируемой связки.

Свойства ФТАВ можно регулировать с использованием добавок полифункционального действия, которые при взаимодействии с ФТС нейтрализуют остаточную серную кислоту, образуя нерастворимые и малорастворимые соединения, что, как правило, ускоряет процесс структурообразования. Следует отметить, что нейтрализация ФТС должна осуществляться непосредственно в цехе по производству фтористого водорода. При выборе добавок по принципу их участия за основу взята классификация добавок при твердении гипсовых вяжущих В.В. Ратинова и Т.И. Розенберг [24,36].

Следует отметить, что процесс мокрой нейтрализации ФТС можно совместить с процессом формования стеновых материалов, минуя стадию получения вяжущего. При этом образуются дополнительные структурообразующие компоненты, способствующие повышению прочности материала.

Кислое ФТС можно рассматривать в качестве компонента дополнительно синтезируемой связки, при этом ФТС играет роль порообразующей добавки и катализатора твердения. Технический результат, позволяющий решить поставленную задачу, заключается в обеспечении достаточной прочности изделия за счет гидратации ФТС, а теплоизоляционных свойств - пористости изделия, полученной путем выделения углекислого газа при взаимодействии кислого ФТС и карбонатной муки.

Принятие решения о применении ФТС для получения энергоемких строительных материалов (керамические и силикатные изделия) обусловлено необходимостью использовать энергетические способы воздействия, связанные с механическим диспергированием кислого ФТС и тепловой обработкой при нагревании до 1000 °С. При нагревании ФТС до 200 °С происходят процессы испарения H_2SO_4 и разложения CaF_2 , отвальное ФТС, состоящее в основном из

двугидрата сульфата кальция при нагревании частично переходит в полугидрат. На дериватограмме наблюдается эндотермический эффект, уменьшение линейных размеров и массы образца. На рентгенограммах ФТС после нагревания при 200 °С и 250 °С заметно уменьшение интенсивности линий, соответствующих CaF_2 . Эндотермический эффект при 330 °С вызван кипением азеотропа серной кислоты. Повышение содержания H_2SO_4 в составе ФТС ведет к усилению этого эффекта [19,20].

По данным кристаллооптического анализа исходный ФТС представлен кристаллами в агрегатах (1–5 мк). В ходе термообработки из межкристаллического пространства удаляется H_2SO_4 , агрегаты распадаются, а кристаллы растут. При нагревании ФТС до температуры 300 °С образуются кристаллы квадратно-ромбического габитуса. При температуре 400–420 °С остатки серной кислоты разлагаются на SO_2 , O_2 и H_2O , которые в газообразном состоянии удаляются в атмосферу. С повышением температуры свыше 660 °С происходит частичное разложение ангидрита на SO_2 и O_2 .

Спекание ФТС начинается при температуре 740 °С, о чем свидетельствует эндоэффект и уменьшение линейных размеров. Интенсивность линий, соответствующих ангидриту на рентгенограммах, полученных при 740 °С и 840 °С, уменьшается. Это свидетельствует о нарушении кристаллической решетки.

В соответствии с приведенными результатами исследований кислого ФТС при нагревании в производстве обжиговых материалов можно использовать в качестве порообразующих и кальцийсодержащих добавок.

Научно обоснованные приемы, влияющие на структурообразование материалов, реализованы при постановке экспериментальных исследований и разработке прикладных решений в технологии производства стеновых и отделочных материалов.

При управлении структурой стеновых материалов на основе кислого фторангидрита в первую очередь решаются задачи направленной нейтрализации на этапе подготовки формовочной смеси при производстве строительных

материалов и использования кислоты, адсорбированной на зернах ФТС, как компонента дополнительно синтезируемой связки (рисунок 2.11).

Научно-методологические подходы к управлению процессами структурообразования фторангидридных композиций осуществляются с учетом компонентного состава и неоднородности. Особенности минералогического и агрегатного состояния ФТС следует учитывать на всех этапах производства стеновых и отделочных материалов: подготовка исходного сырья, приготовление смесей, формование и твердение. В зависимости от вида исходного сырья автором разработана функциональная модель управления процессами производства материалов из ФТС (рисунок 2.12). По представленной модели, ФТС разделяется на три потока, в зависимости от химического состава (нейтрализованное, кислое, отвальное). В зависимости от выбранных способов энергетических воздействий сырьевые потоки направляются на активацию и получение вяжущих и композиционных строительных материалов. Технологические принципы и процессы изготовления строительных материалов для различного ФТС представлены в виде нейросетевой модели IDEF 0. Технологические принципы и процессы базируются на использовании вяжущих свойств активированного и нейтрализованного в условиях предприятия ФТС, остаточных кислот, адсорбированных на зернах кислого и активированного отвального ФТС.

Нейросетевая модель IDEF 0 является инструментом функционального моделирования, основанным на методологии функционального моделирования SADT-методология (Structured Analysis and Design Technique), которая получила широкое распространение благодаря тому, что сориентирована на комплексное представление структуры материальных, информационных, финансовых и управленческих потоков с отображением организационной структуры.



Рисунок 2.11 – Модель производства стеновых материалов из кислого ФТС

В силу этого SADT-методология в большей степени нацелена на реорганизацию всей системы управления, в том числе на управление технологическими потоками, по сравнению с методологией функционального моделирования, основанной на использовании диаграмм потоков данных, главная цель которых – проектирование информационных и технологических процессов.

Достоинство функциональной модели заключается в графической простоте, в которой используется всего два конструктивных элемента:

- функциональный блок – описание функции, операции, действия, работы;
- интерфейсная дуга, связывающая два функциональных блока – описание объекта, потока объектов.

Функциональная модель начинается с построения общего описания процесса, которое представляется в диаграмме нулевого уровня или контекстной диаграмме. На этом уровне весь процесс рассматривается как один функциональный блок со всеми связанными обрабатываемыми и управляющими объектами. Уровни описания технологических процессов обеспечивают возможность отображения на одной схеме альтернативные пути выполнения отдельных технологических процессов, направленных на производство композиционных строительных материалов. Каждый функциональный блок в зависимости от рассматриваемого технологического передела может обрабатывать сведения о исходном ФТС, его состав, свойства после энергетических воздействий и формировать направленные технологические переделы для производства соответствующих композиционных строительных материалов, при этом может быть задействовано подмножество механизмов и управляющих объектов.

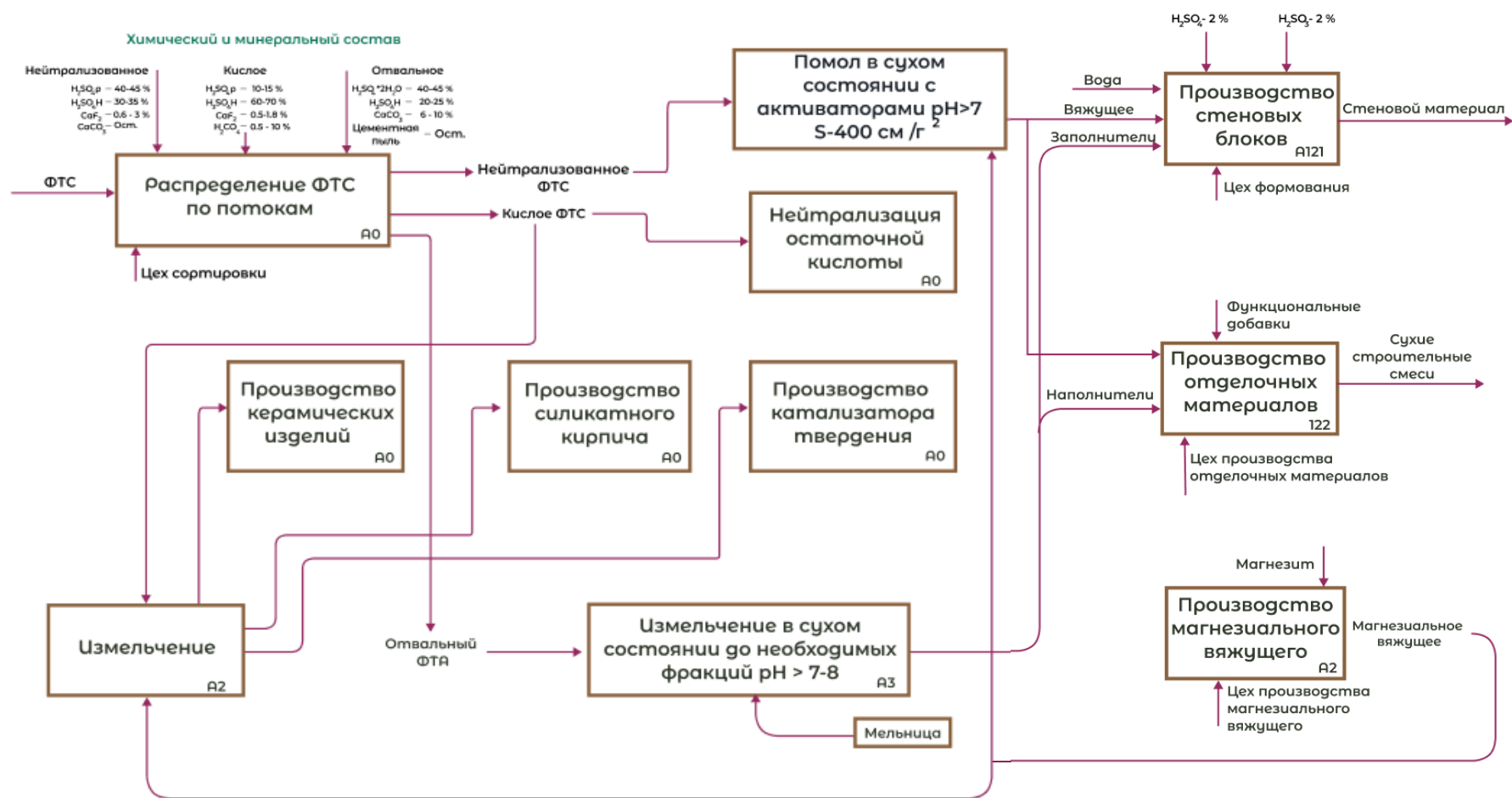


Рисунок 2.12 – Функциональная модель управления процессами производства материалов из ФТС

Выводы по главе 2

1. Изучена и представлена характеристика ФТС различных химических предприятий России. Для физико-химических исследований выбраны три вида ФТС, различающихся по фазовому и гранулометрическому составу, а также территориально приближенных к г. Томску. Сложность переработки заключается в невозможности регулировать свойства ФТС различных химических предприятий, поскольку технологический процесс направлен на производство фторидов и для производства ФТС с высоким содержанием растворимого ангидрита и низким содержанием остаточных кислот не предусмотрено основным технологическим процессом. Установлено, что основными критериями при выборе ФТС является его химический и минералогический состав, содержание остаточных кислот, способ нейтрализации и время хранения в отвалах.

2. Для получения композиционных строительных материалов с прогнозируемыми свойствами предложен комплексный подход к управлению процессами гидратации многофазового ФТС с использованием внешних энергетических воздействий, что позволит регулировать количественные и качественные характеристики вяжущих и полифункциональных материалов на его основе. Выбор энергетических воздействий базируется на объединенном законе термодинамики, выраженным объединенным уравнением Гиббса, поскольку ФТС представляет собой метастабильную термодинамическую систему с большим запасом свободной энергии и для управления процессами гидратации и необходимо иметь оценочные параметры, которые позволяют регулируют перестройку этих структур.

3. Предложена методика по управлению процессом структурообразования ФТАВ методом объемных фазовых характеристик, позволяющим количественно и качественно оценивать процессы структурообразования ФТАВ при производстве композиционных строительных материалов.

4. Предложены и научно обоснованы методологические принципы управления структурой фторангидритовых композиционных строительных

материалов в процессе их производства, представлена структурно-методологическая схема исследований, включающая научно обоснованный выбор ФТС, каркасообразующих материалов – заполнителей, наполнителей и модифицирующих добавок, обеспечивающих химическое и структурное сродство.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

3.1 Закономерности влияния вида энергетических воздействий на процесс структурообразования фторангидритовых вяжущих

ФТС не обладает вяжущими свойствами, недостаточная прочность и однородность гранулометрического состава. Изготовление вяжущего из ФТС возможно применяя различные методы активации и управляя следующими процессами [112–118]:

- изменением размера частиц и толщины их гидратных слоев;
- формированием контактов срастания;
- изменением фазового состава исходных продуктов.

Для ускорения процессов гидратации и твердения ФТС необходимо интенсифицировать процесс образования первичных нанодисперсных продуктов гидратации с помощью энергетических воздействий, следующих из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики: дополнительное механическое диспергирование исходного ФТС, повышение неравновесного состояния составляющих компонентов (сушка, тепловая обработка), изменение ионного состава жидкой фазы с помощью добавок солей, реакционное связывание части гидратированных продуктов с минеральными добавками, инструментальное воздействие (электрофизическое, электрохимическое) [119–125].

3.1.1 Зависимость свойств фторангидритовых вяжущих от вида энергетических воздействий

По результатам анализа литературных данных для композиций с самопроизвольно протекающими процессами характерно стремление перехода в состояние с наименьшей энергией и выделением тепла, либо переход в наиболее вероятное состояние, в состояние с большим беспорядком и максимумом энтропии. В реакциях гидратации энтропия возрастает и изменение ее будет

величиной положительной. Увеличение энтропии гидратированных соединений объясняется аддитивным свойством энтропии, а «молекулы воды, встраиваясь при гидратации в кристаллическую решетку негидратированного соединения, приводят к образованию принципиально новых гидратированных веществ с большей степенью беспорядка в их кристаллической решетке, а следовательно, более устойчивых» [108, 110]. Анализ энергетических составляющих энтальпийного и энтропийного факторов делают очевидным, а не эмпирическим выбор возможных воздействий на систему ФТС – вода при управлении сложными физико-химическими процессами, протекающими при гидратации и твердении, а также при взаимопревращении структур в системе. По результатам анализа экспериментальных и литературных данных установлено, что фазовый состав ФТС регулировать практически невозможно. ФТС представляет собой метастабильную термодинамическую систему с большим запасом свободной энергии, поэтому в основу исследований по кондиционированию материала могут быть положены объединенные законы термодинамики, выраженные уравнением Гиббса, применяемые для исследования вопросов интенсификации и гидратации цемента [108,110]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \varphi\Delta q - T\Delta S,$$

где: ΔH , $T\Delta S$ – соответственно свободная энергия, энтальпийный и энтропийный факторы системы ФТС – вода;

$P\Delta V$ – работа, совершаемая системой при изменении объема, или энергия, необходимая для осуществления этого изменения (уплотнение смеси);

$\sigma\Delta s$ – работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при осуществлении этого изменения (механическая активация);

$\mu\Delta n$ – работа, совершаемая системой, или энергия, выделяемая или поглощаемая при образовании новых химических соединений и взаимопревращений количества вещества в системе, а также изменений ее фазового состава (использование химических добавок, активаторов гидратации и твердения);

$\varphi\Delta q$ – работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала и количества электричества в процессе изменения ионного состава жидкой или твердой фазы, при диспергировании и образовании новой поверхности (электрофизическое, электрохимическое воздействие на систему);

T – температура системы;

ΔS – изменение энтропии (степени беспорядка в системе при диспергировании).

Для изучения влияния энергетических воздействий на свойства ФТС проведены исследования (таблица 3.1), представлены основные рекомендуемые параметры [109, 113]. В данной главе приведены основные способы воздействия на ФТС, нейтрализованное в условиях предприятия АО «ГалоПолимер Пермь». Рекомендуемые способы энергетических воздействий на кислое и нейтрализованное сырье представлены в четвертой и пятой главах диссертации.

Проведенные исследования, представленные в публикациях [99, 114, 126-129], показали отсутствие вяжущих свойств и длительные сроки схватывания, связанные, по-видимому, с испарением воды из сырья, просеянного через сито № 02 (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Характеристика ФТС

| Характеристики ФТС | Вид ФТС | | |
|-------------------------------------|------------------|--------|-----------|
| | Нейтрализованное | Кислое | Отвальное |
| Нормальная густота, % | 45 | 42 | 40 |
| Прочность в возрасте 28 сут, МПа | 2,4 | – | 1,8 |
| Сроки схватывания: начало, ч-мин | 9 - 00 | – | 15 - 30 |
| конец, ч-мин | 15 - 20 | – | 17 - 00 |

По результатам испытаний ФТС в дисперсном состоянии обладает вяжущими свойствами (прочность от 1,8 до 2,4 МПа, что позволяет называть его «Фторангидритовое вяжущее»). Известно, что гидратация ангидритового вяжущего существенно повышается при его измельчении до частиц с диаметром 10 мкм и введении добавок – активаторов твердения. При такой дисперсности формируются кристаллы новообразований достаточной величины при

минимальных напряжениях, что обеспечивает развитие прочной кристаллизационной структуры. Дальнейшее измельчение приводит к снижению прочности структуры [48, 61, 129]. Повышение активности вяжущего обусловлено переходом ангидрита в метастабильное химически активное состояние, что сопровождается накоплением точечных дефектов, дислокацией аморфных областей, образованием новых химически активных поверхностей. По данным М.М. Сычева, энергия химической связи в комплексном соединении увеличивается с повышением поляризующей силы катиона добавки. Использование предварительной механической и механохимической активации позволяет обеспечить однородность исходного фторангидритового сырья по дисперсности, осуществить твердофазовое превращение и позволяет увеличить площадь контакта при протекании реакции гидратации. В настоящее время широко применяется механическая, гидродинамическая, магнитная и другие виды активации воды и водных растворов, общим итогом которых являются структурные изменения в ней, что способствует изменению диффузионных процессов на поверхности твердой фазы [115, 116].

ФТС представляет собой метастабильную термодинамическую систему с большим запасом свободной энергии, поэтому в основу исследований по кондиционированию материала могут быть положены объединенные законы термодинамики, выраженные уравнением Гиббса.

В таблице 3.2 представлены результаты реализации энергетических воздействий на ФТС по показателю прочности образцов на сжатие и приведены основные рекомендуемые параметры.

В качестве основных способов воздействия и ускорения процессов структурообразования в работах ученых предложены следующие способы: дополнительное механическое диспергирование, химические и минеральные добавки; инструментальные методы исследований: применение в качестве среды затворения жидкости с различными значениями рН (полученные с помощью электролизера), ультразвуковой обработки водных растворов добавок [112–116].

Таблица 3.2 – Результаты реализации энергетических воздействий на систему ФТС – вода

| Факторы системы | Вид работы, совершаемой системой | Работа, совершаемая системой | Способ воздействия | Рекомендуемые параметры | $R_{сж}$, МПа |
|--|--|--|---|--|----------------|
| Система : нейтрализованное в условиях предприятия ФТС – вода | | | | | |
| 1 | – | – | – | В/Т – 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 | В/Т – 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 количества вещества в системе, а также изменений ее фазового состава | Использование химических добавок, активаторов гидратации твердения, реакционное связывание части гидратированных продуктов минеральными добавками | В/Т – 0,46 $S_{уд} – 450 \text{ м}^2/\text{кг}$ | 8,0–18,0 |
| 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 | В/Т – 0,46 $S_{уд} – 450 \text{ м}^2/\text{кг}$ | 8,0–15,0 |
| Система : кислое 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 °С | 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 ФТА | В/Т – 0,46 $S_{уд} – 450 \text{ м}^2/\text{кг}$ | – |
| Система : отвальное ФТС – вода | | | | | |
| | $\sigma\Delta s$ | Работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, необходимая для производства этого изменения | Дополнительное механическое диспергирование | $S_{уд} = 200–250 \text{ м}^2/\text{кг}$ | 5,9 |
| | $\sigma\Delta s + \mu\Delta n$ | Энергия, выделяемая системой при образовании новых химических соединений | Повышение неравновесного состояния составляющих компонентов | $S_{уд} – 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $T – 150–200 \text{ °С}$ | 10–12 |

В связи с низкой прочностью и медленным твердением фторангидритовое вяжущее без энергетических воздействий не обеспечивает требуемую прочность

для композиционных материалов. При проведении испытаний в качестве основного кинетического параметра, характеризующего процесс структурообразования ФТАВ, использовались значения прочности стандартных образцов - балочек на сжатие в заданные сроки твердения, с коэффициентом вариации 5,5. Исследования проведены на равноподвижных смесях, нормальной плотности. При реализации энергетического метода механического диспергирования до $S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$ прочностные характеристики вяжущего повышаются до 5,7 МПа (таблица 3.3). Измельчение осуществлялось в многокамерной шаровой мельнице в течение 5–7 мин.

Таблица 3.3 – Влияние степени измельчения на прочностные характеристики ФТАВ

| Проход через сито, мм | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$ | В/Т | Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут | |
|-----------------------|--|------|--|-----|
| | | | 1 | 28 |
| 1,25 | 123 | 0,25 | 0,4 | 2,4 |
| 0,63 | 187 | 0,25 | 0,7 | 3,1 |
| 0,315 | 193 | 0,35 | 0,9 | 3,8 |
| 0,16 | 207 | 0,37 | 1,0 | 4,1 |
| 0,08 | 450 | 0,40 | 1,5 | 5,7 |

Гранулометрический состав ФТАВ представлен на рисунке 3.1 и в таблице 3.4.

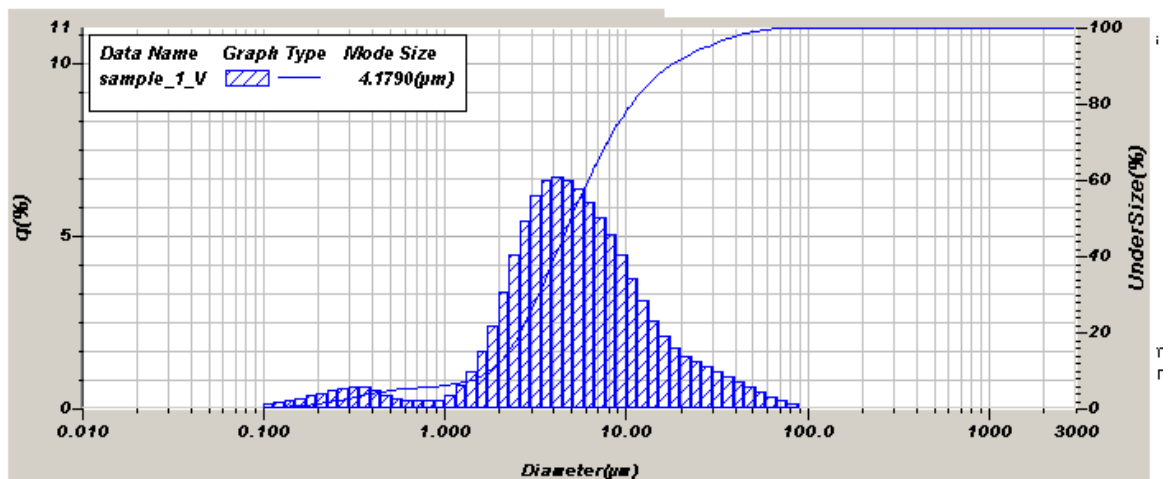


Рисунок 3.1 – Гранулометрический состав ФТАВ

Из представленных на рисунке 3.1 данных следует, что вяжущее после стадии активации имеет в основном частицы с диаметром 1–100 мкм, при этом 50 % частиц имеют диаметр 0,1–5 мкм. Средняя плотность образцов составляет $1800 \text{ кг}/\text{м}^3$. Таким образом, исходя из полученных результатов в дальнейших

исследованиях применялось измельчение в многокамерной шаровой мельнице с мелющими телами, временем помола 5 - 7 мин, до максимальной удельной поверхности $450 \text{ м}^2/\text{кг}$. В работах [103–105, 130–133] показана эффективность применения химических добавок, активаторов гидратации и твердения, использование которых является реализацией системой работы или энергии, выделяемой или поглощаемой при образовании новых химических соединений и взаимопревращений компонентов в системе, а также изменений ее фазового состава.

С целью ускорения процессов структурообразования фторангидридного вяжущего при реализации дополнительных энергетических воздействий изучены совместные воздействия сульфатных добавок, активированных ультразвуком. В ранее опубликованных работах показано, что для повышения прочности фторангидридного камня (ФК) достаточно невысоких частот и мощности ультразвукового прибора. Активация водного раствора осуществлялась в ультразвуковой ванне YAXUN YX-3560 при частоте 30 кГц в течение 5 мин. Содержание активированного раствора варьировалось от 2 % до 20 % от массы вяжущего. Оптимальные параметры обработки (частота, время) были установлены экспериментальным способом. При повышении количества добавки прочность образцов снижается, что коррелируется с результатами исследований по влиянию сульфатных добавок без ультразвуковой обработки (рисунок 3.2).

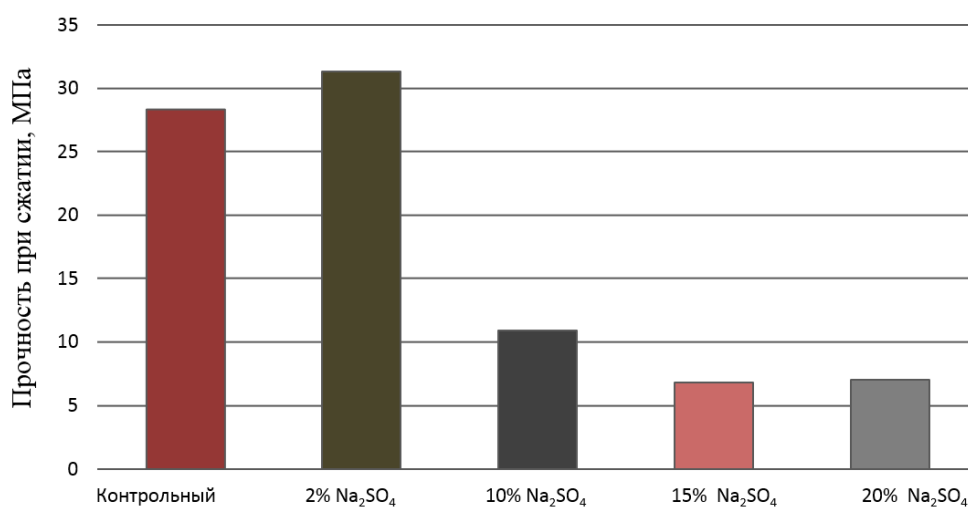


Рисунок 3.2 – Влияние ультразвуковой обработки воды и раствора Na_2SO_4 на прочность ФТАВ

Поровая структура образцов в возрасте 28 сут при ультразвуковой активации ФТАВ б) более плотная, с ориентированным расположением кристаллов, более крупных в центре и мелких к периферии. За счет возникновения градиента концентрации сульфат-иона наблюдается направленный массоперенос и рост кристаллов от центра зародышей к периферии, причем крупные кристаллы находятся в ядре. В результате формируется матрично-блочная структура внутри общей структуры твердения. При достижении равномерного распределения таких структур прочность всей структуры твердения должна возрастать, т. к. крупные кристаллы служат подложкой для мелких. Если мелкие кристаллы являются наноразмерными, то их прочность превосходит прочность крупных кристаллов. Основную массу крупных кристаллов следует рассматривать как защитную оболочку для мелких. При внешней нагрузке такая оболочка способна воспринимать все деформационные воздействия [118]. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3.4

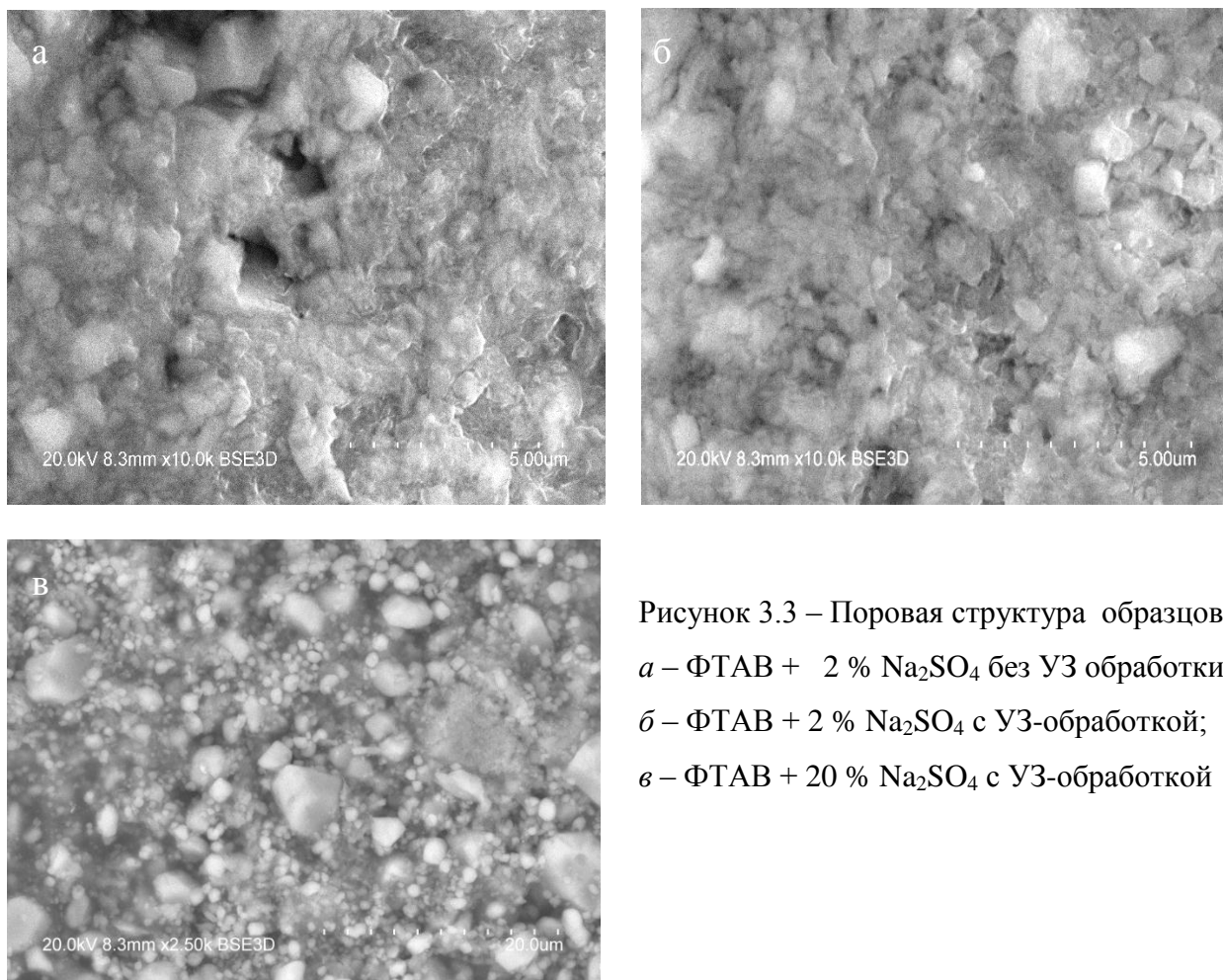


Рисунок 3.3 – Поровая структура образцов:
a – ФТАВ + 2 % Na_2SO_4 без УЗ обработки;
б – ФТАВ + 2 % Na_2SO_4 с УЗ-обработкой;
в – ФТАВ + 20 % Na_2SO_4 с УЗ-обработкой

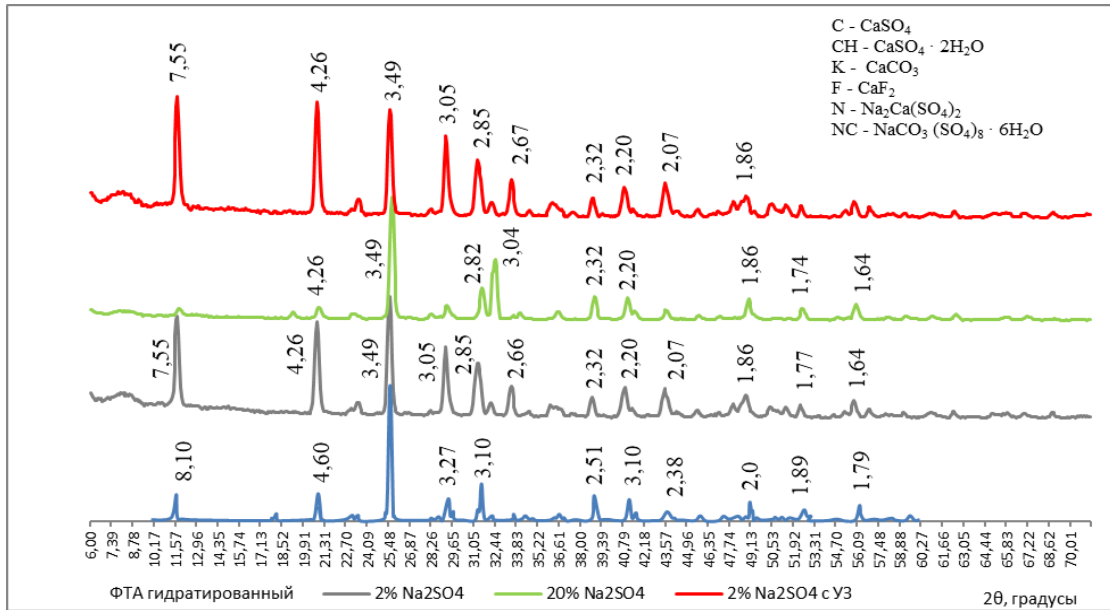


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы камня из ФТАВ с применением ультразвуковой обработки воды затвердения

По результатам рентгенографических исследований затвердевших образцов установлено, что в образцах с добавкой 2 % Na₂SO₄ более высокая интенсивность дифракционных максимумов с d , 10^{-10} м, (4,23; 3,04; 2,82; 2,62; 2,07), объясняется образованием в системе двухводного гипса (CaSO₄ · 2H₂O). При этом интенсивность дифракционных максимумов с d , 10^{-10} м, (3,79; 2,82; 2,31; 2,19; 1,85), соответствующих ангидриту (CaSO₄), уменьшается, что свидетельствует об активном протекании реакции гидратации растворимого ангидрита с добавкой 2 % Na₂SO₄. Отмечено образование гидроглауберита (NaCO₃ (SO₄)₈ · 6H₂O) с дифракционными максимумами d , 10^{-10} м, (3,04; 2,82; 2,76), который дополнительно уплотняет и упрочняет структуру фторангидритового камня, выполняя армирующую функцию. При увеличении содержания добавки сульфата натрия до 20 % образуется значительное количество гидроглауберита, который увеличивается в объеме при твердении на 1 мм и таким образом оказывает расклинивающее действие в затвердевших образцах, приводящее к существенному снижению прочности образцов. Показано, что ультразвуковая активация водного раствора приводит к образованию двухводного гипса в ранние сроки, что способствует ускорению процессов структурообразования в возрасте 7 суток.

3.1.2 Особенности фазообразования фторангидритовых вяжущих с использованием добавок с одноименным катионом Na^+

Основным недостатком ангидритовых вяжущих является замедленный процесс схватывания и твердения, гидратация ангидрита в технически реальные сроки протекает при использовании активаторов твердения или тонком измельчении. В настоящее время процесс гидратации ангидритового вяжущего изучен с применением полифункциональных добавок, состоящих из пластификаторов, полимеров, гидрофобизаторов, в то время как активаторы твердения ускоряют процессы растворения ангидрита и обеспечивают ранний переход в двухводный гипс. В качестве активаторов используют, в основном, сульфаты, которые обеспечивают быструю кристаллизацию сульфата кальция из раствора. Для ускорения твердения подходят комбинированные активаторы, которые снижают содержание сульфата кальция в растворе и способствуют образованию двуводрата сульфата кальция. При этом активаторы влияют не только на схватывание, но и на деформации усадки и расширения. В качестве ускорителей схватывания и твердения используют сульфат натрия, сульфат калия, сульфат железа, хлорид кальция, сульфат алюминия. По количеству химически связанной воды, в зависимости от времени твердения установлено, что ускоряющим действием на процесс схватывания вяжущего обладают одновалентные катионы [118], причем ускоряющее действие связано с поляризующей силой катиона. Наибольшим ускоряющим эффектом обладают добавки сульфата калия и сульфата натрия. Наиболее эффективным считают анион SO_4^{2-} , анион NO^- более эффективен, чем анион Cl^- , но менее эффективен, чем анион SO_4^{2-} . Выбор сульфатных добавок обоснован не только их влиянием на процессы растворимости сульфатов кальция, растворимого ангидрита и кристаллических затравок, но и увеличением количества центров кристаллизации для выделения новых фаз из пересыщенных растворов и, как следствие, повышение прочностных характеристик вяжущего. В литературных источниках достаточно подробно изучено влияние добавок сульфатов на процессы

структурообразования фторангидритовых вяжущих, однако высокая стоимость указанных добавок заставляет искать альтернативу данным добавкам. Для повышения растворимости и ускорения процессов структурообразования в работе использованы инструментальные методы исследований: применение в качестве среды затворения жидкости с различными значениями pH (получено с помощью электролизера), высоковольтной обработки фторангидритового теста, затворенного технической водой, ультразвуковой обработки водных растворов добавок [117].

После анализа известных способов регулирования процессов структурообразования ангидритовых вяжущих путем введения добавок активаторов автором предложены технологические приемы регулирования свойств фторангидритовых вяжущих путем введения добавок с одноименным катионом в виде сульфата натрия (ГОСТ 4166-76), сульфита натрия (ГОСТ 5644-75) и сульфида натрия (ГОСТ 596-89), при этом добавки вводились с водой затворения в количестве 0,5 – 4 % от массы ФТАВ.

Выбор сульфатных добавок обоснован их влиянием на процессы растворимости сульфатов кальция для растворимого ангидрита и кристаллических затравок, увеличивающих количество центров кристаллизации для выделения новых фаз из пересыщенных растворов и, как следствие, повышающих прочностные характеристики вяжущего. Результаты исследований представлены на рисунках 3.5 и 3.6.

По результатам исследований установлено, что прочностные характеристики образцов с добавкой 2 % сульфита натрия в раннем возрасте (7 сут) превышают прочностные характеристики образцов с добавкой сульфата натрия. В возрасте 14 сут получено максимальное значение прочности на сжатие, равное 7,9 МПа, что более чем в 2 раза превышает значение прочности контрольных образцов.

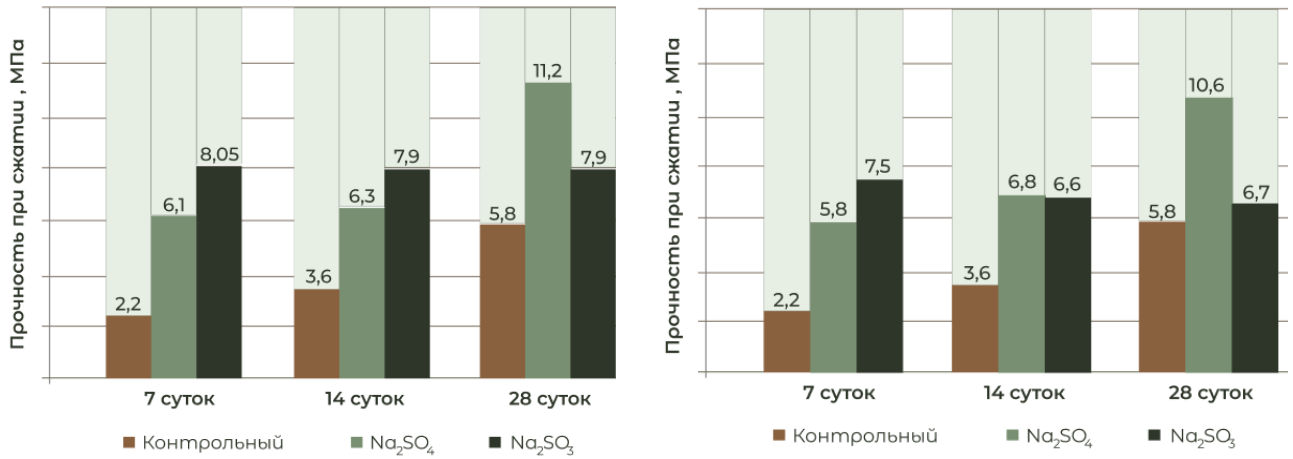


Рисунок 3.5 – Влияние добавок Na₂SO₄ Na₂SO₃ на прочность фторангидритового камня

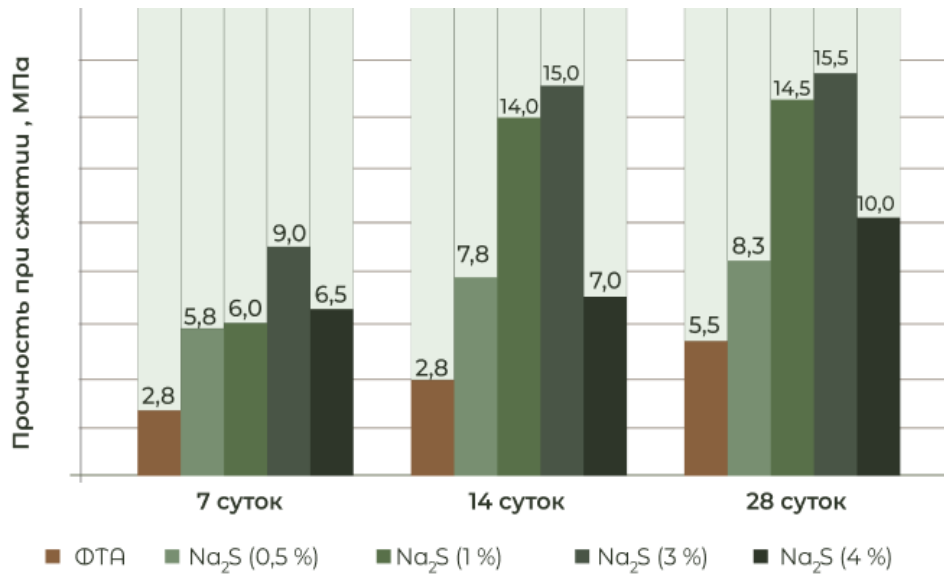


Рисунок 3.6 – Влияние добавки Na₂S на прочностные характеристики фторангидритового камня

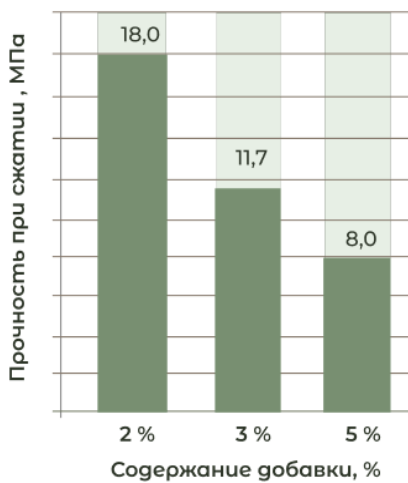


Рисунок 3.7 – Совместное влияние добавок Na₂SO₄ и Na₂SO₃ на прочностные характеристики ФК в возрасте 28 сут

Прочность на сжатие образцов с добавкой 2 % сульфата натрия в том же возрасте составляет 6,3 МПа. Показано, что к 28-суточному возрасту прочность образцов с добавкой 2 % сульфата натрия составляет 11,2 МПа, что существенно превышает прочность образцов с добавкой сульфита натрия, однако при этом прочность образцов с добавкой 2 % сульфита натрия остается постоянной и составляет – 7,9 МПа. Совместное введение добавок в равных долях приводит к повышению прочности как в ранние (7 сут), так и в поздние (28 сут) сроки. При введении добавок в количестве 3 % прочностные характеристики вяжущего несколько снижаются, однако общая картина при этом не меняется. Введение добавок более 3 % нецелесообразно, поскольку прочностные характеристики образцов при этом снижаются. При повышении количества добавки сульфида натрия до 3 % от массы вяжущего (рисунок 3.6) прочность образцов на сжатие в возрасте 28 сут повышается до 15,0 МПа, а при количестве добавки, составляющей 4 % от массы вяжущего прочность практически не меняется как в ранние сроки твердения (7 сут), так и в поздние сроки твердения (28 сут).

Исходя из характера скола, можно утверждать, что образцы без добавок (рисунок 3.8–3.10, а) состоят из рыхлых кристаллов затвердевшего ФТАВ с наличием крупных пор. Столбообразные кристаллы двуводного гипса практически отсутствуют. В образцах с добавкой сульфата натрия (рисунок 3.7–3.10, б) уже в возрасте 3 суток установлено формирование плотной упаковки кристаллов двуводного гипса. Однако в порах присутствуют мелкие кристаллы новообразований, что свидетельствует о медленном формировании структурообразующих веществ. Результаты исследований опубликованы автором в [105].

В образцах с добавкой сульфита натрия (рисунок 3.8 - 3.11, в) отмечено образование иглообразных кристаллов двуводного гипса, с прорастанием в порах кристаллических крупных новообразований, что свидетельствует о протекании быстрого процесса обмена в системе ФТАВ – добавка – вода.

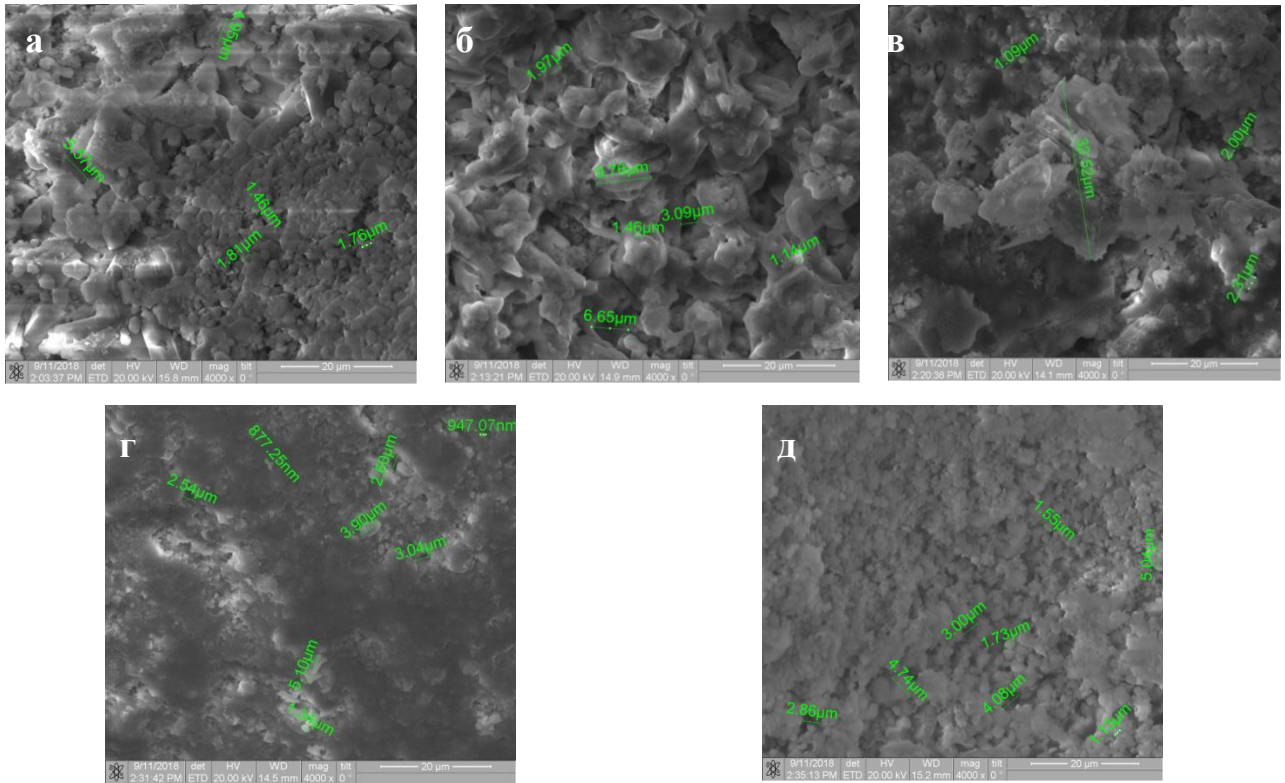


Рисунок 3.8 – Микроструктура фторангидритового камня в возрасте 3 сут твердения: *а* – контрольный образец; *б* – с добавкой сульфата натрия; *в* – сульфита натрия; *г* – сульфида натрия; *д* – сульфата и сульфита натрия

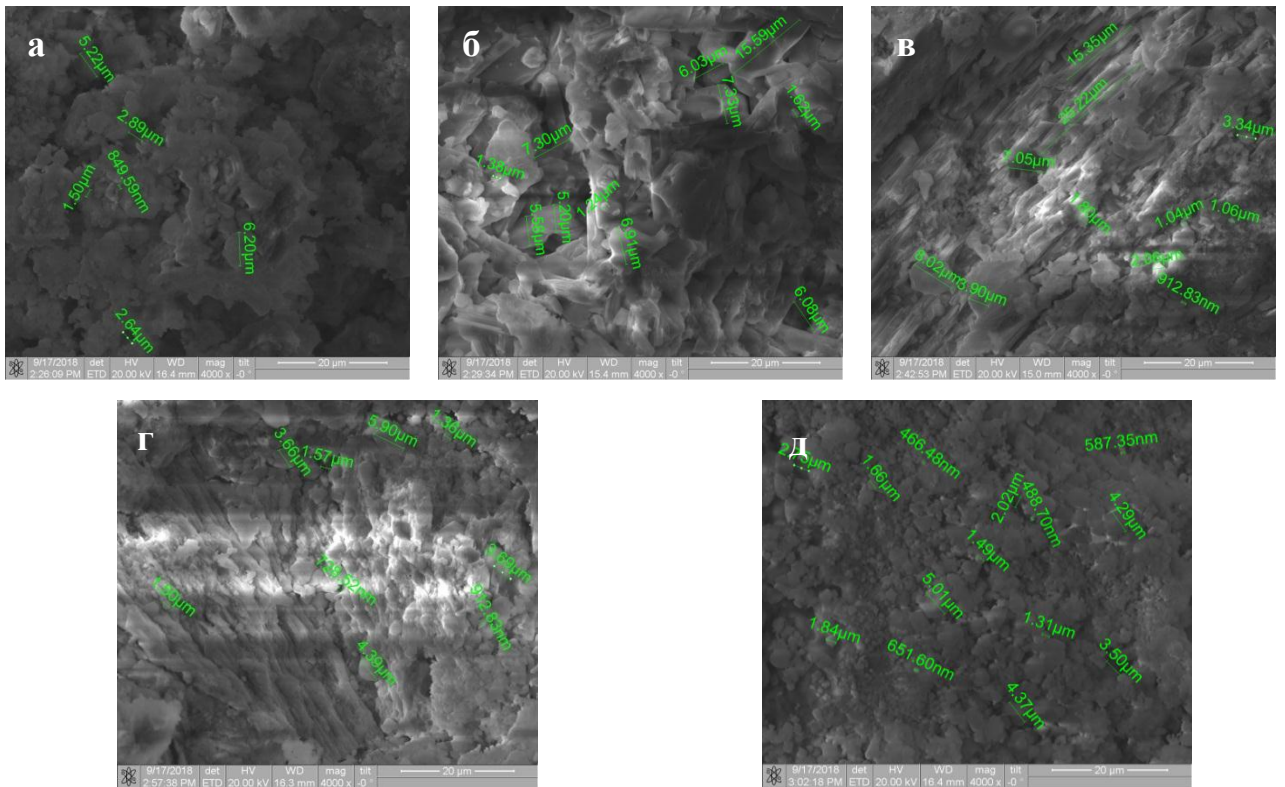


Рисунок 3.9 – Микрофоструктура фторангидритового камня в возрасте 7 сут твердения: *а* – контрольный образец; *б* – с добавкой сульфата натрия; *в* – сульфита натрия; *г* – сульфида натрия; *д* – сульфата натрия и сульфита натрия

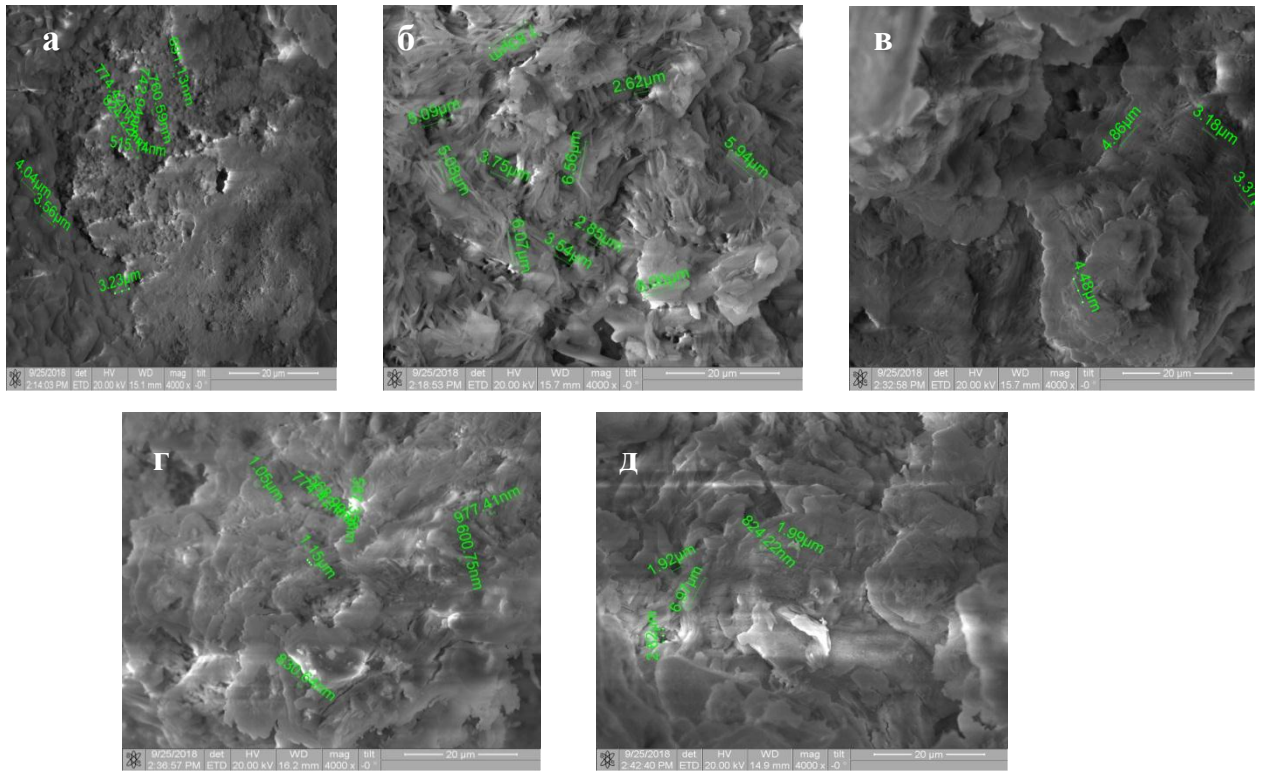


Рисунок 3.10 – Микроструктура фторангидритового камня в возрасте 14 сут твердения: *а* – контрольный образец; *б* – с добавкой сульфата натрия; *в* – сульфита натрия; *г* – сульфида натрия; *д* – сульфата натрия и сульфита натрия

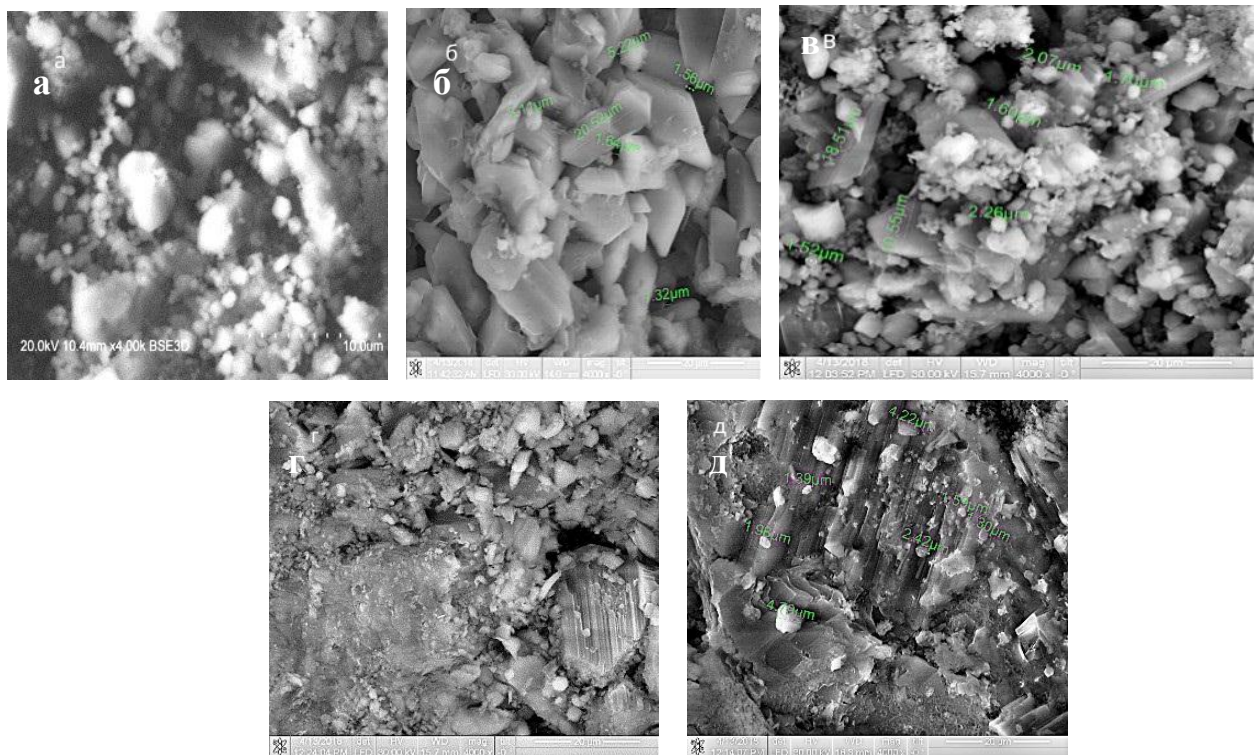


Рисунок 3.11 – Микроструктура фторангидритового камня в возрасте 28 сут твердения: *а* – контрольный образец; *б* – с добавкой сульфата натрия; *в* – сульфита натрия; *г* – сульфида натрия; *д* – сульфата и сульфита натрия

Из результатов электронно-микроскопических исследований образцов ФТАВ с добавкой сульфида натрия (рисунок 3.8–3.11z) следует, что микроструктура образцов в возрасте 28 суток представлена плотноупакованными кристаллами двуводного гипса, с внедренными кристаллами образовавшегося сульфида натрия.

По данным дериватографического метода исследований (рисунок 3.12–3.15), основные эндоэффекты связаны с удалением кристаллизационной гидратной воды при температуре 133,4 °С, разложением портландита при температуре 449 °С, перестройкой кристаллической решетки с образованием нерастворимого ангидрита (610,9 –719,2 °С).

У образцов с добавкой сульфата натрия в возрасте 3 сут наблюдается смещение эндоэффекта в сторону более высоких температур (141 °С по сравнению с 133,4 °С у образцов без добавок). У образцов с добавкой сульфита натрия и сульфида натрия смещение эндоэффекта является более выраженным, максимальное смещение наблюдается у образцов с совместным введением добавок сульфата и сульфита натрия, что сопровождается повышенной прочностью образцов в ранние сроки твердения.

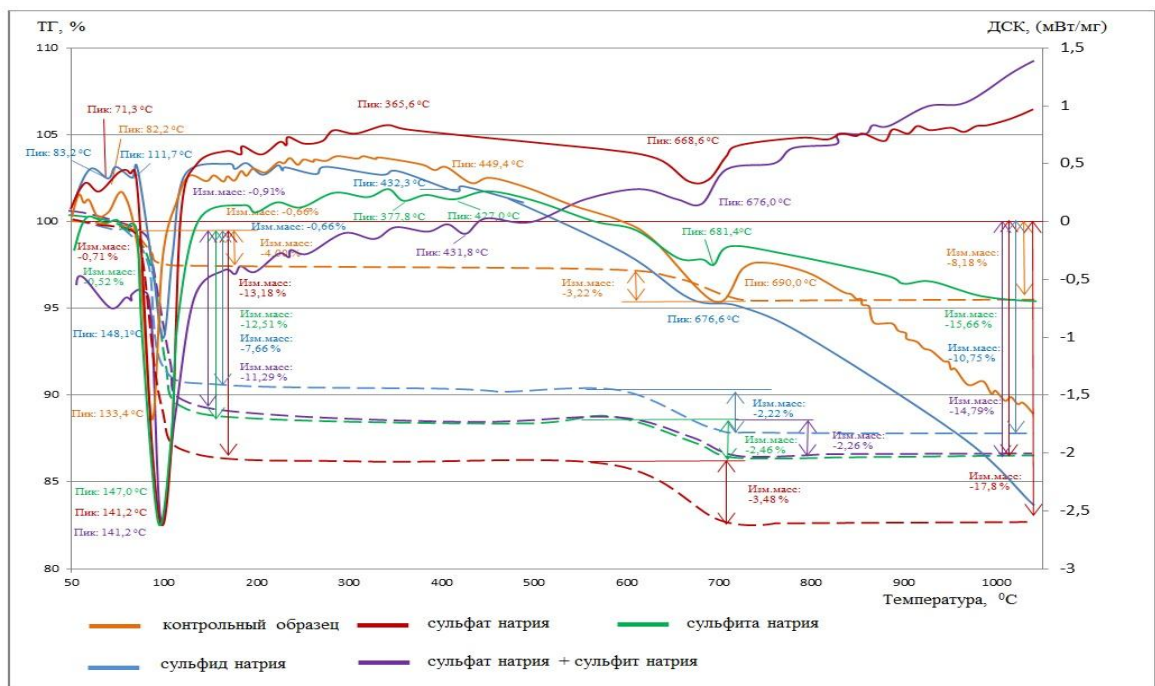


Рисунок 3.12 – Дериватограммы фторангидритового камня в возрасте 3 сут

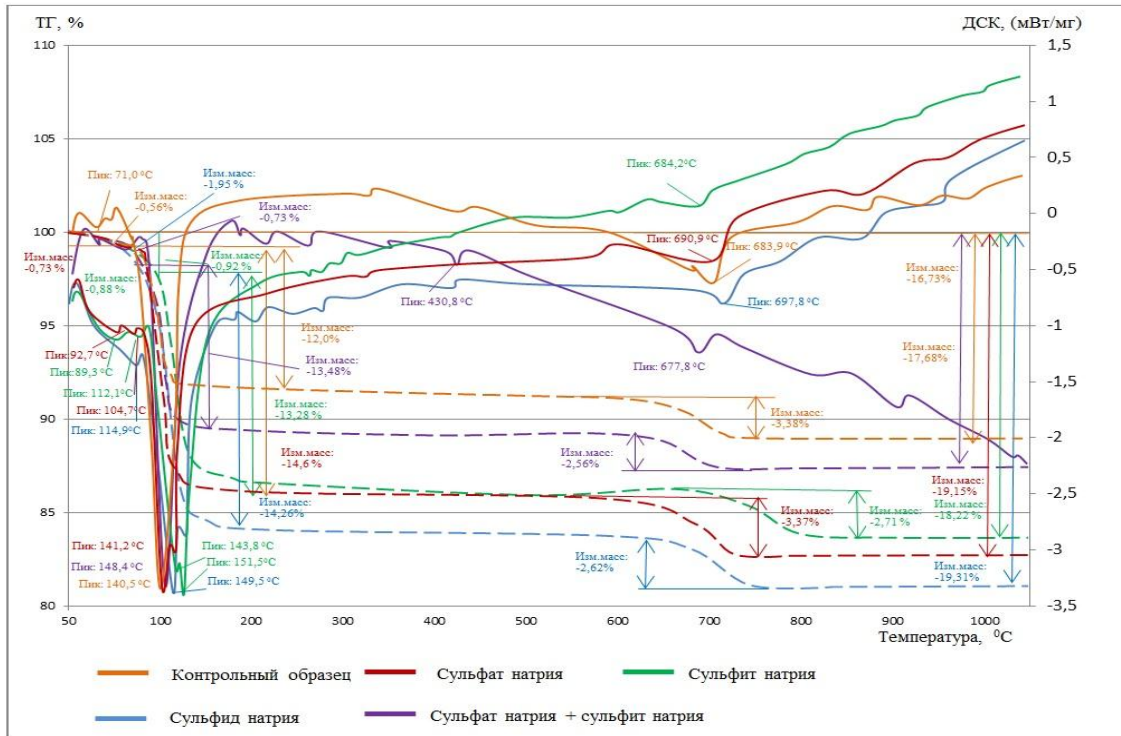


Рисунок 3.13 – Дериватограммы фторангидритового камня в возрасте 7 сут

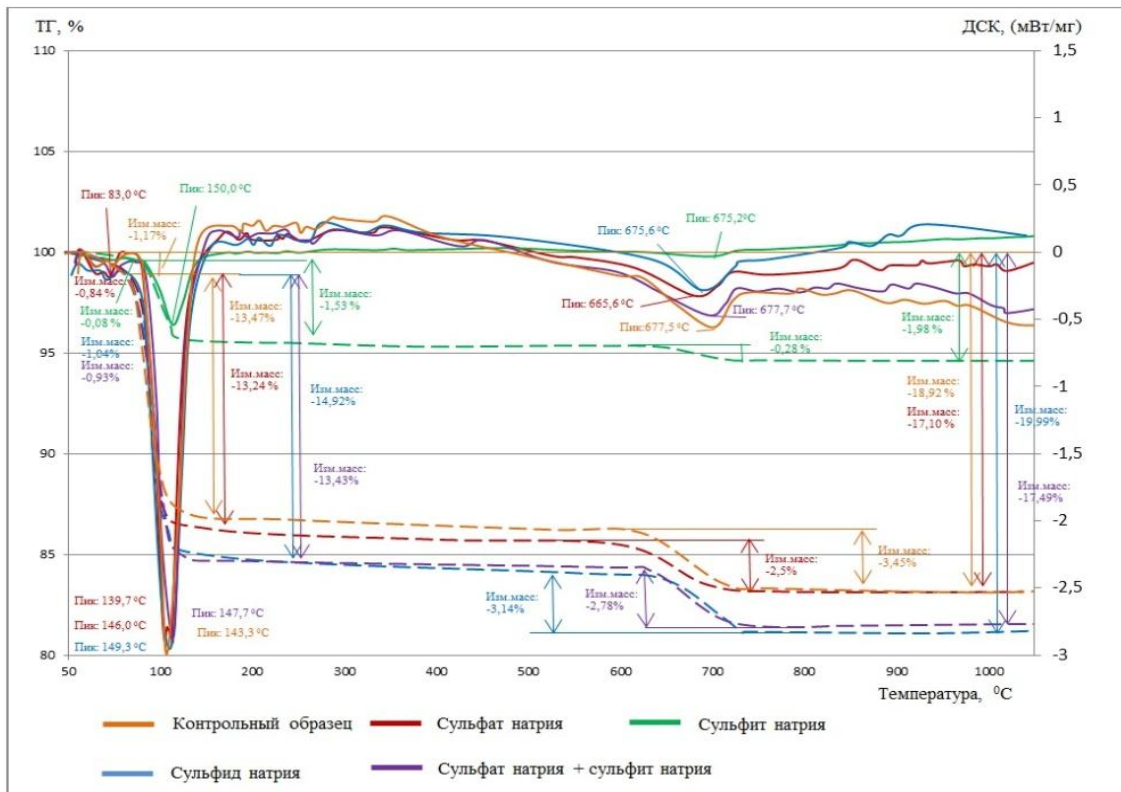


Рисунок 3.14 – Дериватограммы фторангидритового камня в возрасте 14 сут

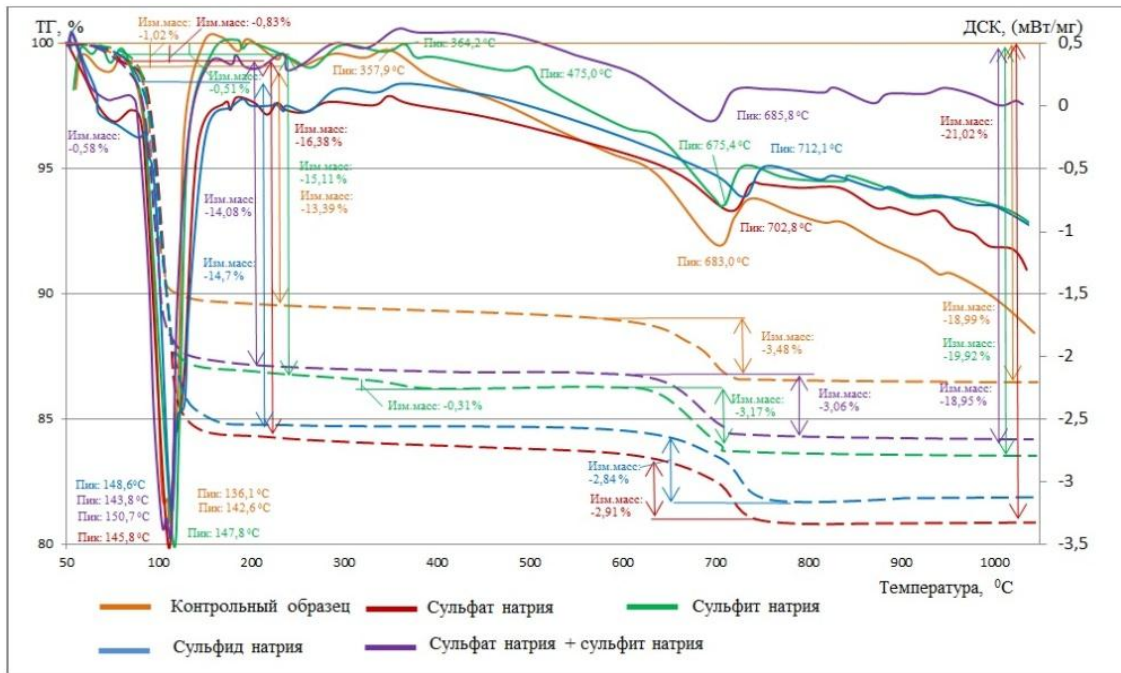
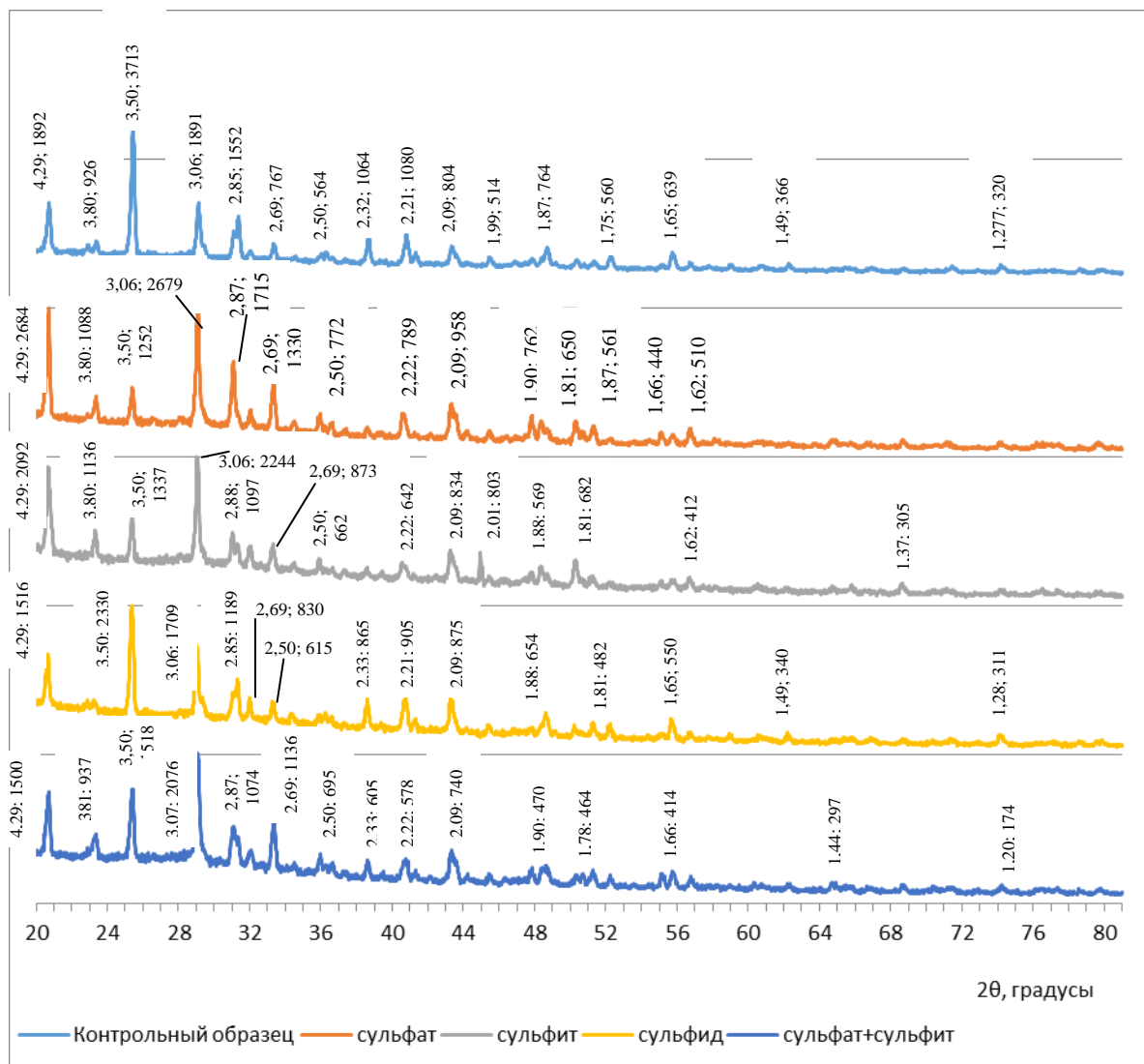


Рисунок 3.15 – Дериватограммы фторангидритового камня в возрасте 28 сут

При этом величина эндоэффекта, соответствующего нерастворимому ангидриту, уменьшается, а количество химически связанной воды увеличивается с 0,58 до 1,8 и 2,1 с добавкой сульфида натрия и совместными добавками сульфата и сульфита натрия. В возрасте 7 сут наблюдается еще более существенное смещение эндоэффекта, связанное с удалением кристаллизационной гидратной воды с $140,5^{\circ}\text{C}$ у образцов вяжущего без добавок до $151,5^{\circ}\text{C}$ у образцов с добавкой сульфита натрия, что свидетельствует об ускоренном процессе структурообразования образцов с данной добавкой в возрасте 7 сут. Динамика процессов гидратации сохраняется при увеличении сроков твердения. В возрасте 14 сут отмечены двойные эндоэффекты при температуре 143°C для образцов без добавок, 146°C – у образцов с добавками сульфата натрия, 150°C – у образцов с добавкой сульфита натрия, 149°C – у образцов с добавкой сульфида натрия, 147°C – у образцов с совместными добавками сульфата и сульфита натрия, что свидетельствует об образовании более прочной структуры образцов с добавками. Появление двойных эндоэффектов при указанных температурах связано, по-видимому, с образованием к данному периоду твердения комплексных соединений и двойных солей, обеспечивающих уплотнение микроструктуры вяжущего, что согласуется с

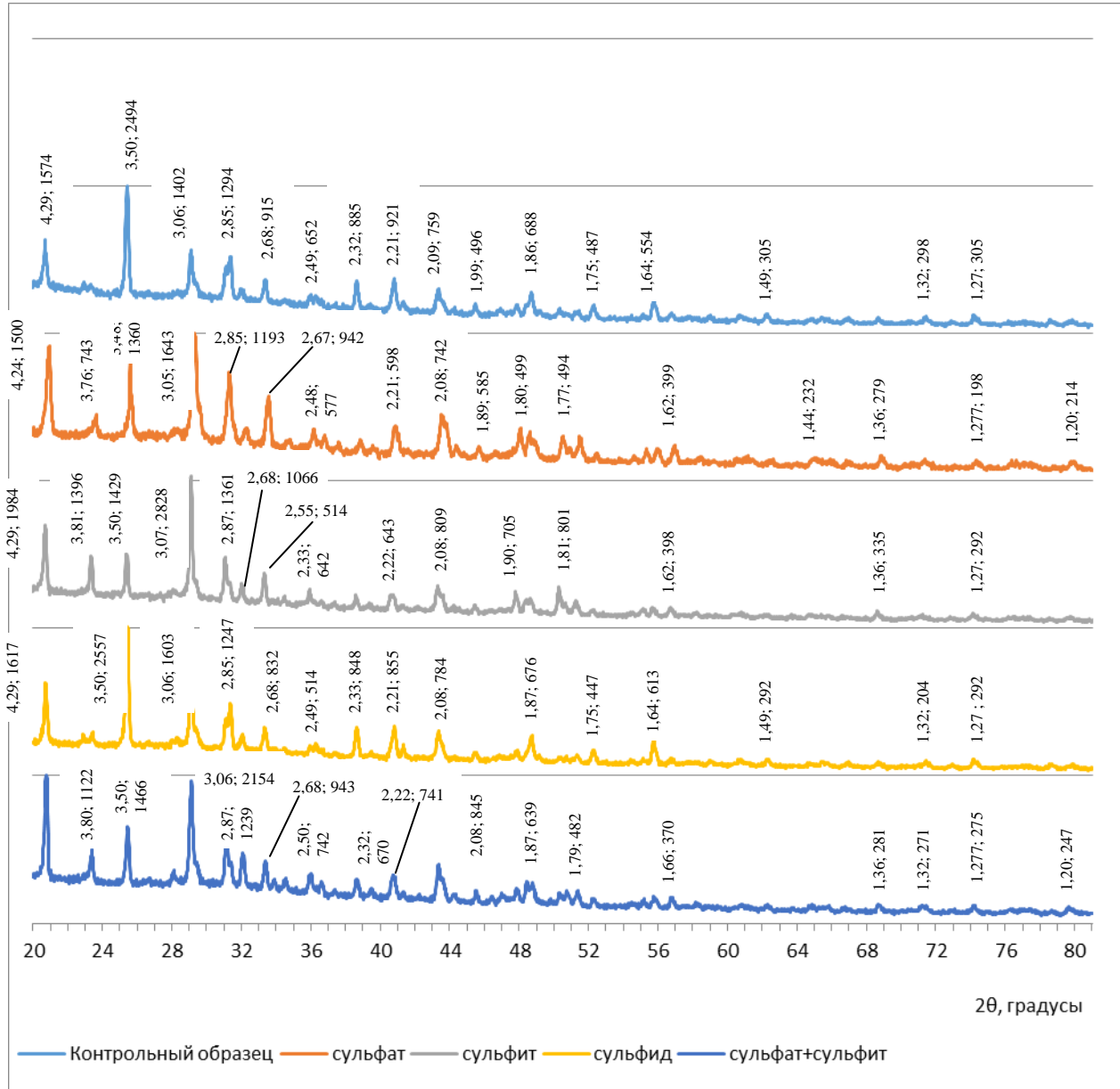
данными рентгенофазового анализа и микроскопического метода исследования. К возрасту образцов 28 сут процесс гидратации практически завершается, однако двойные эндоэффекты, связанные с удалением кристаллизационной гидратной воды и образованием кристаллогидратов, остаются. Максимальная температура эндоэффекта, составляющая $150,7^{\circ}\text{C}$, наблюдается при совместном введении добавок сульфата и сульфита натрия.

С целью определения основных структурообразующих веществ ФТАВ с добавками проведены рентгенографические исследования образцов в возрасте 3,7,14, 28 суток твердения. Результаты представлены на рисунках 3.16, 3.17, 3.18.



По результатам, представленным на рисунке 3.16, установлены дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (3,49; 2,86; 2,32; 2,20; 2,18; 2,08; 1,74; 2,47; 2,84; 3,86), соответствующие ангидриту. Дополнительно установлено

образование кристаллов CaSO_3 с d , 10^{-10} м, (2,87; 2,08; 2,20; 2,45; 4,32), двухводного гипса с d , 10^{-10} м, (7,59; 4,27), полугидрата сульфата кальция с d , 10^{-10} м, (1,75; 3,48; 1,65). Можно предположить, что основными структурообразующими веществами, обеспечивающими раннюю прочность образцов из фторангидритового вяжущего с добавкой сульфита натрия, являются сульфит кальция и двухводный гипс.



По результатам, представленным на рисунке 3.17, отмечены дифракционные максимумы, соответствующие ангидриту с d , 10^{-10} м, (2,49; 2,78; 2,32; 2,21; 2,18; 1,36), двухводному гипсу с d , 10^{-10} м, (1,77; 3,06; 7,61; 4,28; 3,79; 2,87), полугидрату сульфата кальция с d , 10^{-10} м, (3,06; 3,48). Можно предположить, что формирование структуры твердения фторангидритового вяжущего с добавкой

сульфата натрия происходит за счет образования двуводрата и полуводрата сульфата кальция. По результатам, представленным на рисунке 3.18, можно утверждать, что при введении добавки Na_2S интенсифицируется процесс структурообразования фторангидритового вяжущего. Основные дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (3,06; 3,79; 4,28; 4,9; 2,68) соответствуют двуводному гипсу. Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (3,5; 2,48; 2,32; 2,21; 2,08; 1,99; 1,87; 1,75; 1,65) соответствуют нерастворимому ангидриту. Незначительные по величине дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (1,62; 2,03; 1,17) соответствуют сульфиду кальция.

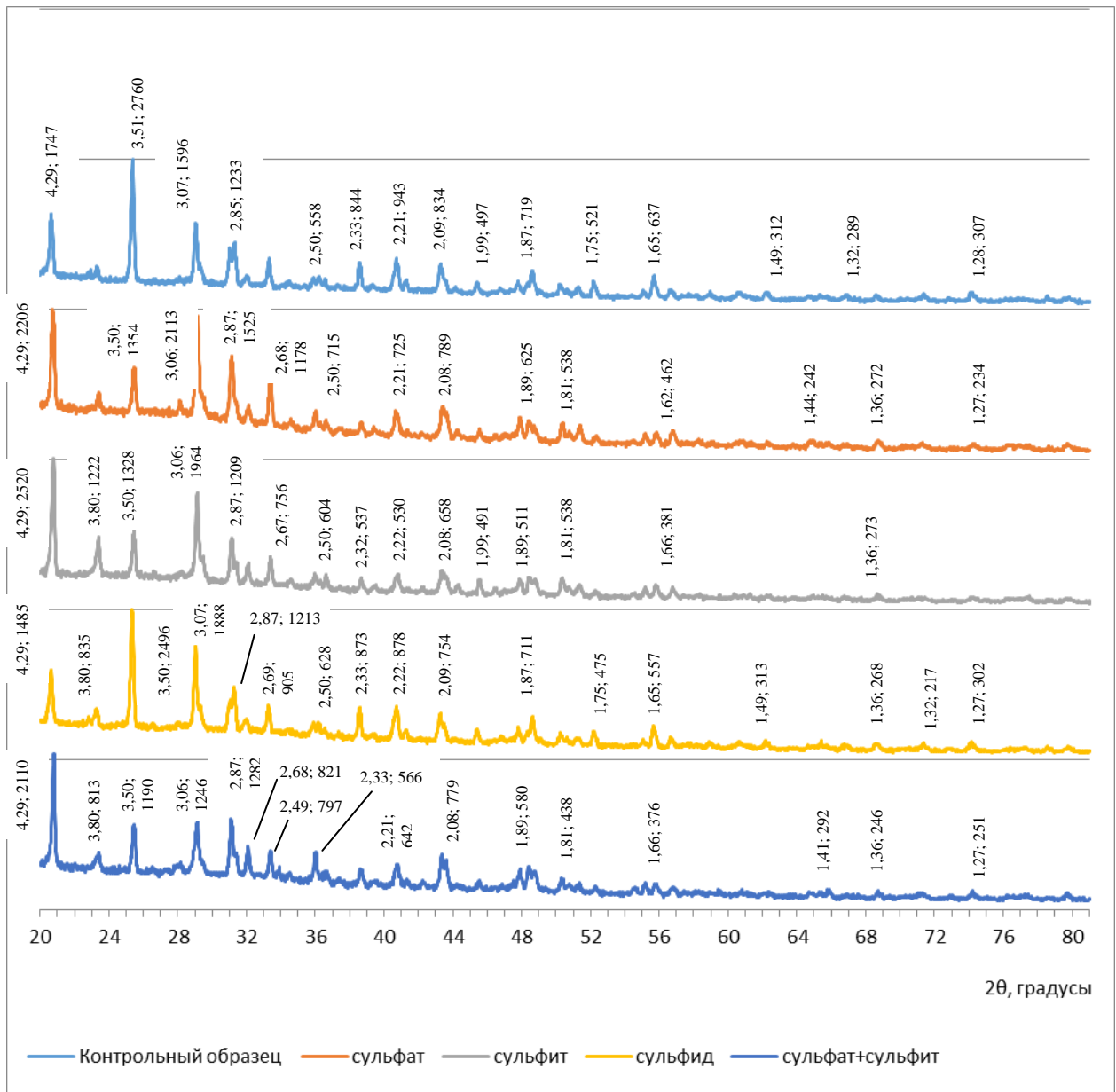


Рисунок 3.18 – Рентгенограммы фторангидритового камня в возрасте 28 сут

Различия в структурно-механических свойствах образцов из фторангидритового вяжущего, по нашему мнению, объясняются отличием механизмом взаимодействия добавок сульфата и сульфита натрия. Дело в том, что сульфит натрия – это соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой. Она подвергается ступенчатому гидролизу с образованием при обычных условиях гидросульфита натрия NaHSO_3 и NaOH . 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 ФТАВ – добавка – вода.

При введении Na_2SO_4 в системе накапливаются сульфат ионы SO_4^{2-} , т. к. данная соль – соль сильного основания и сильной кислоты. Эта соль подвергается электролитической диссоциации и распадается на ионы Na^+ и SO_4^{2-} . Таким образом, в системе уже находятся ионы SO_4^{2-} , и по принципу Ле-Шателье химические реакции, лежащие в основе структурообразования, замедляются, т. к. одноименные ионы не будут образовываться в системе (по крайней мере, с той же скоростью), если они уже заведомо в ней находятся. Этим можно объяснить полученные результаты по прочности исследуемых образцов. Однако в длительные сроки твердения в системе с добавкой Na_2SO_4 могут формироваться более совершенные кристаллы, новообразования, которые способны формировать пространственную структуру с повышенными прочностными характеристиками. Чем более длительным является индукционный период гидратации и структурообразования ФТАВ, тем более совершенные кристаллы формируются в системе, выше однородность, плотность и прочность структур твердения.

С учетом представленных экспериментальных данных можно отметить, что при необходимости раннего набора прочности (до 7 сут) рациональнее использовать добавку сульфита натрия, в поздние сроки (до 28 сут) – добавку сульфата натрия. По результатам исследований можно предположить, что рационально использовать совместное воздействие сульфатных и сульфитных добавок, поскольку это не просто двойное действие добавок, а буферная смесь, а

значит, механизм действия такой добавки будет подчиняться буферному действию. В системе будет поддерживаться постоянство строго определенного диапазона pH, постоянство которого определяет устойчивость фаз, формирующих структурообразование. Результаты опубликованы в [105,115, 133].

На основании проведенных исследований разработаны технические условия ТУ 2362-045-07622928-2019 на фторангидритовые вяжущие с активаторами твердения (Приложение В). В качестве активаторов предложена комплексная добавка сульфата и сульфита натрия в количестве 2 % от массы вяжущего и добавка сульфида натрия в количестве 3 % от массы вяжущего.

Наличие нормативных требований к качеству фторангидритовых вяжущих позволит расширить номенклатуру гипсовых вяжущих, стеновых и отделочных материалов на их основе.

3.1.3 Физико-химические закономерности структурообразования фторангидритовых вяжущих с добавкой гипсового вяжущего

Поскольку наиболее эффективной добавкой, ускоряющей процесс структурообразования фторангидритовых вяжущих, является анион SO_4^{2-} , исследована возможность использования гипсового вяжущего, содержащего преимущественно $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, для регулирования свойств ФТАВ.

По результатам экспериментальных данных, формирование структуры твердения композиций (гипсовое вяжущее + ФТАВ + вода) происходит преимущественно за счет протекания реакций гидратации водорастворимого ангидрита, находящегося в составе ФТС, а также полугидрата сульфата кальция. Частицы нерастворимого ангидрита, находящиеся в композиции, практически не гидратируются и выполняют армирующую роль, при этом регулируются сроки схватывания и прочностные характеристики вяжущего. Исследования проведены с использованием стандартных образцов гипсового вяжущего марки Г-7АII с В/Г-0,55, коэффициент вариации составил 0,56 (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Влияние строительного гипса на эксплуатационные характеристики ФТАВ

| Соотношение вяжущих: ФТАВ: СГ | $R_{сж}$, МПа, в возрасте 28 сут | $R_{изг}$, МПа, в возрасте 28 сут | Начало схватывания, ч-мин | Конец схватывания, ч-мин |
|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 0: 100 | 7,5 | 3,5 | 0-5 | 0-15 |
| 100: 0 | 5,7 | 0,8 | 4-50 | 10-00 |
| 95: 5 | 6,0 | 1,2 | 4-00 | 9-15 |
| 90: 10 | 7,6 | 1,8 | 1-40 | 6-00 |
| 85: 15 | 8,5 | 2,0 | 0-25 | 4 -00 |
| 80: 20 | 11,2 | 2,2 | 0-19 | 3-25 |
| 70: 30 | 11,5 | 2,5 | 0-16 | 0-24 |
| 60:40 | 12,0 | 2,8 | 0-15 | 0-20 |

По полученным результатам, представленным в таблице 3.5, при повышении степени наполнения фторангидритового вяжущего строительным гипсом (от 5 % до 40 %) происходит повышение его прочностных характеристик при ускорении сроков схватывания вяжущего. Сроки схватывания в зависимости от степени наполнения изменяются в следующих пределах: начало схватывания (ч-мин) – от 0 - 15 (степень наполнения 40 %) до 4 - 00 (степень наполнения 5 %); конец схватывания – 0 -20 до 9 -15 при той же степени наполнения. При этом добавка строительного гипса в количестве 15 % является наиболее оптимальной при использовании данного вяжущего в производстве сухих строительных смесей. Сроки схватывания при этом составляют: начало – 25 мин, конец – 240 мин.

ФТАВ, содержащее 40 % полуводного гипса, расширяется при твердении до 1 мм за счет увеличения в объеме при гидратации полуводного гипса. При введении в состав вяжущего 10 и 15 % полуводного гипса усадка фторангидритового вяжущего компенсируется расширением твердеющего гипса. Полученное вяжущее является практически безусадочным. Для использования в производстве сухих строительных смесей рекомендуется использовать добавку полуводного гипса в количестве 15 %, при этом деформация усадки образцов составляет +0,01 мм/м.

Таким образом, вяжущее, содержащее 10–15 % полуводного гипса, является практически безусадочным и его можно рекомендовать для создания тонкослойных покрытий с повышенной трещиностойкостью. Такие покрытия, кроме своей безусадочности, обладают замедленными сроками схватывания по сравнению со строительным гипсом марки Г -7 (начало схватывания составляет 25 мин) и ускоренными, по сравнению с фторангидритовым вяжущим без добавок.

При получении вяжущего с регулируемыми сроками схватывания впервые использован способ совместного измельчения увлажненного ФТС (влажность 16 %) с добавкой 15 % гипсового вяжущего в течение 1 мин при скорости перемешивания до 3000 об/мин. Вода из ФТС расходуется на гидратацию полуводного гипса. В результате измельчения вяжущее содержит значительное количество частиц нанодиапазона, приобретает большую поверхностную энергию, которая затрачивается на их объединение или налипание на поверхность активированного ФТС. За счет значительного количества частиц нанодиапазона увеличивается площадь контактной зоны между частицами вяжущего и микронаполнителем, повышается скорость растворения вяжущего. Влияние оптимального времени и скорости перемешивания на свойства вяжущего определены экспериментально (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Влияние времени и скорости перемешивания на свойства вяжущего

| Время перемешивания, мин | Прочность на сжатие, МПа, при количестве оборотов смесителя, об/мин | | |
|--------------------------|---|------|------|
| | 1500 | 2000 | 3000 |
| Контрольный | 8,5 | 9,0 | 9,5 |
| 1 | 10,0 | 12,5 | 16,0 |
| 2 | 9,2 | 11,0 | 14,5 |
| 3 | 8,2 | 9,2 | 10,0 |
| 4 | 6,5 | 8,2 | 9,6 |
| 5 | 6,0 | 7,4 | 9,0 |
| 10 | 5,0 | 5,7 | 6,8 |

Полученные результаты показывают, что прочность на сжатие образцов зависит от времени измельчения и вида смесителя. Оптимальным является время

измельчения 1 мин при скорости перемешивания 3000 об/мин. На основании проведенных исследований разработаны вяжущие с регулируемыми сроками схватывания.

Анализ микроструктуры фторангидритового вяжущего с добавкой гипсового вяжущего (ФГ) свидетельствует о повышении прочности вяжущего при увеличении содержания гипсового вяжущего за счет образования сросшихся между собой кристаллов двуводного гипса, которые заполняют поровое пространство, уплотняют и упрочняют структуру камня. При этом кристаллы ангидрита экранированы кристаллами гипса. кристаллы гидратированного вяжущего без добавки гипсового вяжущего представлены в основном нерастворимым ангидритом, мелкими рыхлыми кристаллами двуводного гипса и карбоната кальция, при этом структура материала пористая и неоднородная (рисунок 3.19).

Образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующего их объединения за счет срастания является признаком проявления вяжущих свойств.

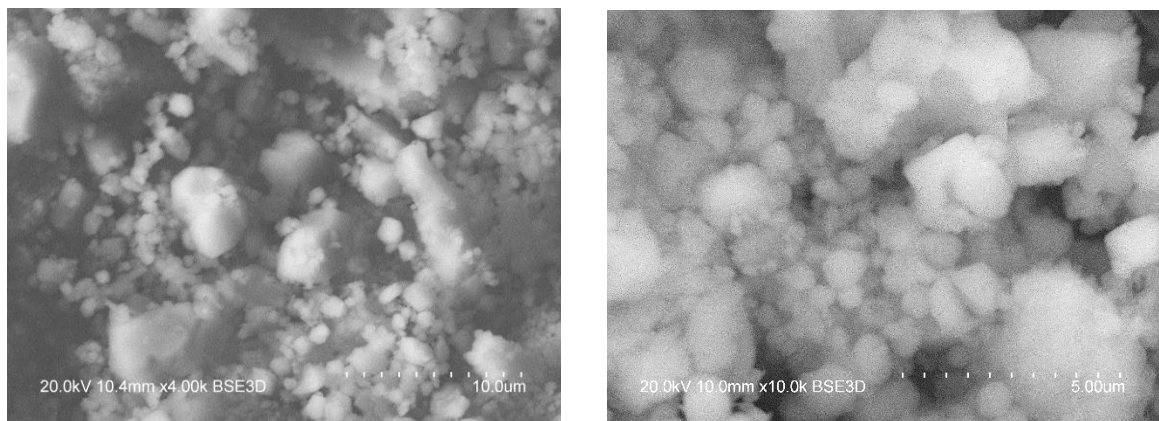


Рисунок 3.19 – Микроструктура фторангидритового вяжущего в возрасте 28 сут:

а – ФТАВ без добавок; *б* – ФГ с добавкой гипсового вяжущего

Проведены исследования процессов тепловыделения в исследуемых системах в течение 3 суток. Результаты исследований приведены на рисунках: ФТАВ – вода (рис. 3.20), гипсовое вяжущее – вода (рис. 3.21), ФТАВ – гипсовое вяжущее – вода (рис. 3.22).

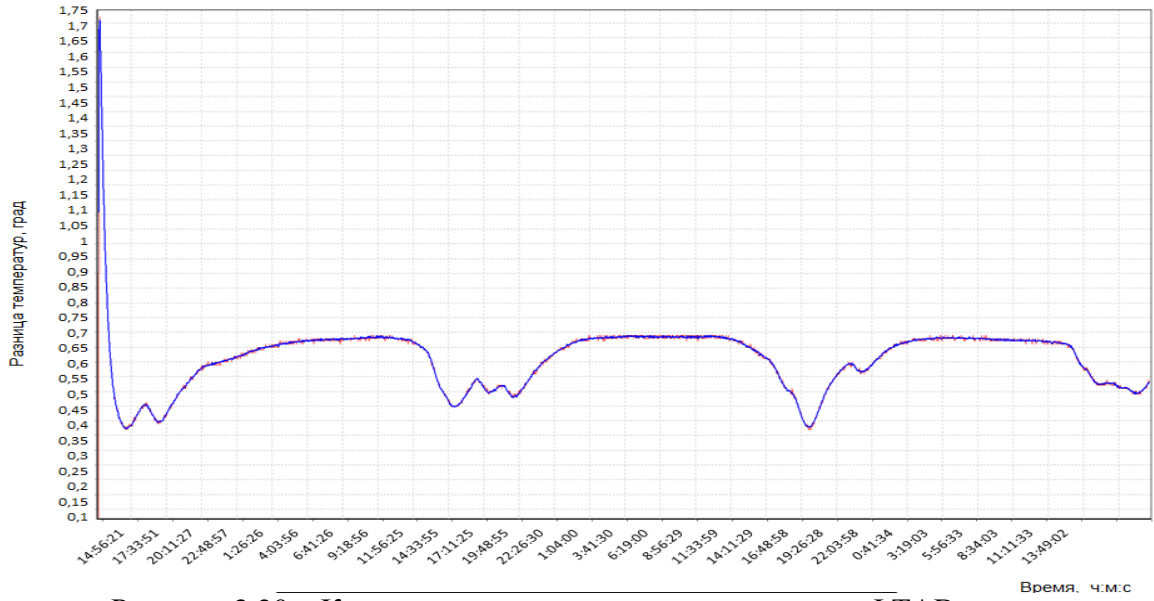


Рисунок 3.20 – Кинетика тепловыделения композиции ФТАВ – вода.

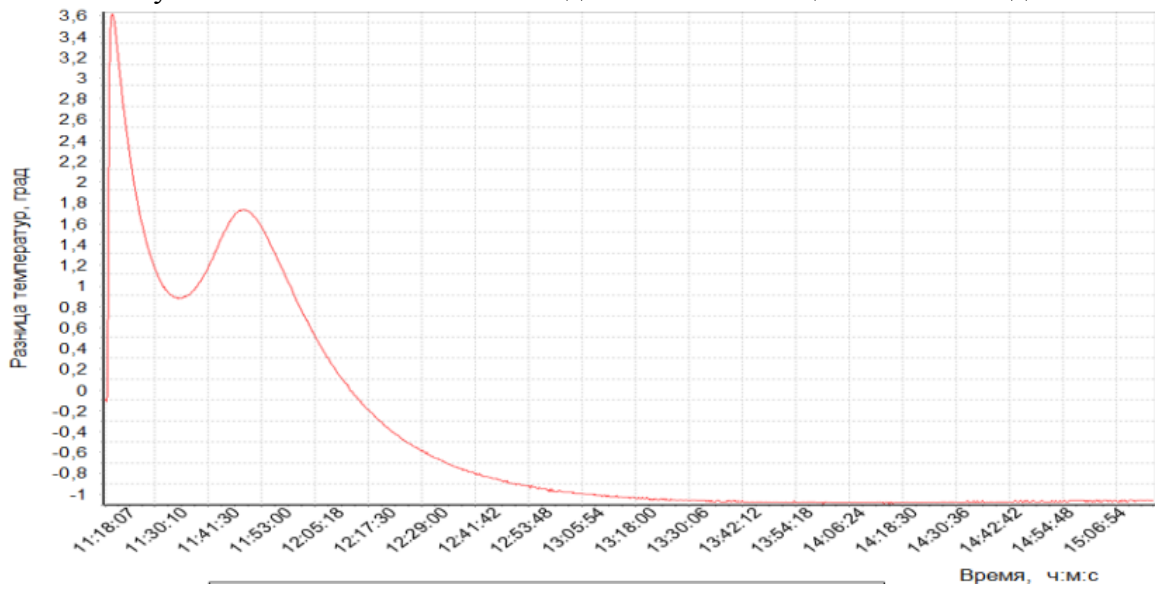


Рисунок 3.21 – Кинетика тепловыделения композиции гипсовое вяжущее – вода.

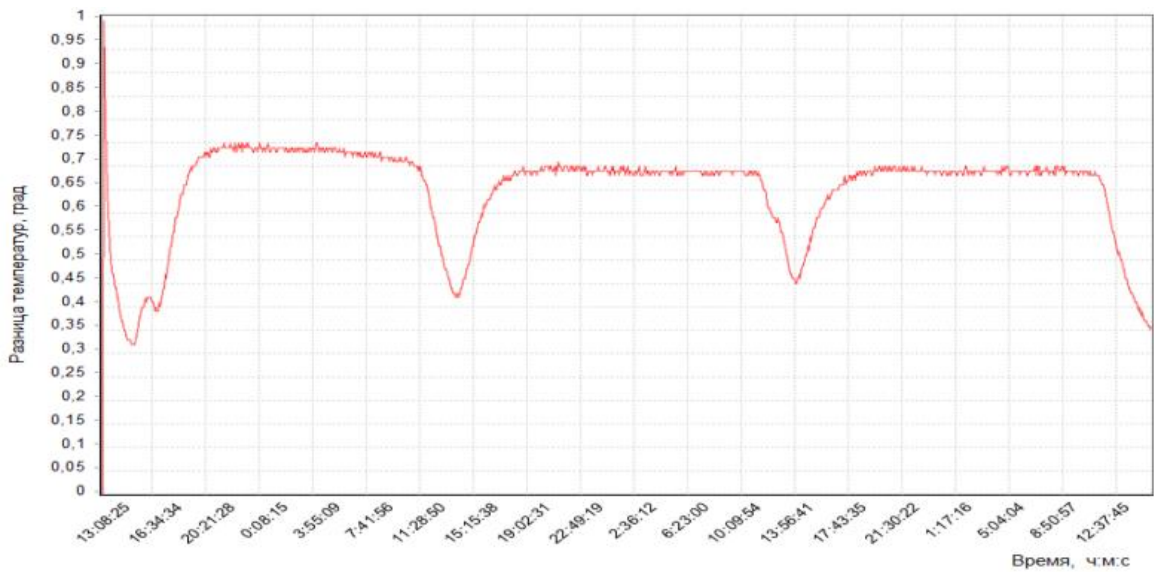


Рисунок 3.22 – Кинетика тепловыделения композиции ФТАВ – гипсовое вяжущее – вода.

Кинетика тепловыделения ФТАВ вяжущего с добавкой гипсового вяжущего имеет циклический характер и развитие процессов гидратации и твердения происходит по типу системы цемент – вода. С добавкой гипсового вяжущего гипса интенсифицируются процессы растворения, процесс выделения тепла идет значительно быстрее. Периодичность гидратации фторангидритового вяжущего является основным признаком, отличающим его от гипсового вяжущего, при гидратации которого происходит сначала полное диспергирование вяжущего и связывание практически всей воды затворения, а затем развиваются процессы перекристаллизации с участием первичных продуктов. При этом процесс растворения и кристаллизации также имеет циклический характер. Длительность первого индукционного периода практически одинакова, при этом разность температур понижается: у нейтрализованного вяжущего – на $1,35^{\circ}\text{C}$, с добавкой гипсового вяжущего – на $0,7^{\circ}\text{C}$. После некоторого снижения температуры в рассматриваемых системах в индукционном периоде, когда преобладает энтропийный фактор, через определенное время во всех системах температура вновь начинает увеличиваться за счет выделения тепла кристаллизации ($Q_{\text{кр}}$). В состоянии равновесия тепло затрачивается на диспергирование, при этом количество тепла, затраченное на диспергирование, выше количества тепла, выделяемого при кристаллизации. При переходе из коллоидного состояния в кристаллическое, при объединении первичных продуктов в более крупные и стабильные агрегаты, плотность гидратированных продуктов увеличивается, при этом появляются свободный объем и вода, что способствует дальнейшему протеканию процессов гидратации. В этот период часть тепла также расходуется на процессы диспергирования. Разность температур остается положительной. Соотношение значений энтальпийного и энтропийного факторов в системе ФТАВ – добавка – вода обеспечивает отрицательное значение энергии Гиббса в течение длительного времени, а различные по знаку тепловые эффекты процессов кристаллизации частиц (+) и поверхностного диспергирования (–), являются движущей силой процесса гидратации. Образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующего их объединения за счет

срастания является признаком проявления вяжущих свойств у фторангидритовых вяжущих веществ. Таким образом, цикличность гидратации фторангидритового вяжущего без добавок и с добавками является основным признаком, отличающим его от гипсового вяжущего, при гидратации которого происходит сначала полное диспергирование вяжущего и связывание практически всей воды затворения, а затем развиваются процессы перекристаллизации с участием первичных продуктов гидратации. Анализ механизмов гидратации и твердения фторангидритовых вяжущих, по данным кинетики тепловыделения и результатам физико-химических методов исследований, подтверждает, что наиболее достоверной теорией гидратации является топохимическая теория, по которой взаимодействие вяжущего с водой сопровождается топохимической коллоидацией исходных продуктов гидратации, с последующей кристаллизацией образующихся продуктов гидратации. Длительность и интенсивность протекающих процессов зависят от вида и количества вводимых добавок активаторов. Результаты исследований подтверждаются литературными данными [109–111].

3.1.4 Влияние активированных минеральных модификаторов на процессы структурообразования и свойства фторангидритовых вяжущих

По результатам исследований вяжущих, с использованием методов энергетических воздействий механическим диспергированием и применением химических добавок, существенно повышаются прочностные характеристики вяжущих, что позволяет использовать их в различных вариациях для производства композиционных материалов, при этом характеристики вяжущего по отношению к воздействию воды не изменились. Минеральные модификаторы в виде тонкодисперсных наполнителей с упрочняющими добавками в гипсовых системах позволяют достигнуть эффекта синергизма, обусловленного ориентацией структурных элементов при структурообразовании вяжущего [129, 134–140]. Дисперсные минеральные добавки оказывают следующее воздействие на структуру и свойства затвердевшего вяжущего:

- микроармируют структуру искусственного камня;
- перераспределяют механические напряжения между компонентами искусственного камня и частицами добавки. При этом важно, чтобы модуль упругости (и, соответственно, твердость) материала добавки был выше, чем у камня из фторангидритового вяжущего;
- препятствуют распространению микротрещин в структуре искусственного камня;
- служат подложками для кристаллизации образующихся новых гидратационных фаз;
- улучшают процесс гидратационного твердения вяжущего.

При введении минеральных наполнителей энергетическое воздействие его поверхности будет оказывать существенное влияние на контактную зону и на само связующее, в результате состав продуктов гидратации может существенно изменяться. Энергетическое действие минеральных наполнителей зависит от энергии их кристаллических решеток. Величина энергии кристаллической решетки определяет такое свойство, как способность к образованию прочных, термостойких кристаллов, способных к взаимодействию с компонентами вяжущего. В качестве критериев оценки эффективности наполнителей могут быть рассмотрены такие характеристики, как удельные энтальпии образования соединений, энергия кристаллической решетки и энтропия. Близкими к ангидриту значениям удельной энтальпии обладают отвалный фторангидрит, кирпичная пыль, кислые и основные золы.

Исходя из указанных положений и предварительно проведенных исследований применительно к ФТАВ в качестве основных микронаполнителей приняты минеральные компоненты со следующими механизмами воздействия:

- микронаполнители, являющиеся центрами кристаллизации;
- наполнители, повышающие гидравлическую активность;
- наполнители с близкими значениями удельной энтальпии и энтропии.

Исходя из вещественного состава вяжущего, состоящего из растворимого и нерастворимого ангидрита, основным способом его активации является

изменение координации ионов кальция за счет введения активаторов твердения, ускоряющих растворимость и являющихся центрами кристаллизации ангидрита или выполняющих роль кристаллизационных подложек. Зерновой состав микронаполнителей характеризуется значительным содержанием мелких фракций, что способствует наиболее плотной упаковке зерен ФТАВ. В работах В.С. Лесовика и Н.В. Чернышовой [129, 142–146] установлено, что частицы микроразмерного уровня с удельной поверхностью до $900 \text{ м}^2/\text{кг}$ играют роль зародышей кристаллизации новых фаз, что обеспечивает повышение прочностных и деформативных характеристик стеновых материалов на основе композиционного гипсового вяжущего (КГВ). Дальнейшее увеличение тонкости помола ведет к снижению эксплуатационных характеристик, что объясняется увеличением водопотребности вяжущего, флокуляцией частиц при затворении водой. Алюмосиликатные добавки, такие как низкокальциевые золы, могут быть использованы для получения зологипсоцементного вяжущего [135–137]. Полученное вяжущее характеризуется пониженной водопотребностью и достаточной водостойкостью. Такие золы обладают свойством связывать гидроксид кальция из жидкой фазы гипсоцементного теста и влиять на процессы структурообразования. Высококальциевые золы (ВКЗ) обладают самостоятельными вяжущими свойствами [135], такие золы относятся к истинным гидравлическим вяжущим, химический состав их хорошо изучен, однако фазовый состав золы-уноса представляет собой сложную многокомпонентную систему. Группу минералов, обладающих гидравлическими свойствами, представляют двухкальциевые силикаты, алюминаты кальция, четырехкальциевые алюмоферриты.

При проведении исследований автором использованы наполнители с высокой удельной поверхностью и реакционной способностью (таблица 3.7). Микронаполнители получены помолом заполнителей (таблицы 3.8–3.10) до соответствующих удельных поверхностей. Количество минеральных модификаторов варьировалось в диапазоне 5–50 %, при этом В/Т отношение оставалось неизменным и составляло 50 %.

Таблица 3.7 – Удельная поверхность минеральных модификаторов для ФТАВ

| Наименование показателей | Тонкомолотые минеральные добавки | | | |
|---|----------------------------------|----------------|-------------|----------|
| | ФТА отвалный | Кирпичная пыль | Зола кислая | Зола ВКЗ |
| Удельная поверхность по ПСХ, м ² /кг | 400 | 400 | 500 | 650 |
| Количество наноразмерных частиц, % | 30 | 40 | 25 | 40 |

Таблица 3.8 – Химический состав кирпичной пыли [120]

| Содержание оксидов, % | | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O |
| 71,7 | 16 | 5,6 | 2 | 1,9 | 2,8 |

Таблица 3.9 – Химический состав золы ГРЭС [137]

| Содержание оксидов, % | | | | | | | | | |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----|-------------------|------------------|-----------------|
| SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Mn | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ |
| 47,06 | 1,17 | 22,67 | 12,44 | 4,34 | 1,49 | 0,3 | 0,94 | 0,61 | 1,25 |

Таблица 3.10 – Химический состав ВСК Барнаульской ТЭЦ-3 [137]

| Содержание оксидов, % | | | | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|-----------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ |
| 31,77 | 8,19 | 13,65 | 28,99 | 6,45 | 0,44 | 0,26 | 5,73 |

С целью изучения влияния энергетических воздействий на свойства отвалного ФТС с учетом его химического и минералогического состава, его подготовка проводилась несколькими способами (таблица 3.11). Другие наполнители измельчались с целью дополнительного механического диспергирования.

Таблица 3.11 – Способы энергетических воздействий на отвалный ФТС

| Работа совершаемая системой | Способы воздействия | Рекомендуемые параметры | Предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток, МПа |
|--------------------------------|---|---|---|
| $\sigma\Delta s$ | Дополнительное механическое диспергирование | $S_{уд} = 200-250 \text{ м}^2/\text{кг}$ | 2,7 |
| $\sigma\Delta s$ | Дополнительное механическое диспергирование | $S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$ | 4,5 |
| $\sigma\Delta s + \mu\Delta n$ | Дополнительное механическое диспергирование и тепловое воздействие на систему | $S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$, $T = 50-200 \text{ }^\circ\text{C}$ | 12 |

Исходя из химического состава отвального ФТС, представленного в основном, двугидратом сульфата кальция, с целью повышения вяжущих свойств одна партия ФТС подвергалась тепловой обработке при температуре 50 - 200 °С в течение двух часов, с последующим измельчением в дезинтергаторе до требуемой удельной поверхности. Результаты исследований по влиянию отвального ФТС после тепловой обработки при температуре 200 °С на прочностные характеристики вяжущего стандартных образцов - балочек в возрасте 7 и 28 суток представлены на рисунке 3.23. Исследования проведены на равноподвижных смесях по вискозиметру Суттарда 180 мм. Количество модифицированного отвального ФТС составило 5 - 50 % от массы ФТАВ. Результаты исследований по влиянию минеральных модификаторов на прочностные характеристики вяжущего в кинетике носят экстремальный характер (рисунки 3.23–3.27). Максимальная степень наполнения ФТАВ отвальным ФТС, кирпичной пылью и золой ТЭЦ составляет 20 %, золой ВКЗ – до 40 %. Повышение вяжущих свойств отвального фторангидрита за счет образования полугидрата сульфата кальция после тепловой обработки при введении 20 % отвального фторангидрита позволяет повысить прочность образцов в возрасте 14 и 28 сут до 6 МПа и 12 МПа, соответственно.

При этом средняя плотность стенового материала с добавкой кирпичной пыли, зол варьируется в пределах 1550–1900 кг/м³, теплопроводность материала – 0,382–0,452 Вт/м·°С.

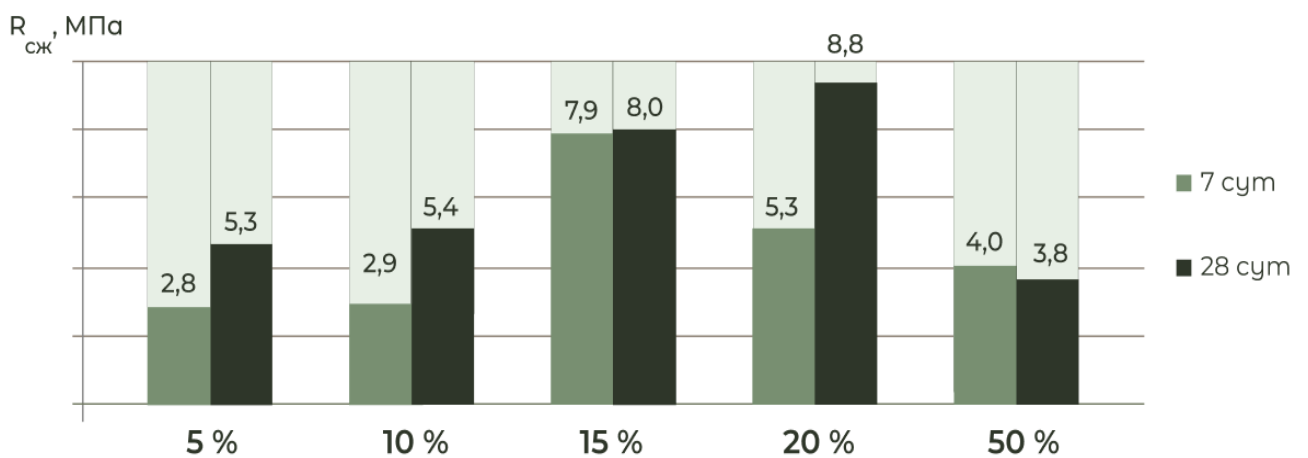


Рисунок 3.23 – Влияние отвального ФТС на прочность ФТАВ

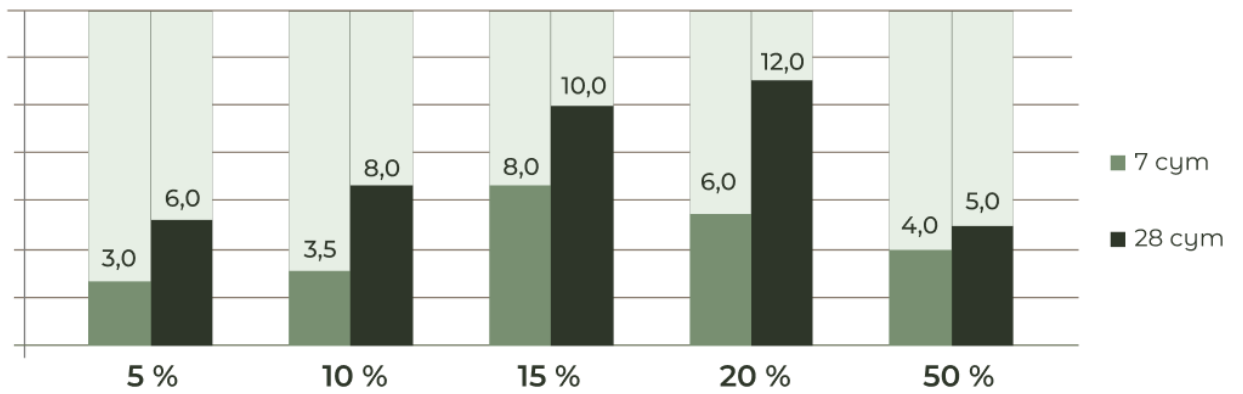
$R_{сж}$, МПа

Рисунок 3.24 – Влияние отвального ФТС после тепловой обработки на прочность ФТАВ

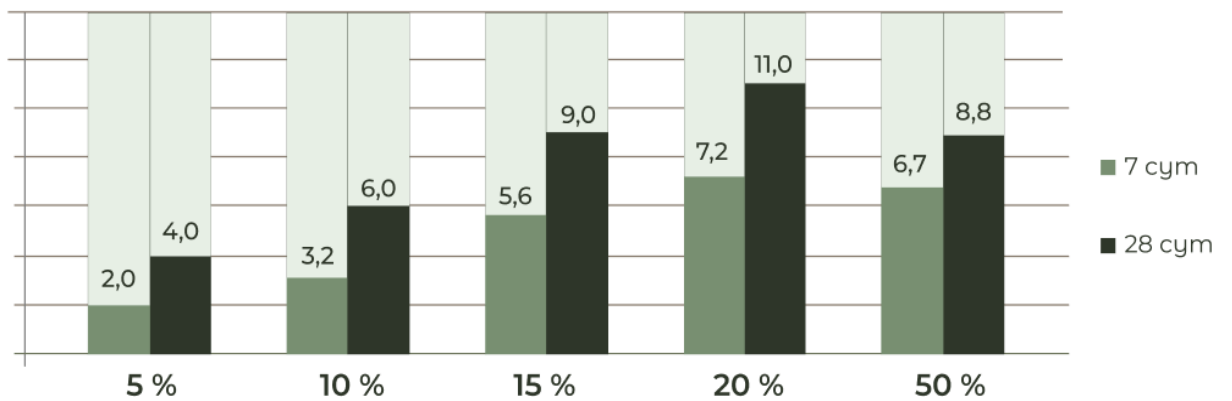
 $R_{сж}$, МПа

Рисунок 3.25 – Влияние кирпичной пыли на прочность ФТАВ

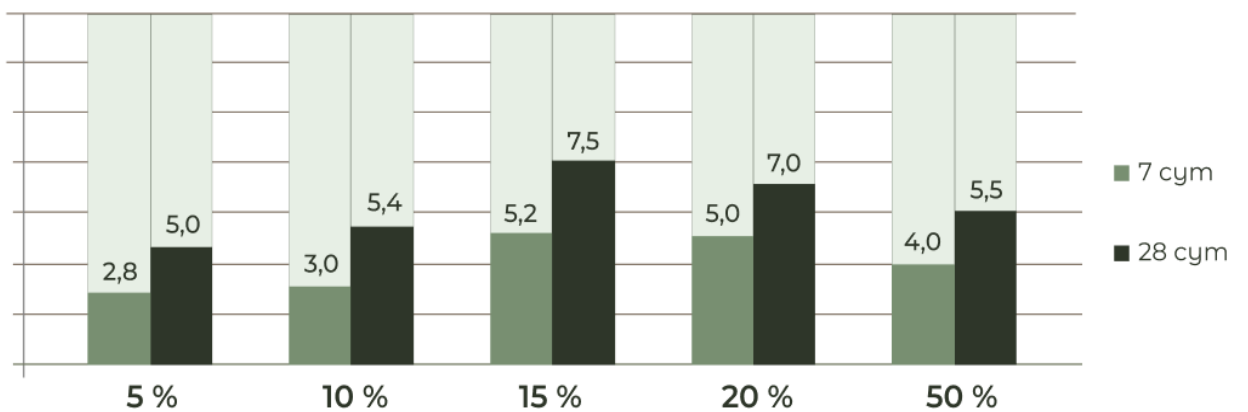
 $R_{сж}$, МПа

Рисунок 3.26 – Влияние золы ТЭЦ на прочность ФТАВ

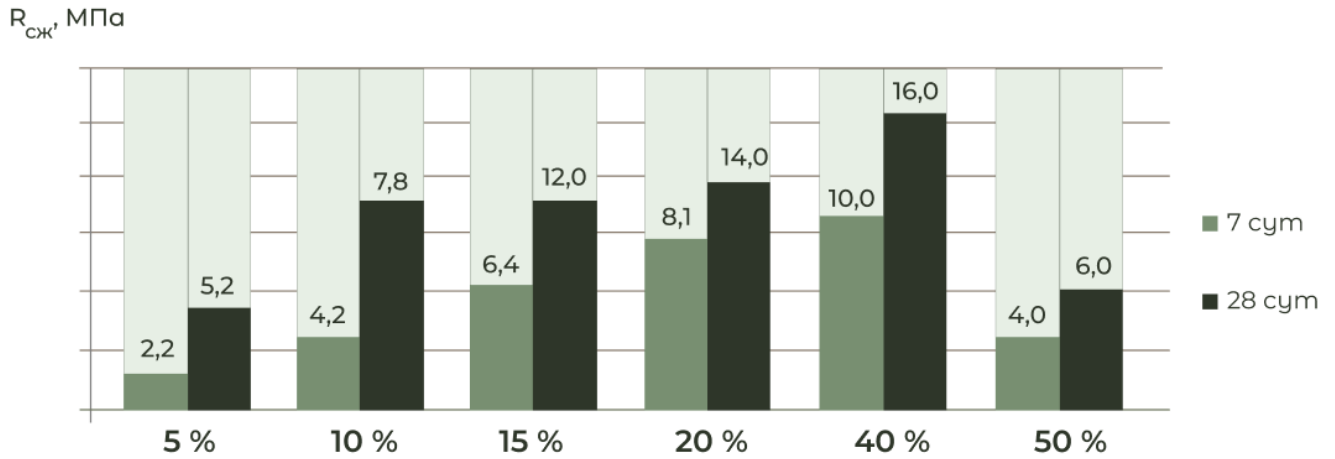


Рисунок 3.27 – Влияние золы ВКЗ на прочность ФТАВ

Свойства гипсовых систем с использованием гидравлических наполнителей зависят не только от природы, степени измельчения и зернового состава минеральных добавок, но и от соотношения составляющих компонентов композиционных ангидридовых вяжущих. Поэтому в дальнейших исследованиях указанные наполнители использованы в качестве компонента композиционного фторангидридового вяжущего (КФВ). Исследования по влиянию зол в работе автора дополняют исследования, проведенные авторами [137], поэтому в работе не приводятся результаты физико-химических исследований. Особый интерес из всех исследуемых микронаполнителей представляет отвалный ФТС. Для объяснения механизма структурообразования и причин повышения прочности при введении наполнителя из отвалного ФТС проведены физико-химические исследования (рисунок 3.28, 3.29).

По результатам рентгеноструктурных исследований, гидратированное модифицированное вяжущее представлено аморфно-кристаллическими соединениями. Основные дифракционные максимумы d , 10^{-10} м, (7,56; 4,27; 3,79; 3,06; 2,87; 2,68) соответствуют двуводному гипсу, d , 10^{-10} м, (2,63; 1,79) – портландиту, который образуется за счет вторичной гидратации цементной пыли. Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м, (2,63; 2,15; 1,61), по всей вероятности, соответствуют сульфоалюминату кальция, с d , 10^{-10} м, (2,28; 2,15; 2,07; 2,00; 1,67) соответствуют тоберморитоподобным низкоосновным гидросиликатам.

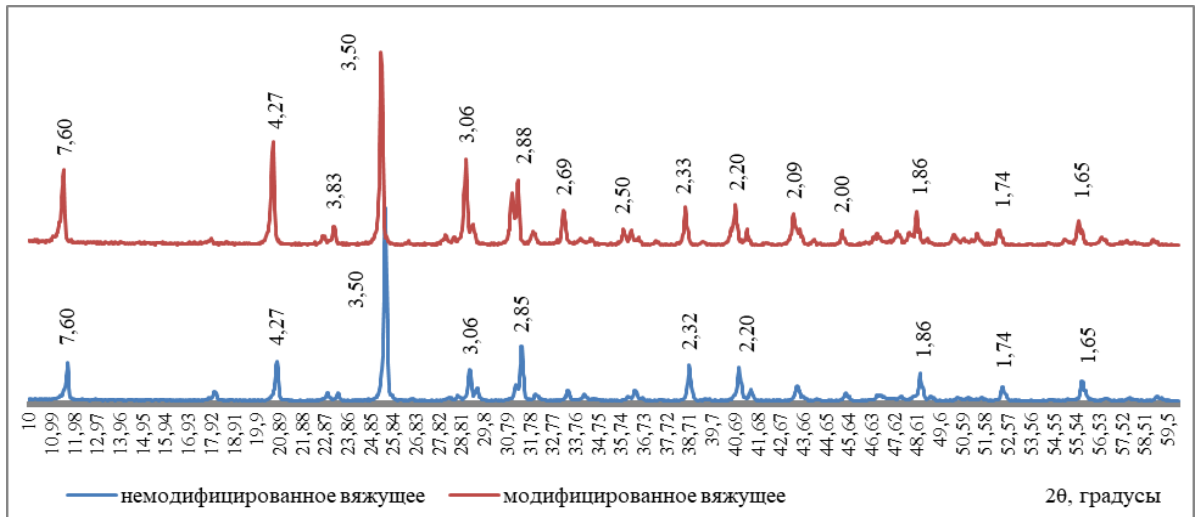


Рисунок 3.28 – Рентгенограммы фторангидритового камня с микронаполнителем из отвалного ФТС в возрасте 28 сут.

В образцах из гидратированного фторангидрита наблюдается некоторое увеличение интенсивности величины дифракционных максимумов, соответствующих двуводному гипсу и снижение величины дифракционных максимумов, соответствующих ангидриту, что свидетельствует о процессах протекания гидратации растворимого ангидрита. Также наблюдаются дифракционные максимумы соответствующие тоберморитоподобным низкоосновным гидросиликатам и портландиту, которые образуются за счет вторичной гидратации цементной пыли.

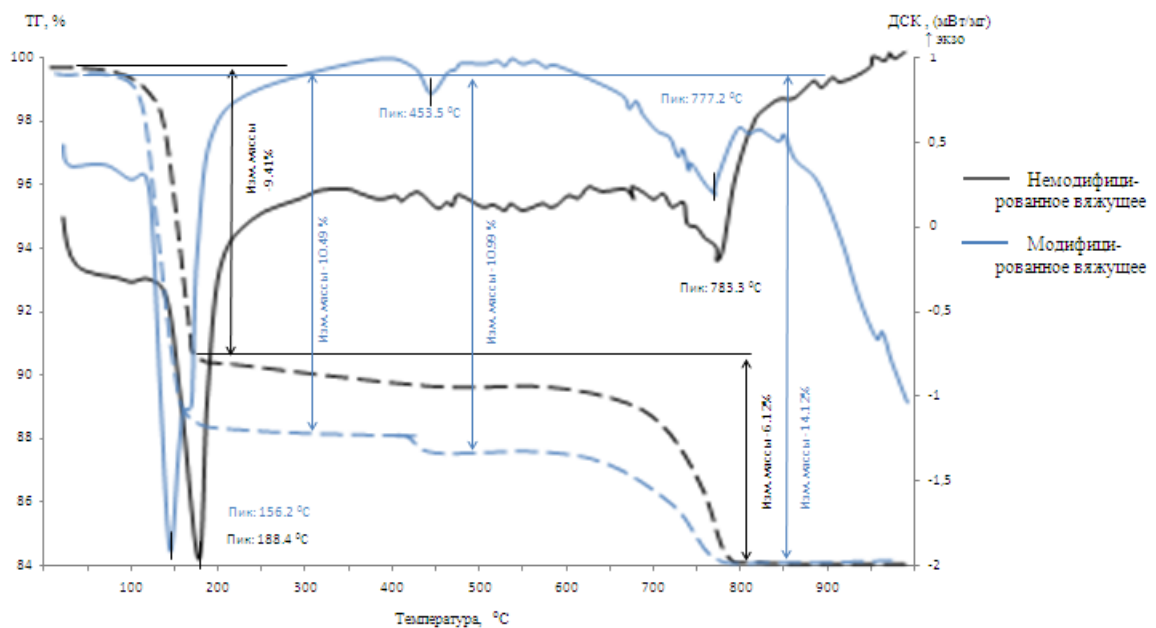


Рисунок 3.29 – Термограммы фторангидритового камня с микронаполнителем из отвалного ФТС

Результаты дериватографического исследования полностью подтверждают данные рентгенофазового анализа. Смещение эндоэффекта в область более низких температур свидетельствует о ускорении схватывания и твердения вяжущего с использованием отвального ФТС (рисунок 3.29). Снижение эндоэффекта модифицированного вяжущего при температуре 800 °С свидетельствует о снижении содержания карбоната кальция.

Структура немодифицированного фторангидритового камня крупнопористая, состоит из рыхлых ориентированных кристаллов двуводного гипса, пространство между крупными кристаллами хаотично заполнено кристаллами ангидрита. В образцах с добавкой отвального ФТС отмечена плотная, мелкокристаллическая структура, пространство между крупными кристаллами двуводного гипса практически полностью заполнено мелкими кристаллами гидросиликатов кальция, выполняющих армирующую функцию, и кристаллами нерастворимого ангидрита [103]. Заращение крупных пор, образующих уплотненную структуру вокруг частиц гипса, приводит к увеличению гелевой пористости, к существенному приросту прочности и водостойкости. Таким образом, формирование прочных структур определяется природой и активностью наполнителя, дисперсностью и формированием водостойких структур [137]. Эффективность действия веществ, составляющих наполнитель, определяется близостью их удельной энтальпии образования, энтропии, энергии кристаллической решетки к аналогичным характеристикам вяжущего.

3.2. Реализация количественной оценки процессов структурообразования вяжущих методом объемных фазовых характеристик

Система ФТАВ – вода является типичной гетерогенной системой, состоящей из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной, что в значительной мере усложняет контроль за развитием процессов гидратации и твердения. Многофакторный эксперимент при исследовании этих процессов приводит к искажению его результатов в непредсказуемом направлении при незначительном изменении любого фактора. Поэтому, изучая проблемы гидратации, твердения и

формирования структуры вяжущего, необходимо минимизировать количество факторов или зависимых переменных и оперировать основными, к числу которых следует отнести объемные концентрации (ОК) твердой (K_T), жидкой (K_J) и газообразной (K_G). Основанием для их использования является закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, по которому, независимо от вида дисперсной системы или типа образующейся структуры, вида энергетического воздействия, сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз есть величина постоянная и равна единице. Основные определения, формулы для расчета представлены во второй главе диссертации. По данной методике стандартные образцы - балочки изготавливались литьевым методом из фторангидритового теста с водотвердым отношением (В/Т: 0,5; 0,45; 0,4). После извлечения образцов из форм определялись их масса, объем и плотность во влажном состоянии ($\rho_{вл}$). Среднюю плотность образцов ФТАВ (ρ_m) рассчитывали по формуле:

$$\rho_m = \frac{\rho_{вл}}{1+W}, \text{ кг/м}^3, \quad (3.1)$$

где W – В/Т отношение в образце.

Объемное содержание фаз в исходных образцах определялось по формулам:

$$K_{T_1} = \rho_m / \rho_n, \text{ отн.ед.}, \quad (3.2)$$

$$K_{G_1} = 1 - (K_{T_1} + K_{J_1}), \text{ отн.ед.}, \quad (3.3)$$

где ρ_n – истинная плотность ФТАВ, $\rho_n = 2900 \text{ кг/м}^3$;

ρ_j – плотность воды, $\rho_j = 1000 \text{ кг/м}^3$.

После заданных сроков твердения образцов в возрасте 3, 7, 14 и 28 сут в воздушно-сухих условиях определялись: средняя плотность затвердевших образцов, плотность в высушенном при $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ состоянии и прочность при сжатии [111, 112].

Полученные после разрушения кусочки образца измельчались до размера частиц менее $< 100 \text{ мкм}$, высушивались в вакуум-эксикаторе при $t = 22\text{--}24 \text{ }^\circ\text{C}$ для удаления остатков свободной влаги. Полученная поправка по влажности

использовалась при определении плотности гидратированных образцов, не содержащих свободной воды, а сухой порошок использовался для определения истинной плотности гидратированного ФТАВ (метод пикнометра). По полученным данным рассчитывается фазовый состав образцов ($K_{T_2}, K_{Ж_2}$) и некоторые другие параметры. Интенсивность протекающих процессов перестройки структуры можно оценить по величине структурно-энергетического параметра n , который определяется по формуле:

$$n = \frac{K_{T_2}}{1-K_{T_2}} / \frac{K_{T_1}}{1-K_{T_1}}, \quad (3.4)$$

где $(1 - K_{T_1})$ и $(1 - K_{T_2})$ – объемные доли порового пространства в исходных и затвердевших образцах;

K_{T_2} – объемная доля твердой фазы в гидратированных образцах.

Значения этого параметра при $n > 1$ характеризуют уплотнение, а при $n < 1$ расширение системы (поризации).

Степень перестройки структуры α при взаимодействии ФТАВ с водой определяется [112].:

$$\alpha_n = \frac{n-1}{n}, \text{ отн. ед., или } n = \frac{1}{1-\alpha_n}. \quad (3.5)$$

Степень гидратации ФТАВ $a_{ГТ}$ по твердой фазе :

$$a_{ГТ} = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{K_{T_1}}, \text{ отн. ед; } \quad (3.6)$$

Степень гидратации ФТАВ $a_{ГЖ}$ по жидкой фазе:

$$\alpha_{ГЖ} = \frac{K_{Ж_1} - K_{Ж_2}}{K_{Ж_1}}, \text{ отн. ед, где } \quad (3.7)$$

$$K_{Ж_2} = (1 - K_{T_2})(1 - \Delta K_T), \text{ отн. ед } \quad (3.8)$$

Степень заполнения (N) исходного порового пространства $(1 - K_{T_1})$ продуктами гидратации определяется по формуле:

$$N = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{1 - K_{T_1}}, \text{ отн. ед., или } \text{см}^3 / \text{см}^3; \quad (3.9)$$

Все параметры, предлагаемые для оценки структурообразования при гидратации и твердении ФТАВ, находятся в тесной взаимосвязи, в основе которой лежат значения K_{T_1} и K_{T_2} . Параметры, отображающие процесс перестройки структуры, целесообразно использовать для описания кинетики происходящих процессов, поскольку процессы гидратации развиваются в течение 28 суток. Результаты исследований опубликованы в [111].

В таблице 3.12 представлены значения, характеризующие изменение фазового состава и основных характеристик структуры системы: ФТАВ – вода при гидратации с течением времени.

Таблица 3.12 - Изменение фазового состава образцов и основных характеристик их структуры

| K_{T_1} | K_{T_2} | N | n | α_n | $\alpha_{гг}$ | $R_{сж}$, МПа |
|------------------------|-----------|------|------|------------|---------------|----------------|
| После 3 сут твердения | | | | | | |
| 0,40 | 0,40 | 0,01 | 1,01 | 0,01 | 0,01 | 1,0 |
| 0,39 | 0,41 | 0,04 | 1,10 | 0,09 | 0,06 | 1,5 |
| 0,36 | 0,39 | 0,04 | 1,13 | 0,11 | 0,08 | 0,8 |
| После 7 сут твердения | | | | | | |
| 0,40 | 0,41 | 0,41 | 1,5 | 0,05 | 0,03 | 2,1 |
| 0,39 | 0,42 | 0,42 | 1,14 | 0,12 | 0,08 | 2,7 |
| 0,36 | 0,40 | 0,40 | 1,18 | 0,15 | 0,19 | 5,0 |
| После 14 сут твердения | | | | | | |
| 0,40 | 0,43 | 0,43 | 1,11 | 0,10 | 0,06 | 3,0 |
| 0,39 | 0,45 | 0,45 | 1,28 | 0,22 | 0,15 | 4,0 |
| 0,6 | 0,43 | 0,43 | 1,33 | 0,25 | 0,19 | 5,0 |
| После 28 сут твердения | | | | | | |
| 0,40 | 0,46 | 0,46 | 1,26 | 0,20 | 0,14 | 4,4 |
| 0,39 | 0,49 | 0,49 | 1,48 | 0,32 | 0,25 | 5,4 |
| 0,36 | 0,46 | 0,46 | 1,53 | 0,35 | 0,29 | 5,7 |

Разность значений ($K_{T_2} - K_{T_1}$) показывает увеличение объемной концентрации твердой фазы при гидратации ФТАВ. Параметр n имеет определенный физический смысл и показывает, во сколько раз относительное изменение ОК

твердой фазы больше относительного изменения свободного порового пространства при переходе из начального состояния в конечное. При отсутствии изменений в системе $n = 1$, соответственно при уплотнении n более 1, при расширении $n \leq 1$. Развитие процессов гидратации и твердения во ФТАВ сопровождается уменьшением свободного порового пространства ($\Pi = 1 - K_{T_1}$) и уплотнением системы (n более 1). Структурные характеристики конечного состояния предопределяются не только их значением в начальном состоянии, но и дисперсностью, химическим составом вяжущего, условиями и сроками твердения системы. Показано, что максимальная степень гидратации $\alpha_{гт} = 0,29$. Увеличение содержания твердой фазы в исходном слое (K_{T_1}) ФТАВ составляет 29 % в возрасте 28 сут и зависит от В/Т. В начальные сроки твердения степень гидратации минимальна. По результатам расчетов построена фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения вяжущего, показано, что интенсивность процессов гидратации вяжущего без применения добавок минимальна, особенно в первые трое суток, но в более поздние сроки интенсивность протекания этих процессов незначительно повышается, о чем можно судить по значениям констант скорости гидратации и величине степени гидратации ($\alpha_{гт}$). Данное явление объясняется ограниченной величиной исходного свободного порового пространства ($1 - K_{T_1}$), в котором образовавшиеся продукты гидратации при перекристаллизации твердеют и образуют достаточно прочную структуру ФТС.

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. [111].

При использовании фазовых характеристик начального и конечного параметров системы, выраженных в предложенных формулах и представленных на фазовой диаграмме, упрощается проведение расчетов степени гидратации по твердой и жидкой фазам, степени заполнения порового пространства продуктами

гидратации, степени перестройки структуры и интенсивности протекания процессов гидратации (рисунок 3.30).

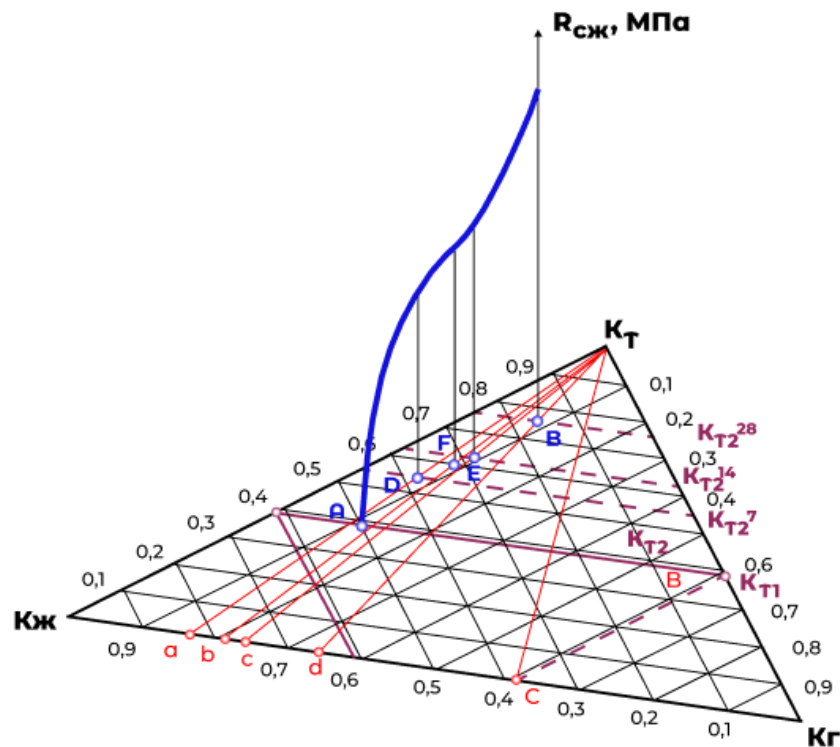


Рисунок 3.30 – Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения ФТАВ

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет представить все изменения в системе ФТАВ – вода графически в тройной системе координат $K_T - K_Ж - K_Г$. Пример построения фазовой диаграммы процессов гидратации и твердения (рисунок 3.29) показан для образцов с $K_{T1} = 0,39$ (таблица 3.13). Построение фазовой диаграммы проводится следующим образом:

- вычерчивается равносторонний треугольник, каждая сторона которого разбивается на 10 равных частей для нанесения координатной сетки. Вершины треугольника обозначаются $K_T - K_Ж - K_Г$;
- по известным значениям K_{T1} , $K_{Ж1}$, $K_{Г1}$ находится точка начального фазового состава, фазовый состав изображается точкой (А);
- из точки пересечения линии $K_{T1} = \text{const}$ со стороной треугольника точка (В);

- проводится прямая, параллельная линии $K_{ж} - K_{г}$, до пересечения со стороной $K_{ж} - K_{г}$, точка (С). Отрезок $K_{ж} - С$ на стороне $K_{ж} - K_{г}$ характеризует величину порового пространства (Π_1) образцов в исходном состоянии, а линия, соединяющая вершину треугольника $K_{г}$ с точкой С, представляет собой геометрическое место точек с постоянным значением отношения K_1/Π_1 . При известном значении $K_{г2}$ (3 сут твердения) проводится линия $K_{г2} = const$, определяется значение $K_{г2} - K_{г1}$, и полученное значение откладывается от вершины $K_{ж}$ на линии $K_{ж} - K_{г}$ с соблюдением масштаба. Аналогично определяются точки фазового состава в последующие сроки твердения.

По расчетным структурным фазовым характеристикам вяжущего с добавками при $V/T=0,45$ процессы структурообразования фторангидритового вяжущего сопровождаются уплотнением структуры, причем максимальное уплотнение отмечено в образцах с добавками сульфата и сульфита натрия в возрасте 28 сут ($n = 2,68$), а степень гидратации ($\alpha_{гт}$) образцов с добавками составляет 0,55–0,6, что существенно превышает значение $\alpha_{гт}$ образцов без добавок, составляющее 0,13–0,28.

Таблица 3.13 – Структурные фазовые характеристики образцов ФТАВ

| Время твердения, сут | в/т, | $K_{г1}$ | $K_{ж1}$ | $K_{г1}$ | n | α_n | $\alpha_{гт}$ | $\alpha_{гж}$ | N | $K_{г2}$ | $K_{ж2}$ | $K_{г2}$ |
|--|------|----------|----------|----------|------|------------|---------------|---------------|------|----------|----------|----------|
| Структурные фазовые характеристики образцов без добавок | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 0,45 | 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 | 0,28 | 0,19 | 0,50 | 0,50 | 0,52 | 0,09 |
| Структурные фазовые характеристики образцов с добавкой сульфата натрия | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 0,45 | 0,40 | 0,3 | 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 | 0,6 | 0,48 | 0,64 | 0,64 | 0,53 | 0,07 |
| Структурные характеристики образцов с добавкой сульфита натрия | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 0,45 | 0,41 | 0,25 | 0,09 | 2,86 | 0,65 | 0,62 | 0,58 | 0,43 | 0,67 | 0,60 | 0,01 |
| 28 | | | 0,28 | 0,08 | 2,58 | 0,61 | 0,56 | 0,48 | 0,64 | 0,64 | 0,53 | 0,06 |
| Структурные характеристики образцов с добавками сульфата и сульфита натрия | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 0,45 | 0,40 | 0,30 | 0,08 | 2,45 | 0,59 | 0,55 | 0,47 | 0,37 | 0,56 | 0,56 | 0,04 |
| 28 | | | 0,27 | 0,09 | 2,68 | 0,63 | 0,60 | 0,48 | 0,40 | 0,53 | 0,53 | 0,06 |

Полученные расчеты совпадают с результатами рентгенофазовых исследований и использованы для производства ФТАВ с регулируемым значениями по величине прочности [110, 113].

3.3 Способы повышения водостойкости и химической стойкости фторангидритовых вяжущих

Результаты исследований и литературные данные по влиянию минеральных модификаторов (микронаполнителей) показали, что они в измельченном состоянии при обычных температурах способны связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений, а также сами проявлять гидравлическую активность (отвальный ФТС, кирпичная пыль, кислые золы, ВКЗ) [147– 158].

Исходя из химического состава микронаполнителей можно предположить, что данные микронаполнители выполняют функцию центров кристаллизации для ФТАВ. Это обусловлено образованием частиц микроразмерного уровня и способствует повышению прочности за счет уменьшения размеров кристаллогидратов, а также общей пористости. При этом известно, что долговечность таких вяжущих зависит не только от природы, дисперсности минеральных добавок, но и от рационального соотношения составляющих ФТАВ. Выполненные исследования активности минеральных добавок показали, что минеральные добавки в разной степени обладают гидравлической активностью. Проведенные исследования на тесте нормальной густоты показали незначительное повышение средней плотности образцов и существенное снижение прочности при повышении степени наполнения с 5 % до 50 % от массы ФТАВ, поэтому в рамках поставленной задачи реализована возможность применения минеральных модификаторов для получения композиционного ФТАВ. Возможность использования в качестве пуццоланизирующей добавки предполагает дополнительное применение оксида кальция (гидроксида кальция) или цемента. Выполненные исследования активности минеральных добавок [3,12] показали, что они в измельченном состоянии при обычных температурах способны связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений. Отношения между минеральной добавкой и гидроксидом кальция цемента, обеспечивающие оптимальные условия твердения КФВ, установлены

опытным путем при снижении концентрации оксида кальция в растворе. Нормальная густота (НГ) композиционного вяжущего составила 0,5–0,6. Получены КФВ с добавкой кирпичной пыли (ФЦКВ), основных и кислых зол (ФЦЗВ)

Рациональные соотношения компонентов представлены в таблицах 3.15–3.16.

Таблица 3.15 – Рациональные составы композиционного фторангидритоцементнокирпичного (ФЦКВ) вяжущего

| № | Соотношение, масс, % | | | | | $R_{сж}$ 28 сут | Эксплуатационные характеристики | | |
|---|----------------------|----------------|------------|------|------------|-----------------------|---------------------------------|------------|--------------------|
| | Известь-пушонка | Кирпичная пыль | ЦЕМ-I 42,5 | ФТАВ | Na_2SO_4 | | $K_{разм}$ | $W_{т, %}$ | $\rho_{т, кг/м^3}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | 15,1 | 45,7 | 7,8 | 31 | 0,4 | 15,0 | 0,85 | 21 | 1500 |
| 2 | 12,4 | 40,0 | – | 13 | 0,6 | 8,2 | 0,6 | 28 | 1400 |
| 3 | 11,5 | 66 | – | 22 | 0,5 | 9,0 | 0,7 | 20 | 1400 |
| 4 | 9 | 54,3 | – | 36 | 0,7 | 8,8 | 0,6 | 28 | 1900 |
| 5 | 8 | 45,2 | – | 46 | 0,8 | 8,5 | 0,6 | 25 | 1800 |

Для выявления структурообразующих компонентов ФЦКВ с использованием кирпичной пыли был проведен рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ образцов. Результаты проведенных исследований представлены на рисунках. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.31), у контрольных образцов установлены линии дифракционных максимумов нерастворимого ангидрита с $d, 10^{-10}$ м (3,49; 3,86; 3,89; 3,11; 2,85; 2,46; 2,32; 2,26; 2,20; 1,86; 1,21), незначительные по интенсивности линии, соответствующие растворимому ангидриту с $d, 10^{-10}$ м (3,01; 2,80) и двухводному гипсу, с $d, 10^{-10}$ м (4,27; 3,79; 3,16; 3,06; 2,87; 2,59; 2,49; 1,68). Линии дифракционных максимумов с $d, 10^{-10}$ м (4,46; 3,99; 2,87; 2,73; 2,45; 1,82) соответствуют образованию в системе низкосульфатной формы гидросульфоалюминатов кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$). Дифракционные максимумы с $d, 10^{-10}$ м (4,82; 4,29; 4,25; 4,20; 4,17; 3,75; 2,70) соответствуют анортитоподобным алюмосиликатам ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Кроме того, в системе дополнительно образуются

тоберморитоподобные низкоосновные гидросиликаты с d , 10^{-10} м (5,60; 3,07; 2,15; 2,07; 2,00; 1,67; 1,50), аргонит с d , 10^{-10} м (3,27; 3,39; 3,02; 2,86; 2,69), портландит с d , 10^{-10} м (4,93; 2,63; 1,93; 1,79). Результаты опубликованы в [102].

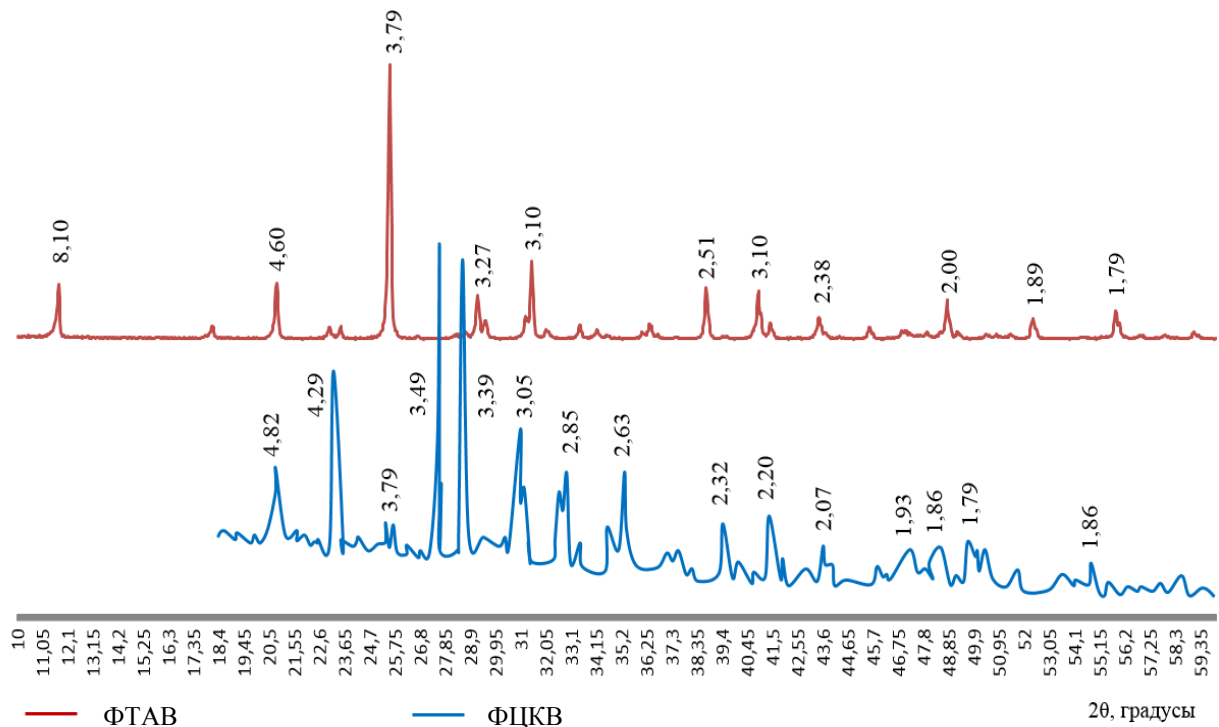


Рисунок 3.31 – Рентгенограммы ФТАВ и ФЦКВ

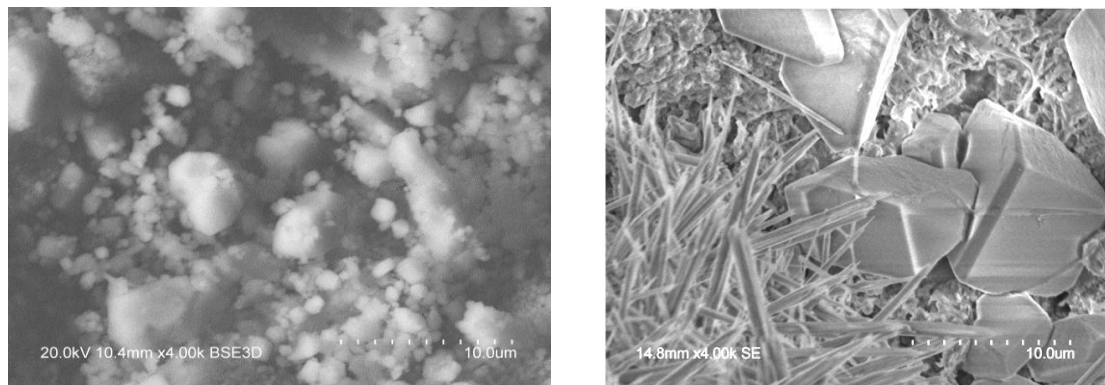


Рисунок 3.32 - Микроструктура: а) затвердевшего ФТАВ; б) затвердевшего ФЦКВ

Микроструктура ФЦКВ по результатам электронно-микроскопического анализа представлена (рисунок 3.32) с одной стороны - иглообразными кристаллами двухводного гипса, с другой - мелкокристаллической структурой, состоящей из низкоосновных гидросиликатов и крупных частиц наполнителя, в виде нерастворимого ангидрита и частиц кирпичной пыли.

Приготовление вяжущего осуществлялось предварительным совместным помолом фторангидрита и зол в оптимальных соотношениях в шаровой мельнице. При получении вяжущего во все составы добавляли активатор твердения фторангидрита в виде сульфата натрия в количестве 2 % от массы ФТАВ. В составы с использованием кислых зол дополнительно вводили портландцемент. Удельная поверхность составила 350 м²/кг. Количество золы ВСК составило 40 % от массы вяжущего, кислая зола ТЭЦ использована совместно с цементом класса ЦЕМ-I 42,5, в количестве 20 % от массы вяжущего, количество ЦЕМ-I 42,5 составило 10 % от массы вяжущего.

По результатам исследования химических добавок, в виде Na₂SO₄, Na₂SO₃, Na₂S, на свойства вяжущих, полученных способом механического диспергирования, гипсового вяжущего, отвального ФТС, зол ТЭЦ, ВСК, кирпичной пыли получены базовые составы вяжущих и определены их эксплуатационные характеристики (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Базовые составы и свойства ФТАВ

| Вид вяжущего | Вид добавки | Вид воздействия | Кол-во добавки, % | В/В | Сроки схватывания, ч-мин | | R _{сж} /R _{изг} , МПа, 28 сут | K _{разм} |
|--------------|---------------------------------|----------------------------|-------------------|------|--------------------------|-------|---|-------------------|
| | | | | | Начало | Конец | | |
| ФВ | Na ₂ SO ₄ | Диспергирование | 2 | 0,46 | 3-35 | 5-00 | 8,5/3,5 | 0,5 |
| | Na ₂ SO ₃ | | 2 | 0,46 | 3-30 | 5-00 | 8,2/3,0 | 0,5 |
| | Na ₂ S | | 2 | 0,46 | 3-00 | 4-30 | 15,0/5,0 | 0,6 |
| ФГ | Гипсовое вяжущее Г-5 | Совместное диспергирование | 15 | 0,55 | 0-15 | 3-30 | 12,0 /3,8 | 0,5 |
| | Гипсовое вяжущее Г-5 | Диспергирование | 15 | 0,5 | 0-25 | 4-00 | 8,5/2,0 | 0,4 |
| КФВ | Отвальный ФТС | Диспергирование | 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 |
| | Зола ТЭЦ, ЦЕМ-I | Диспергирование | 20 | 0,45 | 3-45 | 8-00 | 16/3,8 | 0,8 |
| | Зола ВСК | Диспергирование | 20 | 0,3 | 0-25 | 0-30 | 19/5,5 | 0,85 |
| | Кирпичная пыль, ЦЕМ-I | Диспергирование | 15 | 0,6 | 3-00 | 7-30 | 12,5/3,5 | 0,8 |

Из полученных результатов следует, что при введении зол во фторангидритовое вяжущее повышаются водостойкость и прочностные характеристики композитов. Так, при использовании кислой золы ТЭЦ совместно с добавкой ЦЕМ- I коэффициент размягчения ($K_{\text{разм}}$) увеличился до 0,8, а прочность на сжатие составила 19,0 МПа. При использовании золы ВСК водостойкость и прочность камня еще более повысились. Вяжущее с добавкой золы ВСК использовано в дальнейшем при изучении вопроса влияния условий твердения на свойства фторангидритовых стеновых материалов. Исследуемые образцы твердели на воздухе, над водой, в воде и пропаривались при 80 °С по режиму, ч: 2+4+6. Из полученных данных следует, что оптимальными условиями для твердения образцов эталонного состава являются воздушные условия, при этом прочность образцов в возрасте 28 суток составляет 19,0 МПа. При хранении над водой наблюдается снижение прочностных характеристик, образцов до 17 МПа. Хранение в воде и пропаривание фторангидритовых образцов без добавки золы и цемента не рекомендуется. Прочность образцов при пропаривании составила 10,5 МПа, что существенно ниже, чем при твердении образцов, твердеющих и других условиях. Проведенные исследования показали, что структурообразование КФВ с добавками кислых и основных зол наблюдается как во влажных, так и в воздушных условиях. По результатам исследований ФТАВ с химическими добавками и минеральными модификаторами разработаны базовые составы вяжущих.

Коррозионная стойкость является критерием долговечности строительных стеновых материалов. При оценке долговечности учитывают интенсивные воздействия агрессивных факторов на материал, увлажнение-высушивание и замораживание-оттаивание. При этом долговечность условно оценивают по результатам воздействия этих факторов и определяют количеством циклов, которое выдерживает материал без снижения эксплуатационных характеристик [141]. Такие методы позволяют прогнозировать долговечность материалов, при проведении сравнительных испытаний. Долговечность зависит от условий эксплуатации материала и существенно различается для материалов

ограждающих конструкций стен, отделочных материалов, теплоизоляционных материалов. В различных условиях эксплуатации при изменении влажности, нагрузок, агрессивных воздействий возникают внутренние напряжения, что ослабляет связи между частицами, приводит к разрушению материала. Основным критерием долговечности бетонов, керамического кирпича может быть морозостойкость, применительно к изделиям на основе гипсосодержащих вяжущих морозостойкость не может служить критерием оценки их долговечности [141], поскольку иногда материалы выдерживают заданное количество циклов, а контрольные образцы, хранившиеся в воде, разрушаются. Такое поведение гипсосодержащих материалов объясняется тем, что негативные последствия от химического воздействия воды по интенсивности превосходят разрушения, возникающие от внутреннего напряжения во время превращения воды в лед при испытаниях образцов на морозостойкость. Поэтому метод определения стойкости материала по величине коэффициента размягчения также не может считаться критерием оценки долговечности, поскольку воздействие воды является кратковременным. При проведении исследований долговечности фторангидридных материалов использовался метод, позволяющий учитывать длительное влияние эксплуатационных факторов. Критерием оценки интенсивности воздействия изученных факторов на долговечность выбрано время, по истечении которого достигается расширение образцов и снижение прочности на изгиб. В работе принят метод погружения в растворы агрессивных сред образцов балочек, изготовленных на основе исследуемых вяжущих: фторангидридного, фторангидритоцементнозольного и фторангидритоцементнокерамического, при этом в качестве основного критерия выбран коэффициент стойкости (K_c). В качестве агрессивных использованы среды, характерные для многих сельскохозяйственных зданий, зданий производственного назначения, складов минеральных удобрений. Агрессивными средами являлись растворы сульфата натрия, калия, алюминия и аммония с пониженной концентрацией 0,2 % и повышенной концентрацией 3 %, растворы хлоридов калия и натрия с концентрацией 5 %, раствор нитрата аммония 5%-й

концентрации, мочевины и растворов уксусной и молочной кислот 2%-й концентрации. Результаты исследований приведены на рисунках 3.33–3.34.

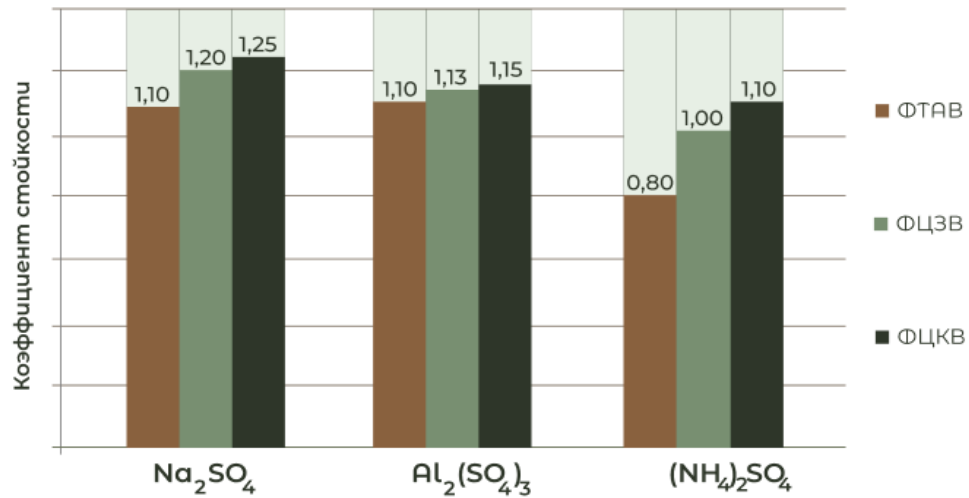


Рисунок 3.33 – Коррозионная стойкость фторангидритовых материалов в растворах сульфатов низкой концентрации (0,2 %)

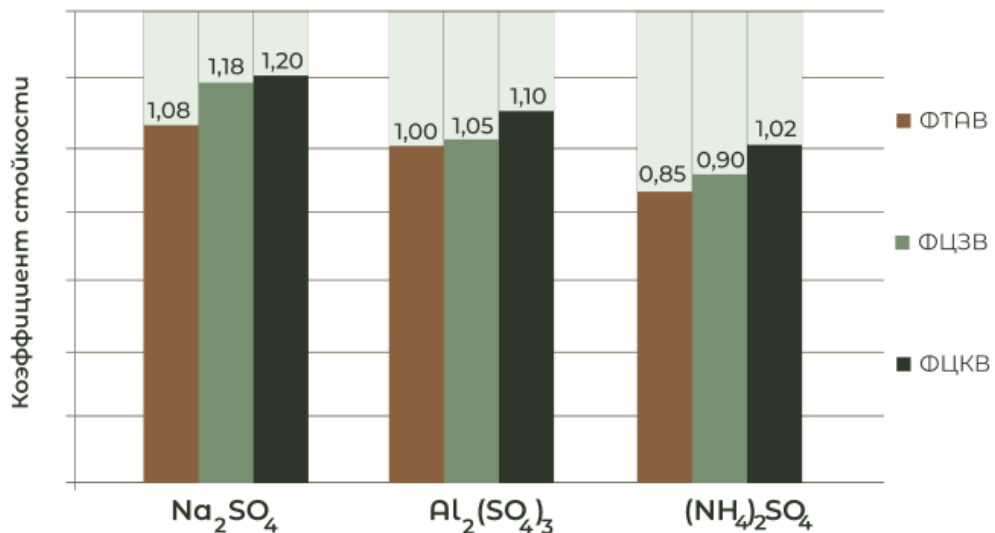


Рисунок 3.34 – Коррозионная стойкость фторангидритовых материалов в растворах сульфатов высокой концентрации (3 %)

По результатам исследований самая высокая стойкость образцов наблюдается в сульфатных средах низкой и высокой концентраций для образцов на основе ФЦЗ вяжущего и ФЦК вяжущего, при этом K_c составляет 1,1–1,25. Исключением является раствор сульфата аммония, при выдержке в котором K_c составляет 0,85–1,02. Образцы из ФЦЗ и ФЦК вяжущих показали достаточную стойкость в растворах хлоридов, при этом K_c составляет 0,98–1,16, что ниже значений, полученных при хранении образцов в сульфатных средах. Стойкость

образцов в растворе мочевины существенно ниже, при этом у образцов на ФЦК вяжущем K_c максимален и составляет 0,91. Образцы, хранившиеся в средах уксусной и молочной кислот, не выдержали испытаний, они значительно деформировались и разрушились. Отмечено, что механизм кислотной коррозии образцов практически одинаков. Разрушение происходит не по всей глубине образцов, а развивается на поверхности. Хорошую стойкость образцов в агрессивных средах, особенно в растворах сульфатов, можно объяснить принципом «технического иммунитета», малым содержанием гидроксида кальция в составе материалов, пониженной основностью образующихся при твердении соединений, более стойких к действию изученных агрессивных сред. Высокая стойкость материалов, отмеченная в растворах сульфатов, хлоридов, мочевины, азотнокислого аммония, указывает на возможность изготовления из фторангидридных материалов конструкций, сооружений, подверженных воздействию данных агрессивных сред.

Выводы по главе 3

1. Установлена и доказана целесообразность энергетических воздействий ФТС в виде дополнительного механического диспергирования совместно с химических добавок сульфата, сульфита и сульфида натрия. Установлены режимы активации, вид и количество добавки, закономерности протекания физико-механических процессов для обеспечения необходимых характеристик ФТАВ. Процесс твердения вяжущего с добавками сопровождается значительным ростом прочности как в ранние сроки твердения, так и в поздние с последующей стабилизацией после 28 сут, что подтверждается данными физико-химических исследований структур твердения вяжущего.

2. Впервые получены научно обоснованные результаты по количественной оценке процессов структурообразования фторангидридных вяжущих методом объемных фазовых характеристик. Процесс гидратации в системе сопровождается заполнением порового пространства новообразованиями ($N = 0,4 - 0,6$) и

уплотнением системы (n более 1), что позволило определить зависимость $R_{сж} = f(K_T)$.

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

4. Изучены способы повышения водостойкости ФТАВ путем введения микронаполнителей и портландцемента.

ГЛАВА 4. УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ СТЕНОВЫХ И ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

При разработке композиционных строительных материалов одним из актуальных направлений является развитие представлений о том, что в результате процессов структурообразования технические свойства композитов значительно улучшаются при использовании комплексных добавок, заполнителей и наполнителей, по сравнению с отдельно используемыми компонентами. Важным фактором прогнозирования при обосновании областей применения новых материалов в строительстве является оценка улучшения свойств материала по основным характеристикам. Структура многих композиционных материалов улучшается в результате введения в матрицу технологических и структурообразующих добавок в виде тонкодисперсных наполнителей, а также каркасообразующих компонентов (заполнителей). В строительных материалах, изготовленных смешением разнодисперсных, разноплотных, разнообъемных компонентов, проявляется другой, более сильный, чем аддитивность, эффект синергизма [159–169].

Производство стеновых и отделочных материалов с использованием ФТАВ представляет интерес благодаря технологичности процессов, возможности управлять структурообразованием для достижения требуемой прочности и теплопроводности, высокой паро и воздухопроницаемости, низкой стоимости. Анализ результатов проведенных исследований и имеющихся литературных данных показывает недостаточную изученность вопросов, связанных с изучением закономерностей формирования структуры и свойств фторангидритовых материалов. При изготовлении стеновых и отделочных материалов необходимо учитывать характерные особенности сырья разных предприятий, способ нейтрализации остаточных кислот, химический и гранулометрический состав, время и способ хранения в отвалах, а также способ модифицирования сырья с целью получения фторангидритового вяжущего.

Наиболее эффективными способами управления свойствами стеновых и отделочных материалов являются [169–174]:

- обоснование выбора заполнителей и его зернового состава с целью обеспечения каркаса требуемой прочности и плотности;
- улучшение контактного взаимодействия между частицами вяжущего и поверхностью заполнителя;
- выбор функциональных добавок для регулирования структурообразованием и улучшения качества стеновых и отделочных материалов.

4.1 Влияние минеральных и органических заполнителей на свойства и структуру стеновых и отделочных материалов

4.1.1 Влияние мелкого заполнителя на физико-механические свойства стеновых и отделочных материалов

По литературным данным, макроструктура затвердевших стеновых и отделочных материалов формируется из механического каркаса зерен заполнителя и частиц наполнителя с минимальным объемом межзерновых пустот и цементирующей матрицы из ФТАВ. Управляя зерновым составом заполнителя, когезионными и адгезионными свойствами камня из фторангидритового вяжущего, можно повысить его прочностные характеристики. Методы подбора зернового состава заполнителей с минимальной межзерновой пустотностью разработаны П.И. Боженковым и А.И. Кудяковым [149].

В стеновых материалах на ФТАВ вяжущих для создания плотной упаковки частиц используются совместно заполнители и микронаполнители. Исследование влияния микронаполнителей в виде кирпичной пыли, отвального ФТС, зол на свойства ФТАВ представлены в третьей главе диссертации. Выбор заполнителей определяется назначением и эксплуатационными характеристиками материалов. Так, для производства стеновых материалов на основе гипсоангидритовых вяжущих используют в основном легкие заполнители (керамзитовый гравий, топливные шлаки, аглопорит, древесно-стружечные отходы), которые обладают

хорошей адгезией к гипсовым вяжущим, низкой средней плотностью и обеспечивают стеновым материалам хорошие теплоизолирующие свойства. При использовании органических заполнителей (торф, опилки) повышается адгезия к заполнителю, однако при этом увеличивается водопотребность смеси и, как следствие, прочность стенового материала снижается. При изготовлении гипсобетонных изделий методом вибрирования определяющей характеристикой является удобоукладываемость, на величину которой оказывает влияние водопотребность вяжущего и зерновой состав заполнителей. Наиболее прочные стеновые материалы можно получить при рационально подобранном соотношении между мелким заполнителем и пористым крупным заполнителем. При использовании топливных шлаков целесообразен отсев зерен фракций 2,5–5 мм, поскольку несгоревший уголь находится в шлаковой мелочи. Применение заполнителей в составах конструкционных материалов позволяет улучшить их подвижность, транспортируемость, удобоукладываемость, повысить водоудерживающую способность, снизить расход вяжущих веществ и снизить стоимость смесей. Наиболее распространенными являются кварцевые пески, могут использоваться полевошпатные, известняковые и доломитовые, соответствующие требованиям ГОСТ 8736 – 2014.

При научном обосновании выбора вида заполнителя учитываются требуемые параметры качества и назначение стенового и отделочного материалов. В качестве заполнителей для ангидридовых материалов используют в основном песок фракции менее 1,25 мм. Применительно к изготовлению стеновых материалов на фторангидридовом вяжущем проведены исследования по влиянию мелкого заполнителя на свойства твердеющих строительных композиций. При проведении исследований использовалась растворная смесь фторангидридового теста нормальной густоты с добавкой 15 % гипсового вяжущего и речного песка Томской судоходной компании, с модулем крупности M_k 1,96, а также отсеvy пиления гранита, фракции менее 2,5 мм. Характеристики мелкого заполнителя представлены в таблице 4.1. Для получения минимальной межзерновой пустотности заполнителя использовались фракции 0,63–1,25 мм и 0,315–0,63 мм.

В качестве альтернативного заполнителя использованы отсеvy пиления гранита, фракции до 5 мм, который применяется как заполнитель для формирования плотной структуры бетона [139, 140].

Таблица 4.1 – Физико-механические свойства песка и отходов пиления гранита

| Вид мелкого заполнителя | Плотность, кг/м ³ | | Пустотность, % | Содержание пылеватых и глинистых частиц, % | Модуль крупности |
|-------------------------|------------------------------|----------|----------------|--|------------------|
| | истинная | насыпная | | | |
| Песок речной | 2500 | 1430 | 42,80 | 1,5 | 1,62 |
| Отсевы пиления гранита | 2600 | 1560 | 40 | 5 | 3,24 |

Влияние мелкого заполнителя на технические характеристики ФТАВ исследовано на стандартных образцах, с ребром 7 см, изготовленных из равноподвижных смесей, с распылом 165 см (ГОСТ Р 58279 -2024), коэффициент вариации составил 5,9 % (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Технические характеристики раствора с различным содержанием кварцевого песка

| Состав раствора, масс. % | | В/Т | Прочность образцов, 28 сут, МПа | Величина адгезии, МПа |
|--------------------------|--------------|-----|---------------------------------|-----------------------|
| ФТАВ | Песок речной | | | |
| 100 | – | 46 | 25,0 | 0,75 |
| 75 | 25 | 67 | 24,0 | 0,6 |
| 50 | 50 | 75 | 17,0 | 0,52 |
| 40 | 60 | 80 | 9,8 | 0,34 |
| 34 | 66 | 100 | 5,4 | 0,12 |
| 28 | 72 | 110 | 2,5 | 0,03 |

С увеличением содержания песка возрастает водовяжущее отношение, при этом прочность и величина адгезии существенно снижаются. Количество мелкого заполнителя определяется нормативной величиной прочности и адгезии раствора к основанию. При изготовлении сухих строительных смесей с песком нормативное значение прочности сцепления раствора с основанием – 0,3 МПа. Исходя из полученных результатов (таблица 4,2) в состав сухой строительной смеси на ФТАВ рекомендуется вводить песок с обеспечением соотношения вяжущее: песок – 1:1,5 по массе. Для получения отделочного слоя их гипсовых

сухих смесей рекомендуются составы без заполнителя или при соотношении вяжущее: заполнитель – 1:0,5 по массе. Составы с более высоким содержанием кварцевого песка целесообразно использовать для подготовки основания при нанесении многослойных растворов из сухих строительных смесей. Промышленные испытания строительного раствора проведены в условиях строительной лаборатории ООО «СЗ» Карьероуправление (Приложение Г).

В качестве альтернативного мелкого заполнителя в работе использованы отсеvy пилени гранита, для конструкционно-теплоизоляционного материала – древесно-стружечная смесь и керамзитовый гравий. Выбор отсеvов дробления гранита обусловлен формой частиц заполнителя. Частицы имеют до 30 % зерен с игольчатой формой и могут выполнять армирующую функцию. Для проведения сравнительных исследований использовались составы растворных смесей, приведенные в таблице 4.3, изготовлены образцы размером 7×7×7 см и определены их прочностные характеристики (рисунок 4.1).

Таблица 4.3 – Базовые составы растворных смесей.

| № п/п | Расход компонентов, масс, % | | | В/Т | Вид заполнителя |
|-------|-----------------------------|-------------|---------------------------------|-----|------------------------|
| | ФТАВ | Заполнитель | Na ₂ SO ₄ | | |
| 1 | 75,8 | 22,8 | 1,4 | 0,3 | Песок речной |
| 2 | 75,8 | 22,8 | 1,4 | 0,3 | Отсевы пиления гранита |

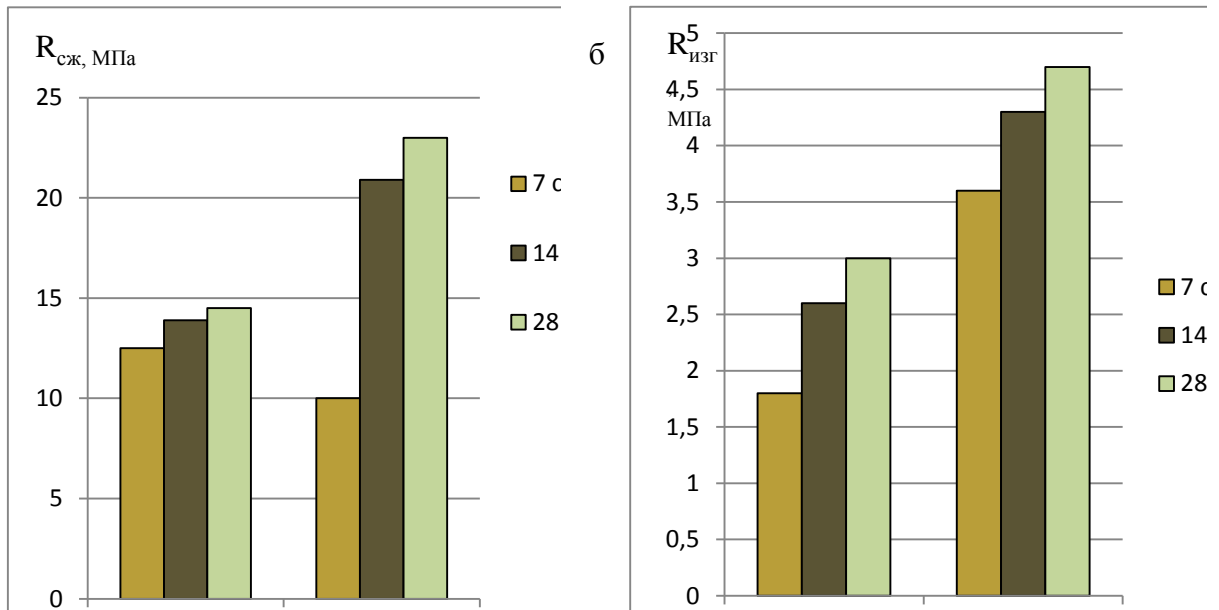


Рисунок 4.1 – Влияние мелкого заполнителя на прочность образцов из ФТАВ:

a – прочность образцов на сжатие; *б* – прочность образцов на изгиб

Кинетика набора прочности образцов с заполнителем из речного песка и отсевами дробления гранита существенно отличается. Так, в раннем возрасте (7 сут) прочность на сжатие у образцов с песком составляет 86 % от 28-суточной, а на отсевах пиления гранита – 43 %. Однако в возрасте 28 сут прочность образцов на отсевах пиления гранита в 1,5 раза выше, чем у образцов на песчаном заполнителе, и составляет 23 МПа. При этом прочность образцов на изгиб у образцов на песчаном заполнителе в 1,5 раза ниже. Микроструктура образцов (рисунок 4.2) с использованием речного песка плотная, поровое пространство практически полностью заполнено новообразованиями.

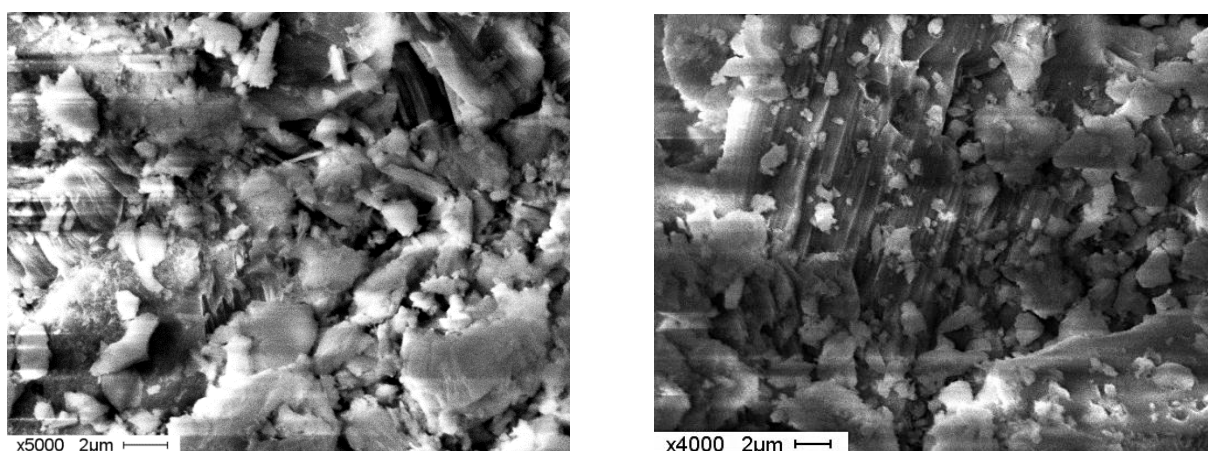


Рисунок 4.2 – Микроструктура образцов раствора: *а* – раствор с песком; *б* – раствор с отсевами дробления гранита.

По результатам исследования микроструктуры образцов с использованием отсевов пиления гранита можно утверждать, что при гидратации и твердении синтезируется плотная и прочная структура композита за счет хорошего сцепления матрицы с заполнителем. Результаты исследований опубликованы в [139].

4.1.2 Влияние пористых заполнителей на адгезионные свойства композиционных материалов

Для изготовления стеновых материалов на основе гипсовых и ангидритовых вяжущих используются древесные заполнители, однако механизм взаимодействия вяжущего и древесного заполнителя остается малоизученным. Исследования материалов на древесном заполнителе и минеральных вяжущих затрудняются из-

за взаимного влияния компонентов в процессе твердения. При проведении исследований стеновых материалов применялось ФТАВ, активированное сульфатом натрия. С целью установления закономерностей влияния экстрактивных веществ на кинетику твердения вяжущих предварительно готовили водные вытяжки из древесных опилок путем выдерживания их в воде или растворе минерализаторов при комнатной температуре. Водные вытяжки из древесины использовались для затворения смесей при изготовлении образцов. Исследована кинетика изменения прочности ФТАВ, в зависимости от вида водного затворителя (рисунок 4.3), методика определения кинетики формирования адгезионного контакта древесины с тестом вяжущего опубликована в работе [156].

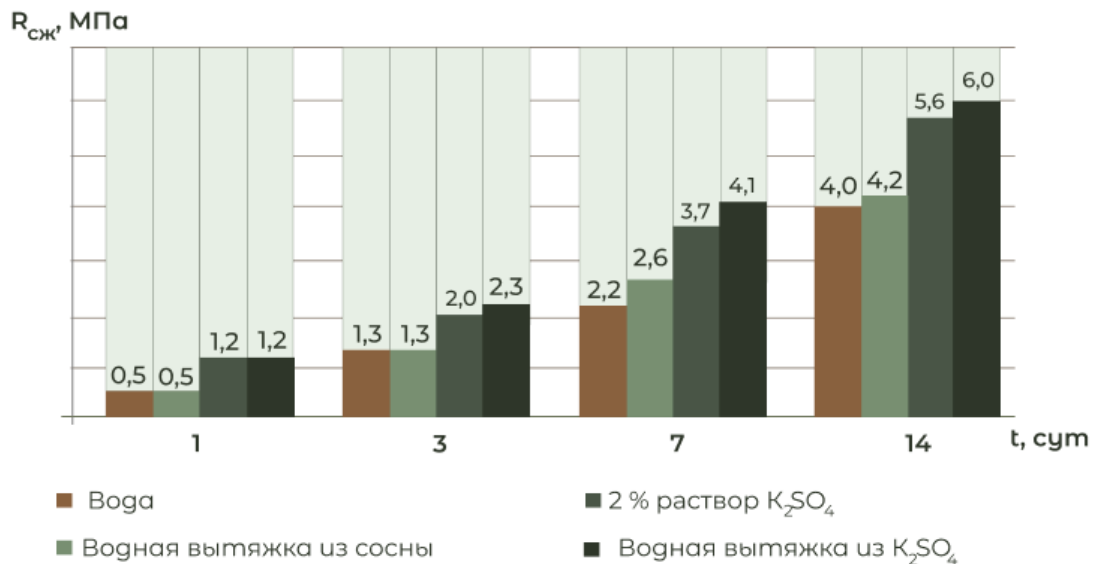


Рисунок 4.3 – Кинетика изменения прочности фторангидритовых композитов в зависимости от вида затворителя

В работе использованы древесные отходы лесопиления смешанных древесных пород Томской области (таблица 4.4, 4.5), предварительно высушенные до остаточной влажности не более 2 %, рассеянные на фракции 2,5–5 и 5–10 мм.

Таблица 4.4 – Характеристики древесного заполнителя

| Фракционный состав, мм | Насыпная плотность, кг/м ³ , в рыхлом состоянии при влажности 2 % | Коэффициент уплотнения |
|------------------------|--|------------------------|
| 5–10 | 50 | 2,65 |
| 2,5–5 | 114 | 1,4 |

Таблица 4.5 – Средняя плотность пород, входящих в состав древесного заполнителя

| Порода | Насыпная плотность, кг/м ³ , при влажности 12 % | Насыпная плотность, кг/м ³ , при влажности 2 % |
|-------------|--|---|
| Сосна | 500 | 482 |
| Лиственница | 660 | 642 |
| Осина | 495 | 477 |
| Береза | 630 | 613 |

Установлено, что экстрактивные вещества не снижают прочностных характеристик фторангидритовых образцов, а в присутствии активаторов твердения наблюдается прирост прочности на 12–14 % по сравнению с прочностью образцов с вытяжкой из древесных опилок. Это, по всей вероятности, является следствием интенсификации процессов «растворение-кристаллизация» во фторангидритовых композитах с добавками активаторов. При строительстве каркасно-монолитных малоэтажных домов с использованием заливочных смесей с опилко-стружечным заполнителем возникают вопросы по формированию контактной прочности с вяжущим и сплошности смеси. Исходя из этого, формирование адгезионной прочности между заполнителем и матрицей из затвердевшего фторангидритового вяжущего представляет интерес. Результаты проведенных исследований процесса формирования адгезионного контакта фторангидритового вяжущего с поверхностью древесных образцов (рисунок 4.4) свидетельствуют о влиянии состава вяжущего на прочность сцепления. Механизм формирования связи может быть объяснен адсорбционной теорией адгезии. При введении сульфата натрия возрастает адгезионная прочность и достигает 4,9 г/см², что выше адгезионной прочности затвердевшего камня без добавок (3,0 г/см²).

Выдержка древесины в растворе активатора приводит к насыщению волокон древесины ионами натрия, а сульфат-ионы, по-видимому, участвуют в образовании двойного электрического слоя на границе раздела фаз как противоионы и могут в дальнейшем служить стимуляторами коллоидизационных процессов в капиллярах древесины, вызывая упрочняющий эффект в адгезионных слоях. Из рисунка 4.4 следует, что максимальная величина сцепления фторангидритового теста с поверхностью древесины ($5,8 \text{ г/см}^2$) во всем рассматриваемом интервале времени наблюдается у образцов на древесине, обработанной раствором сульфата натрия, равная при дальнейшем его использовании в качестве жидкости затворения.

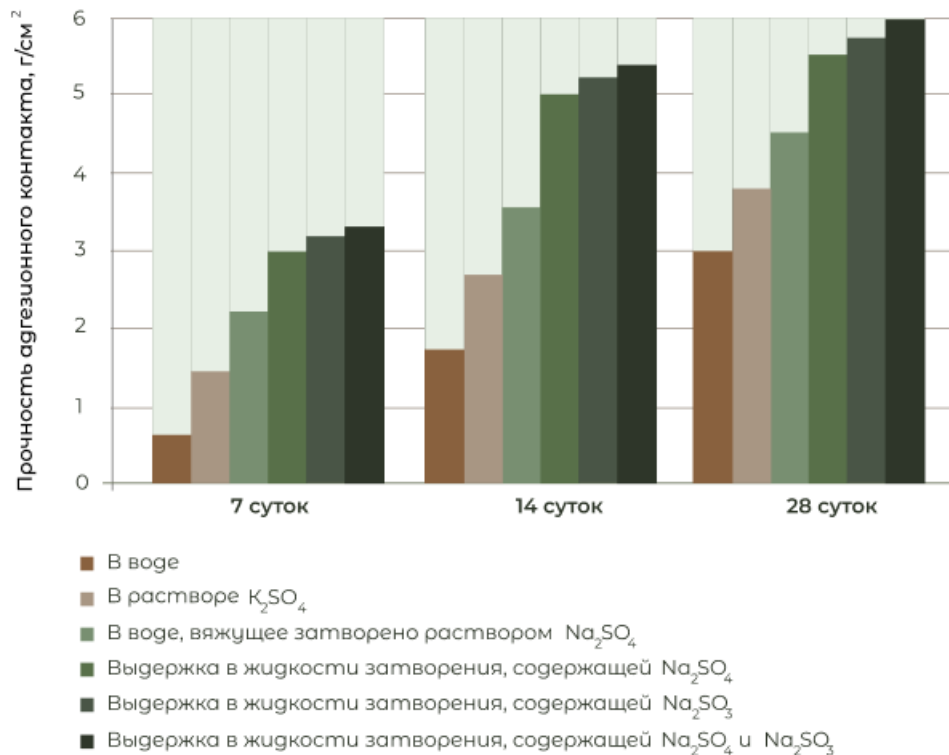


Рисунок 4.4 – Прочность адгезионного контакта фторангидритового теста с древесиной, предварительно выдержанной в водных растворах

Установленные закономерности формирования адгезионной прочности фторангидритового вяжущего с поверхностью древесного заполнителя использованы при разработке технологии малогабаритных стеновых изделий [105].

В качестве пористого заполнителя использован керамзитовый гравий, который используют для получения керамзитогипсобетона с применением гипсовых и ангидридовых вяжущих. Требования к заполнителю для получения керамзитобетонных стеновых изделий регламентированы ГОСТ Р 56591–2015. При проведении исследований использован керамзитовый гравий с насыпной плотностью 540 кг/м³ (таблица 4.6). С учетом способности фторангидритового вяжущего затвердевать с участием активатора твердения, а также наличия значительного количества пор в керамзитовом заполнителе при проведении исследований использовались следующие приемы перемешивания заполнителя с вяжущим:

Таблица 4.6 – Физико-механические свойства керамзитового гравия

| № п.п | Размер фракции, мм | Показатели | | | |
|-------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| | | Средняя плотность, кг/м ³ | Марка по плотности | Прочность в стальном цилиндре, МПа | Марка по прочности |
| 1 | 5–10 | 633 | M700 | 4,3 | П150 |
| 2 | 10–20 | 430 | M500 | 2,3 | П100 |

– перемешивание заполнителя с фторангидритовым вяжущим и водой затвердения в смесителе с дальнейшим формованием изделий;

– предварительное перемешивание заполнителя с раствором активатора твердения с последующим введением в смеситель вяжущего.

Исследования по определению прочности образцов на сжатие проводились на стандартных образцах с использованием керамзитового заполнителя в количестве 30 % от массы вяжущего и добавки активатора твердения в количестве 2 % от массы вяжущего, при В/В 0,45. Установлено, что влияние заполнителя предварительно, обработанного раствором активатора твердения, аналогично влиянию обработанного древесного заполнителя. Прирост прочности образцов на сжатие с предварительно обработанным керамзитовым гравием – 15 % (17 МПа), а прочность на изгиб – 50 % (4,5 МПа). Контактная зона вяжущего с обработанным заполнителем более однородна и не имеет четких границ, что

свидетельствует о структурообразовании фторангидритового теста непосредственно на поверхности заполнителя (рисунок 4.5).

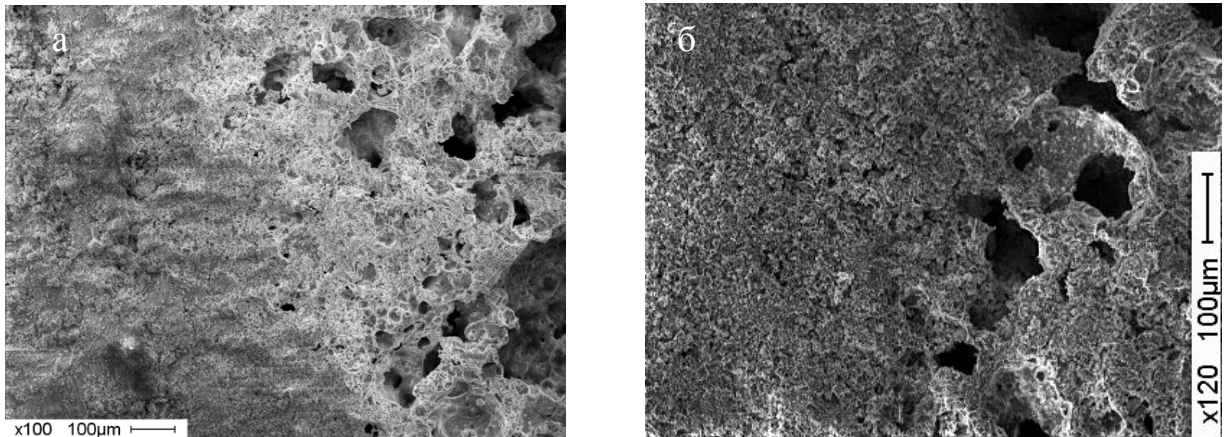


Рисунок 4.5 – Контактная зона ФТАВ с керамзитовым гравием: *а* – керамзитовый гравий без предварительной обработки раствором сульфата натрия; *б* – керамзитовый гравий с предварительной обработкой сульфатом натрия

4.2 Параметры качества стеновых материалов на основе фторангидритовых вяжущих

При устройстве ограждающих конструкций малоэтажных зданий применяются различные виды и варианты сочетания стеновых и отделочных материалов с использованием фторангидритовых вяжущих. В данном разделе исследована возможность получения конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных стеновых материалов с использованием стружечно-опилочной смеси, котельного шлака и керамзитового гравия. В качестве вяжущего использованы фторангидритовое вяжущее с активатором твердения и ФЦЗВ, используемый заполнитель в виде отвального ФТС аутентичен применяемым вяжущим. Расчет состава легких бетонов с указанными заполнителями, а также с заполнителями в виде керамзита, торфа, отвального фторангидрита естественной гранулометрии проведен в соответствии с рекомендациями [151]. Физико-механические свойства материалов представлены в таблицах 4.7 – 4.9. Из полученных результатов испытаний смесей оптимальных составов следует отметить, что ССС смеси на основе ФТАВ и ФЦЗВ с использованием в качестве заполнителя ФТС естественной гранулометрии обладают высокой средней плотностью (2203–2270 кг/м³).

Таблица 4.7 – Физико-механические свойства материалов с ФТАВ, ФЦЗВ и фторангидритовым заполнителем

| Образец | Расход компонентов на 1 м ³ , кг | | | | Средняя плотность смеси, кг/м ³ | Прочность на сжатие, 28 сут, МПа | Класс бетона |
|---------|---|------|----------------|------|--|----------------------------------|--------------|
| | ФТС отв. | ФЦЗВ | Сульфат натрия | Вода | | | |
| 1 | – | 1915 | 27 | 235 | 2210 | 12,3 | В 10 |
| 2 | 1350 | 600 | 26 | 235 | 2270 | 13,6 | В 10 |
| 3 | 1450 | 500 | 23 | 230 | 2203 | 10,2 | В7,5 |

Для снижения средней плотности стеновых материалов предусмотрены составы на основе органических и пористых заполнителях с использованием разработанных композиционных фторангидритовых вяжущих (КФВ). Для изготовления стеновых материалов с древесным заполнителем рекомендовано использовать ФЦЗВ с повышенными прочностными характеристиками (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Составы и физико-механические свойства материалов на ФЦЗВ с древесным заполнителем

| Состав | Расход компонентов на 1 м ³ , кг | | | Средняя плотность, кг/м ³ | Истинная плотность, кг/м ³ | Прочность на сжатие, 28 сут, МПа | Класс бетона |
|--------|---|-------------|------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------|
| | ФЦЗВ | заполнитель | вода | | | | |
| 1 | 1300 | 35 | 310 | 1600 | 1740 | 6,5 | В 5 |
| 2 | 1100 | 50 | 345 | 1350 | 1600 | 5,3 | В 3,5 |
| 3 | 980 | 75 | 375 | 1250 | 1430 | 4,6 | В 3,5 |
| 4 | 845 | 100 | 390 | 1100 | 1300 | 2,9 | В 2 |
| 5 | 600 | 150 | 430 | 870 | 1000 | 1,6 | В 1 |
| 6 | 1300 | 350 | 450 | 1400 | 1550 | 3,3 | В 2,5 |

Жесткость смесей на основе ФЦЗВ с древесно-стружечным заполнителем составляет 21–30 с, что позволяет использовать метод вибропрессования для получения стеновых блоков и камней. При увеличении количества древесного заполнителя более 50 кг/м³ происходит резкое снижение плотности и прочности. Для получения блоков В 2 и В 3,5 целесообразно использовать состав 2 и состав 4, обеспечивающие получение средней плотности стеновых материалов 1350 и 1100 кг/м³ соответственно.

Таблица 4.9 – Составы и физико-механические характеристики керамзитобетона на КФВ

| № | Расход материалов, кг/м ³ | | | | В/В | ОК, см | Средняя плотность, кг/м ³ | | R _{сж} , МПа, 28 сут., сух | Класс бетона |
|--|--------------------------------------|-----------------------------|------|------------------------|-----|-----------|--------------------------------------|--------------------|---|-----------------|
| | КФВ | Керамзи- товый гравий | Вода | Активатор твердения | | | бетонной смеси | бетона в 28 сут | | |
| 1 | 915 | 274 | 549 | 1,8 | 0,6 | 4 | 1740 | 1400 | 10,5 | 7,5 |
| 2 | 828 | 331 | 414 | 1,4 | 0,5 | 5 | 1574 | 1317 | 9,0 | В 5 |
| 3 | 433 | 550 | 345 | 1,6 | 0,7 | 6 | 1330 | 1190 | 8,5 | В 5 |
| Керамзитовый гравий 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 |

На неактивированном керамзитовом гравии получены бетоны класса В5 и В7,5. Для бетона класса В5 расход КФВ составляет 433 кг/м³.

4.3 ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ФТОРАНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ

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 [169, 170]. В зависимости от вида заполнителя процесс формирования структуры и свойств стеновых строительных материалов значительно отличается. Процессы структурообразования вяжущих и растворных смесей из сухих строительных смесей во многом зависят от вида внешних энергетических воздействий, так при воздействии повышенных температур, увеличении удельной поверхности порошков усиливается физико-химическая активность поверхности частиц, что приводит к дополнительной активизации всей твердеющей системы.

В сухих строительных смесях на основе ангидритовых вяжущих для создания плотной упаковки частиц используются совместно заполнители и наполнители. Наполнители позволяют восполнить недостаток тонких фракций,

обусловленный снижением доли вяжущего, способствуют увеличению подвижности растворных смесей [169].

В качестве наполнителей традиционно используют тонкодисперсные материалы с размером частиц до 0,16 мм из кварца, песчаника, доломита, известняка, золы-уноса. Выбор наполнителей для фторангидридных отделочных сухих смесей обусловлен назначением отделочных смесей, в которых микронаполнитель определенного состава и заданной granulometрии участвует в процессе структурообразования вяжущего, коагулирует поры, имеет химическое сродство с поверхностью подложки и обладает водоудерживающей способностью, что приводит к уменьшению напряжений в смеси, повышает прочность и величину адгезии к основанию. Исследование влияния микронаполнителей на свойства фторангидридных сухих строительных смесей в виде кирпичной пыли и отвального фторангидрита представлены в главе 3, а влияние песка и отходов дробления гранита исследовано разделе 4.1.1.

В данном разделе исследованы отделочные сухие строительные смеси с использованием в качестве заполнителей речного песка. Для создания минимальной межзерновой пустотности, по результатам предварительных исследований, использован песок фракции 0,63–1,25 и 0,16–0,315 в соотношении фракций 70:30.

На формирование макроструктуры помимо зернового состава заполнителей и наполнителей существенное влияние оказывают отношения массы заполнителя к массе вяжущего, поэтому в работе представлены исследования, связанные с созданием плотной макроструктуры, с учетом зернового состава заполнителя и отношения массы твердой фазы к массе вяжущего. В соответствии с основными принципами классификации (ГОСТ 31189–2015) и с учетом специфики производства сухих строительных смесей, в зависимости от основного эффекта действия, модифицирующие добавки классифицируют следующим образом: водоредуцирующие; водоудерживающие, загущающие (реологические), регуляторы процессов схватывания и твердения; полимерные редиспергируемые

порошки, воздухововлекающие, пеногасители, гидрофобизирующие, противоусадочные, противоморозные, уменьшающие биохимическую коррозию..

При этом функциональные добавки должны быть сухими и не гигроскопичными, хорошо распределяться в смеси при сухом смешении компонентов и химически устойчивыми, быстрорастворимыми или быстродиспергируемыми, нетоксичными, отвечать требованиям пожаро-, взрыво- и химической безопасности. При затворении сухой смеси водой время растворения добавки не должно превышать 2–10 мин (20 °С).

Для гипсовых и ангидритовых сухих строительных смесей применяются следующие добавки [162–170]:

1. Добавки, регулирующие сроки схватывания (замедлители схватывания (винная, лимонная кислота и их соли, глюконат натрия), активаторы твердения (сульфаты, хлориды, известь), предназначенные для сухих смесей при устройстве пола, штукатурных смесей.

2. Добавки, повышающие водоудерживающую способность (водорастворимые эфиры целлюлозы), предназначенные для смесей тонкослойного нанесения.

3. Воздухововлекающие добавки (органические сульфокислоты, соли органических кислот), предназначенные для получения смесей с повышенной морозостойкостью.

4. Редиспергируемые порошки (РПП), гомо- и сополимеры винилацетата, этилена, предназначенные для повышения адгезии к основанию.

В связи с тем, что в качестве вяжущего для отделочных сухих строительных смесей используется ФТАВ с замедленными сроками схватывания, низкой стоимостью, использование большинства добавок в данных составах нецелесообразно.

Исходя из свойств вяжущего основными критериями выбора структурирующих добавок являются: цена – качество, прочность сцепления с основанием, реологические свойства смеси.

4.3.1 Влияние функциональных добавок на свойства сухих строительных смесей

По результатам исследований ФТАВ (глава 3) установлено, что в качестве регулирующих добавок для производства отделочных сухих строительных смесей (ССС) достаточно использования водоудерживающих, адгезионных и водоредуцирующих добавок. Регулирование водоудерживающих свойств растворных смесей из ССС осуществляется в основном за счет использования растворимых модифицированных эфиров целлюлозы. Это свойство является очень важным для производства ССС с использованием ФТАВ, поскольку основная область их применения – интерьерная и фасадная отделка стеновых материалов по токослойной технологии, при которой скорость потери воды максимальна. Для массивных конструкций эта проблема менее актуальна, поскольку потеря воды поверхностными слоями компенсируется ее диффузией из объема материала. Быстрое высыхание поверхностного слоя приводит к появлению усадочных деформаций и усадочных трещин, образуется крупнопористая структура. Решение проблемы удержания воды в растворной смеси состоит в использовании модифицированных эфиров целлюлозы, главное преимущество которых – высокий уровень водоудержания, быстрое растворение в воде, возможность производства продуктов, обеспечивающих заданный уровень вязкости водного раствора. Основные свойства эфира целлюлозы определяются степенью замещения (этерификации), степенью полимеризации (n), тонкостью помола и видом модификации (R). Современные добавки характеризуются высокой щелочностью, что позволяет использовать их в цементных сухих строительных смесях. В работе использована водоудерживающая добавка, модифицированная метилцеллюлоза (Meilose GMC 5220) (таблица 4.10).

Установлено, что при увеличении содержания добавки с 0 % до 0,15 % от массы вяжущего повышается водоудерживающая способность, что благоприятно влияет на протекание гидратации вяжущего, однако прочность образцов на сжатие при этом снижается. Поэтому принятие решения о необходимости

введения добавок должно обосновываться видом подложки. При нанесении на плотное основание, с минимальной пористостью, количество добавки может быть минимальным, при этом улучшаются реология и удобоукладываемость растворной смеси, увеличивается ее жизнеспособность (рисунок 4.6).

Таблица 4.10 – Технические характеристики Meilose GMC 5220

| № п/п | Наименование параметра | Показатель |
|-------|------------------------|---|
| 1 | Внешний вид | Мелкокристаллический порошок белого цвета |
| 2 | Содержание метаксил, % | 28,4 |
| 3 | Значение pH (25 °С) | 6,0 |
| 4 | Вода, % | 1,65 |
| 5 | Зольный остаток | 0,54 |
| 6 | NaCl, % | 0,86 |
| 7 | Прозрачность, % | 90,0 |
| 8 | Тонкость помола | 100,0 |

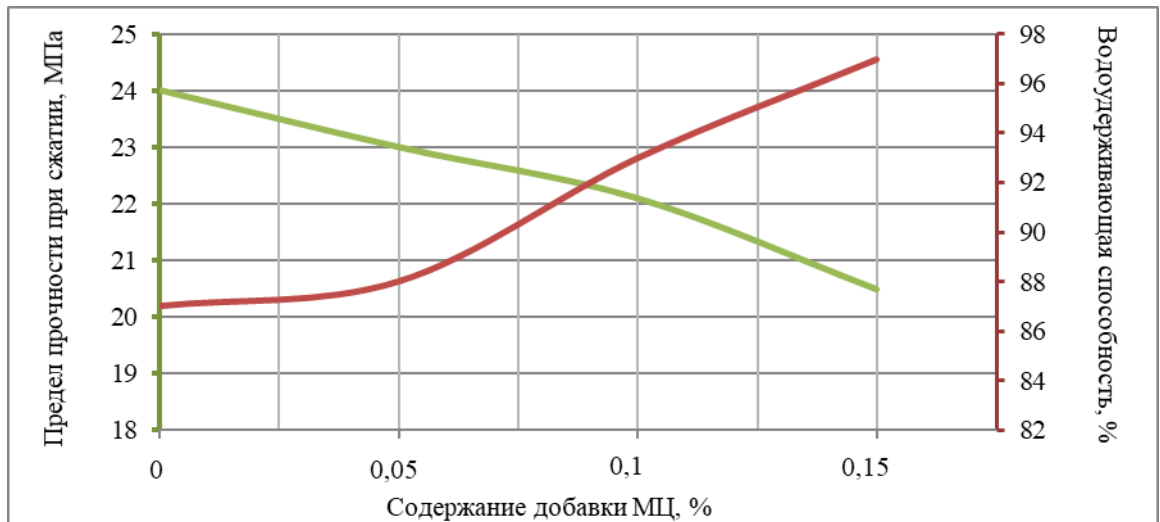


Рисунок 4.6 – Влияние Meilose GMC 5220 на водоудерживающую способность растворной смеси и на прочностные характеристики раствора из отделочных сухих строительных смесей

На основании литературных данных и собственных исследований, необходимо отметить, что отечественные гипсовые и ангидритовые сухие строительные смеси имеют низкую адгезию к основанию, это связано с отсутствием химического сродства с подложкой, невысокими когезионными связями по толщине растворного слоя и невозможностью использовать достаточное количество импортных редуспергируемых добавок, повышающих величину адгезии к основанию. [130–133]. В научной литературе утверждается,

что повысить адгезионную прочность можно путем использования РПП (редиспергируемые полимерные порошки). Общим свойством полимерминеральных систем является формирование непрерывной матрицы, состоящей из продуктов гидратации, при этом полимерная часть в виде РПП распределяется в минеральной матрице в виде дискретных образований (доменов полимерной смолы) и при определенных условиях образуется полимерная матрица. [131,132]. Упрочнение и повышенная адгезионная прочность связаны с протеканием двух независимых друг от друга процессов твердения. Основные требования к добавкам заключаются в устойчивости к продуктам гидратации вяжущего, возможности обладать собственной клеящей способностью. При введении РПП обычно наблюдается уменьшение паропроницаемости покрытия, у добавки РПП Dairen DA 1400 этот недостаток сводится к минимуму (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Технические характеристики Dairen DA 1400

| № | Характеристики | Показатели |
|---|--|---|
| 1 | Тип полимера | Сополимер винилацетата и этилена |
| 2 | Мин. температура пленкообразования, °С | 15 |
| 3 | Область применения | Плиточный клей, затирки для швов, ремонтные составы, гипсовые составы |
| 4 | Функциональность | Адгезионная способность, улучшенная технологичность |
| 5 | Дозировка, % | 1–5 |

При проведении исследований по влиянию добавки, выбору количественных соотношений компонентов исходили из вида отрыва контактных участков (рисунок 4.7).



Рисунок 4.7 – Виды отрыва контактных участков при определении прочности сцепления. - Адгезионный (а), смешанный (б), когезионный вид отрыва (в)

Рациональное количество функциональных добавок (таблица 4.12) определено адгезионным видом отрыва. Повышение адгезионной прочности связано, по всей видимости, со снижением скорости капиллярного водопоглощения и протеканием реакций полимеризации добавок растворной смеси на поверхности основания и в порах. По результатам проведенных исследований разработаны рациональные составы тонкослойных (до 15 мм) штукатурных сухих строительных смесей для внутренней отделки и высокопрочных штукатурных смесей для отделки фасадов, определены их эксплуатационные характеристики (таблица 4.12, 4.13).

Таблица 4.12 – Базовые составы штукатурных ССС

| № п/п | Расход материалов на одну тонну сухой строительной смеси, кг | | | | | |
|----------|--|------------------------------|------------------------|-------------------|------------------|--|
| | ФТАВ/ ФКВ | Гипсовое вяжущее Г-5АП | Meilose GMC 5220 | Dairen DA 1400 | Отвальный ФТС | Речной песок М _к 1,62 |
| 1 | 626,9 | 51,1 | 1,5 | 7,5 | 200 | 113 |
| 2 | 870,2 | – | 1,8 | 8 | – | 120 |

Таблица 4.13 – Эксплуатационные характеристики раствора из штукатурной сухой строительной смеси

| № п/п | Эксплуатационные характеристики раствора | | |
|----------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Прочность сцепления с основанием, МПа | Предел прочности при сжатию, МПа | Предел прочности при изгибе, МПа |
| 1 | 1,0 | 5,0 | 1,8 |
| 2 | 1,5 | 12,5 | 3,5 |

Особенностью разработанных штукатурных составов является максимальное использование фторангидритового сырья и местного заполнителя в виде песка, однако применение полимерных добавок является обязательным для получения смесей с высокими эксплуатационными характеристиками.

Водоредуцирующие добавки рекомендуются в составе функциональных добавок для сухих строительных смесей при устройстве пола для снижения водопотребности растворной смеси [130–133]. При проведении исследований в качестве основных параметров качества были выбраны: величина распыла по стандартному кольцу и величина прочности образцов в возрасте 28 сут. В

качестве основных добавок использованы реологические добавки (Sika ViscoCrete; C₃) (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Характеристика Sika ViscoCrete

| | |
|--------------------|--|
| Химическая основа | Модифицированный поликарбоксилатный порошок |
| Плотность | 1.080 до 1.120 |
| Значение pH | 4,0–5,0 при 23 °С (50%-й раствор) |
| Содержание хлора | < 0,01 |
| Расход / Дозировка | В зависимости от применения дозировка Sika ViscoCrete 225 порошок VP варьируется от 0,05 % до 0,5 % по весу порошка. |

Пластификатор С3 представляет с собой порошок светло-коричневого цвета, химическая основа, смесь натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот (ТУ 5870-005-58042865-05).

При проведении исследований использовались смеси с водотвердым отношением, составляющим 0,45, при этом количество добавок варьировалось от 0,01 % до 0,1 % от массы вяжущего (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Влияние реологических добавок на подвижность растворной смеси и прочность раствора из ССС

| № | Вид и количество добавки | Эксплуатационные характеристики | | | |
|-----|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|------------------------------|
| | | Расплав кольца, см | Марка по подвижности P _к | Прочность на сжатие, МПа, в возрасте 14 сут | Класс по прочности на сжатие |
| 1 | Контрольный | 12,0 | P _к 2 | 13,1 | В 10 |
| 2 | Sika: | | | | |
| 2.1 | 0,01 % | 23,0 | P _к 5 | 12,0 | В 10 |
| 2.2 | 0,1 % | 25,0 | P _к 5 | 8,0 | В 5 |
| 2.3 | 1,0 % | 40,0 | P _к 7 | 7,0 | В 5 |
| 3 | C3 : | | | | |
| 3.1 | 0,01 % | 22,0 | P _к 5 | 15,2 | В 10 |
| 3.2 | 0,1 % | 24,0 | P _к 5 | 12,0 | В 10 |
| 3.3 | 1,0 % | 35,0 | P _к 7 | 7,0 | В 5 |

Получение смесей сухих строительных напольных на основе ангидритовых вяжущих, возможно при использовании высокопрочных безусадочных вяжущих с регулируемым сроками схватывания и подвижностью, требуемой адгезионной прочностью, что может быть обеспечено рациональным выбором вяжущего в сочетании с заполнителями и функциональными добавками [163–170]. В результате проведенных исследований разработаны составы сухих строительных

напольных смесей: для устройства базовых толстослойных стяжек, самонивелирующиеся напольные смеси и смеси под полимерные покрытия (таблицы 4.16, 4.17)

Таблица 4.16 – Базовые составы выравнивающих сухих строительных смесей

| № | Расход компонентов, кг/т | | | | | | Вид наполнителя |
|---|--------------------------|-------------|----------------|-----|-----|----------------|------------------------|
| | ФГ | Заполнитель | Сульфат натрия | С 3 | РПП | Эфир целлюлозы | |
| 1 | 757,2 | 227,2 | 15,1 | 0,1 | – | 0,4 | Песок |
| 2 | 819,2 | 163,9 | 16,4 | 0,1 | – | 0,4 | Отвальный ФТС |
| 3 | 744,6 | 223,4 | 22,3 | 1,9 | 7,4 | 0,4 | Отходы пиления гранита |

Таблица 4.17 – Состав сухих строительных смесей для стяжки и самонивелирующего наливного пола

| № | Расход компонентов, кг/т | | | | | |
|---|--------------------------|---------------|---------------|----------------|------|-----|
| | ФТАВ | Отвальный ФТС | Песок фракции | Сульфат натрия | Sika | С-3 |
| 1 | 757,2 | – | 227,2 | 15,1 | 0,5 | – |
| 2 | 819,2 | 163,9 | – | 16,4 | – | 0,5 |

Разработанные базовые составы использованы для оценки их качества на соответствие требованиям ГОСТ 31358-2019. [139].

4.3.2 Эксплуатационные характеристики растворов из сухих строительных смесей

Испытания растворов из сухих строительных смесей проводились стандартными методами в соответствии с ГОСТ Р 58279–2018. Подвижность по расплыву конуса 150 мм, расход воды 0,6 л на 1 кг сухой смеси. Из растворной смеси изготовлены образцы кубы с ребром 7,0 см и проведены производственные испытания в лаборатории ООО «Сухие смеси ТДСК». Установлено, что при введении кирпичной пыли в состав растворной смеси коэффициент паропроницаемости раствора равен 0,07 мг/м·ч·Па, сопоставимый с керамическим кирпичом. Использование приема уменьшения межзерновой пустотности применением наполнителя в виде песка в отделочных сухих строительных смесях позволяет снизить коэффициент паропроницаемости до 0,04 мг/м·ч·Па. В

результате проведенных исследований были разработаны оптимальные реставрационные и штукатурные сухие строительные смеси и определены их эксплуатационные характеристики, представленные в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Эксплуатационные характеристики ремонтных и штукатурных сухих строительных смесей и растворов на их основе

| Основные эксплуатационные показатели растворов | Ремонтные растворы | Штукатурные растворы | Требования ГОСТ Р 58279–2018 |
|--|--------------------|----------------------|------------------------------|
| Сухие строительные смеси | | | |
| Влажность, % | 0,3 | 0,4 | Не более 0,5 |
| Растворные смеси | | | |
| Подвижность, мм | 150 | 150 | Не более 160 |
| Начало схватывания, мин | 40 | 35 | Не менее 30 |
| Водоудерживающая способность, % | 95,6 | 98,5 | Не менее 95 |
| Растворы из сухой строительной смеси | | | |
| Средняя плотность раствора, кг/м ³ | 1860 | 2000 | – |
| Прочность на сжатие в возрасте 7 сут, МПа | 3,8 | 4,0 | Не менее 2 |
| Прочность на сжатие в возрасте 28 сут, МПа | 4,5 | 5,0 | Не нормируется |
| Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа | 0,65 | 1,0 | Не менее 0,3 |

По результатам основным показателям проведенных испытаний сухие строительные смеси соответствуют требованиям ГОСТ Р 58279–2018 «Смеси сухие строительные штукатурные на гипсовом вяжущем. Технические условия» и рекомендуются для использования в строительных технологиях (акты промышленных испытаний представлены в приложениях 3, Ж).

Основные эксплуатационные характеристики сухих строительных смесей, растворных смесей на их основе и затвердевших растворов для устройства пола: ссс для стяжки и ссс для выравнивания (ровнители) представлены в таблицах 4.19, 4.20.

Таблица 4.19 – Эксплуатационные характеристики сухих строительных смесей для устройства пола

| Измеряемый показатель (ИП), единица измерения | ССС для стяжки | ГОСТ 31358–2019 |
|---|----------------|-----------------|
| Для сухой смеси | | |
| Цвет | Серый | Насыщенно-серый |
| Влажность, % | 0,5 | Не более 0,5 |
| Насыпная плотность, кг/м ³ | 1500 | - |
| Для растворной смеси | | |

| | | |
|---|-----|--------------------------------------|
| Подвижность, диаметр расплыва, см | 18 | 18 |
| Водоудерживающая способность: с водоудерживающими добавками, % | 98 | Более 95 |
| без водоудерживающих добавок, % | 93 | Не менее 95 |
| <u>Для раствора</u> | | |
| Прочность на сжатие в возрасте 28 сут, МПа | 15 | Не менее 15 (для умеренных нагрузок) |
| Прочность на изгиб в возрасте 28 сут, МПа | 6 | Не менее 2,5 |
| Прочность сцепления с основанием в возрасте 28 сут, МПа | 1 | Не менее 0,75 |
| Деформация усадки, мм/м | 1 | Не более 1,5 |
| Деформация расширения, мм/м | 0,4 | Не более 0,5 |

Таблица 4.20 – Эксплуатационные характеристики сухих строительных смесей для самонивелирующего пола

| | Измеряемый показатель (ИП), единица измерения | ССС для Выравнивания | Нормативные показатели по ГОСТ 31358– 2019 |
|---|---|----------------------|--|
| <u>Для сухой смеси</u> | | | |
| Цвет | | Серый | Светло-серый |
| Влажность, % | | 0,5 | Не более 0,5 |
| <u>Для растворной смеси</u> | | | |
| Подвижность, диаметр расплыва, мм | | 25 | 22–26 |
| Водоудерживающая способность: с водоудерживающими добавками, % | | 98 | Более 95 |
| без водоудерживающих добавок, % | | 93 | Не менее 95 |
| <u>Для раствора</u> | | | |
| Прочность на сжатие в возрасте 28 сут, МПа | | 15,2 | Не менее 15 (для умеренных нагрузок) |
| Прочность на изгиб в возрасте 28 сут, МПа | | 5,1 | 5 |
| Прочность сцепления с основанием в возрасте 28 сут, МПа | | 0,9 | Не менее 0,75 |
| Деформации усадки, мм/м | | 1 | Не более 1,0 |

По результатам исследований эксплуатационных свойств сухих строительных смесей для устройства полов установлено, что свойства сухих строительных смесей, растворных смесей и затвердевших растворов соответствуют требованиям действующих нормативных документов и могут быть использованы при отделке зданий и сооружений.

4.4 Способы повышения водостойкости стеновых и отделочных материалов

Для повышения водостойкости гипсосодержащих изделий предлагаются следующие направления: уменьшение растворимости затвердевшего вяжущего,

изменение капиллярно-пористой структуры камня с целью уменьшения водопоглощения и водопроницаемости, поверхностной гидрофобизации, пропитка и защита материалами, препятствующими водонасыщению гипсовых изделий [175–191].

Наиболее перспективными считаются первые два способа, обеспечивающие повышение водостойкости материала по всему объему, независимо от повреждений поверхностей изделий. Для повышения водостойкости используются различные добавки, цель которых – снизить растворимость гипсового вяжущего. Применительно к исследуемой системе, состоящей в основном из нерастворимого и растворимого сульфата кальция, данный подход не является актуальным.

С целью повышения водостойкости стеновых и отделочных материалов разработана добавка ПСК (полимерсиликатная жидкость) [185]. Введение такой добавки в сухую строительную смесь возможно только на строительной площадке при перемешивании смеси с водой. При транспортировке и хранении ПСК теряет свои свойства, жидкое стекло, являющееся компонентом ПСК, коагулирует, возникают проблемы при перемешивании и введении этих добавок в смесь. Поэтому в качестве альтернативного варианта в работе рассмотрена поверхностная гидрофобизация затвердевшего раствора из сухой строительной смеси. В качестве гидрофобизирующих композиций использованы полимерсиликатная композиция (ПСК и ПСК^М). Модифицированная полимерсиликатная композиция «подкислена» водной вытяжкой из кислого фторангидрита при следующем соотношении компонентов, масс. %: жидкое стекло – 6,70–6,75; водный раствор метилсиликоната натрия – 5,45–5,50; кислый ФТС – 1,00– 1,50; вода – 86,35–86,80. По результатам исследований установлено, что при содержании ФТС менее 1 % коагуляция коллоидных частиц смеси либо не наступает, либо наступает очень медленно, а при содержании больше 1,5 % она наступает очень быстро. В качестве водного раствора метилсиликоната натрия можно использовать любую серийно выпускаемую кремнийорганическую жидкость ГКЖ-11П, ГКЖ-11Н, ГКЖ-94. В разработанных составах использована

кремнийорганическая жидкость ГКЖ-11П. Композиция готовится следующим способом. В смеситель наливают отмеренное количество натриевого жидкого стекла, водного раствора метилсиликоната натрия и воду. После перемешивания в смесь добавляют необходимое количество ФТС и перемешивают до получения однородной смеси. Через полчаса готовую композицию фильтруют. Это необходимо для того, чтобы удалить из полученной композиции нерастворимые в воде соединения в виде нерастворимого сульфата кальция CaSO_4 и фторида кальция CaF_2 .

При использовании способа поверхностной обработки водопоглощение образцов, обработанных полимерсиликатной жидкостью, снижается, а водостойкость образцов существенно повышается, что показывает эффективность поверхностной обработки полимерсиликатной композицией. Сравнительные характеристики по влиянию гидрофобизатора ГКЖ-94 и ПСК при различных способах введения в состав раствора представлены на рисунках 4.8 и 4.9

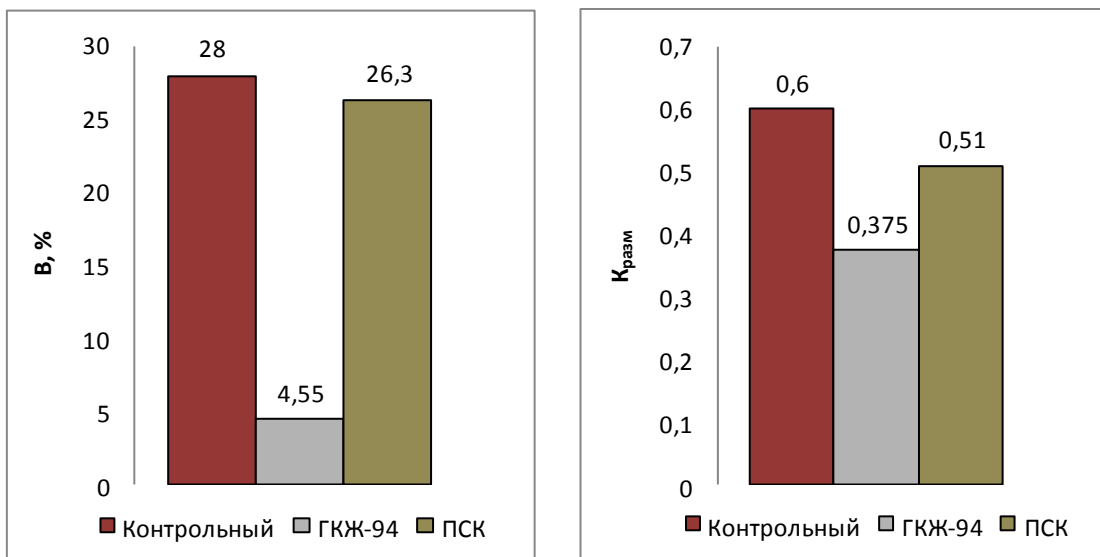


Рисунок 4.8 – Влияние гидрофобизаторов на водопоглощение и водостойкость высокопрочного раствора при введении их в состав смеси

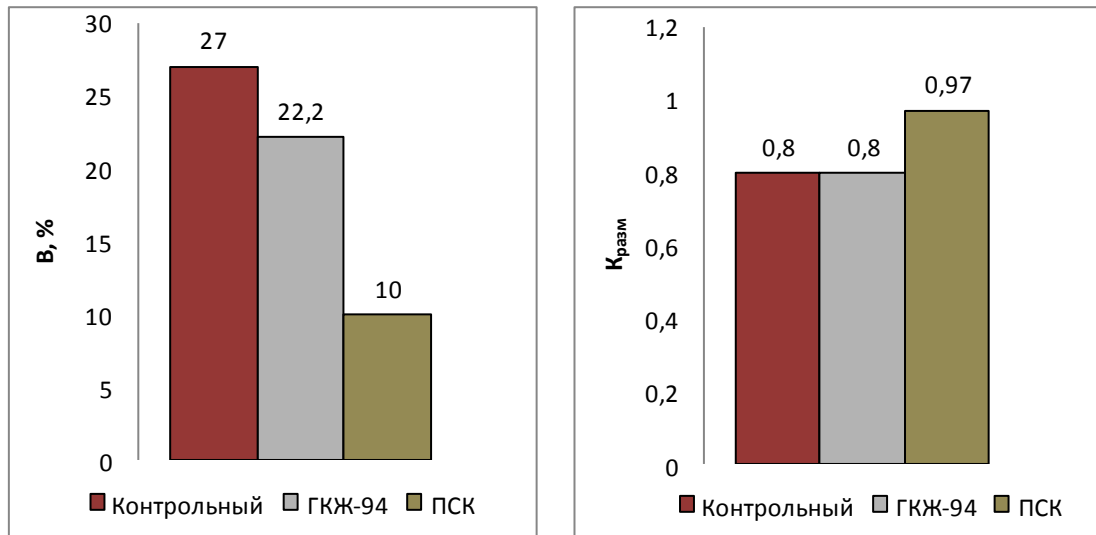


Рисунок 4.9 – Влияние гидрофобизаторов на водопоглощение и водостойкость высокопрочного состава при нанесении гидрофобизатора на поверхность

Положительный эффект воздействия полимерсиликатной композиции обоснован влиянием каждого компонента смеси и суммарным эффектом воздействия на поверхность затвердевшего реставрационного раствора. Жидкое стекло с плотностью менее $1,25 \text{ г/см}^3$ проникает в приповерхностные слои камня и под влиянием углекислого газа воздуха подвергается гидролизу с образованием гидрогеля кремниевой кислоты и карбоната натрия. Последний, мигрируя к поверхности камня, смывается водой, а гидрогель кремниевой кислоты кольматирует поверхностные поры за счет взаимодействия с гидроксидом кальция – одним из компонентов системы твердения – с образованием низкоосновных гидросиликатов. Гидрогель кремневой кислоты представляет собой нанодисперсную систему с высокой концентрацией адсорбционных центров по отношению к молекулам метил- и этилсиликоната натрия, что способствует формированию тонкой однородной защитной гидрофобизирующей пленки на поверхности продукта твердения. В полученном растворе в связи с хорошим химическим средством возможно образование кремнийорганических силикатов, что существенно ускоряет процесс обезвоживания и разложения силиката натрия с образованием геля кремнезема. Кремнийорганические силикаты обладают высокими адгезионными свойствами и способны образовывать прочную защитную пленку на поверхности материала.

Дополнительные гидрофобные свойства придают гидрофобные органические радикалы метилсиликоната натрия.

Для уточнения механизма и идентификации основных структурообразующих веществ проведен рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ образцов. По результатам рентгенофазового анализа, представленного на рисунке 4.10, у контрольных образцов установлены линии дифракционных максимумов нерастворимого ангидрита с d , 10^{-10} м (3,49; 3,86; 3,89; 3,11; 2,85; 2,46; 2,32; 2,26; 2,20; 1,86; 1,21), незначительные по интенсивности линии, соответствующие растворимому ангидриту с d , 10^{-10} м (3,01; 2,80) и двухводному гипсу с d , 10^{-10} м (4,27; 3,79; 3,16; 3,06; 2,87; 2,59; 2,49; 1,68). Линии дифракционных максимумов с d , 10^{-10} м (4,46; 3,99; 2,87; 2,73; 2,45; 1,82) соответствуют образованию в системе низкосульфатной формы гидросульфоалюминатов кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м (4,82; 4,29; 4,25; 4,20; 4,17; 3,75; 2,70) соответствуют анортитоподобным алюмосиликатам ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Кроме того, в системе дополнительно образуются тоберморитоподобные низкоосновные гидросиликаты с d , Å (5,60; 3,07; 2,15; 2,07; 2,00; 1,67; 1,50), аргонит, с d , 10^{-10} м (3,27; 3,39; 3,02; 2,86; 2,69), портландит с d , 10^{-10} м (4,93; 2,63; 1,93; 1,79).

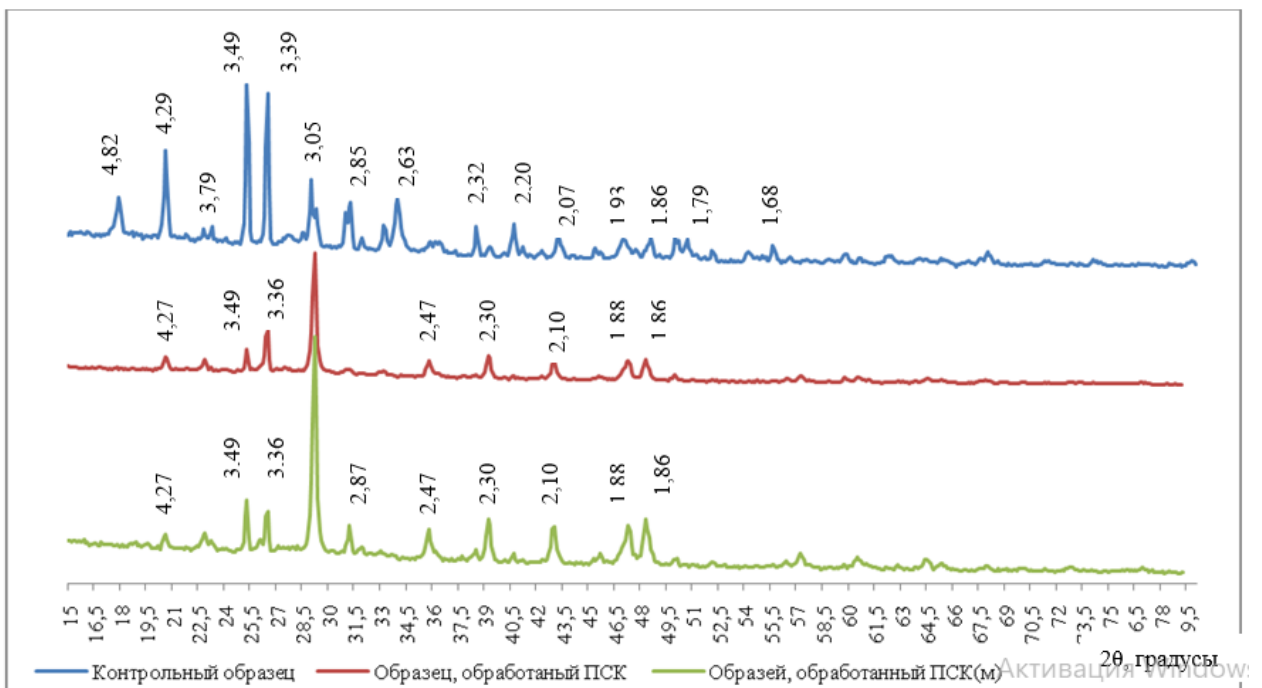


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы образцов, обработанных ПСК и ПСК^М

Рентгенограммы образцов, обработанных полимерсиликатной жидкостью без подкисления вытяжкой фторангидрита (ПСК) и с подкислением (ПСК^М) практически не различаются. По данным рентгенофазового анализа в составе композиции идентифицируются гидросиликаты кальция в виде окенита ($3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с d , 10^{-10} м (4,27; 3,56; 3,22; 3,07; 3,05; 2,68), некоита ($\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с d , 10^{-10} м (3,36; 2,82; 2,47). Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} м (4,38; 2,68; 1,88) соответствуют натриево-кальциевым силикатам. При этом дифракционные максимумы ангидрита незначительны с d , 10^{-10} м (3,49; 3,01; 2,85; 2,67; 1,64; 1,59), дифракционные максимумы портландита отсутствуют. Электронно-микроскопический анализ образцов до стадии поверхностной обработки (рисунок 4.11, а) представлен иглообразными кристаллами двуводного гипса, мелкокристаллической структурой, состоящей из низкоосновных гидросиликатов и крупных частиц наполнителя, в виде нерастворимого ангидрита и частиц кирпичной пыли [102,178, 179].

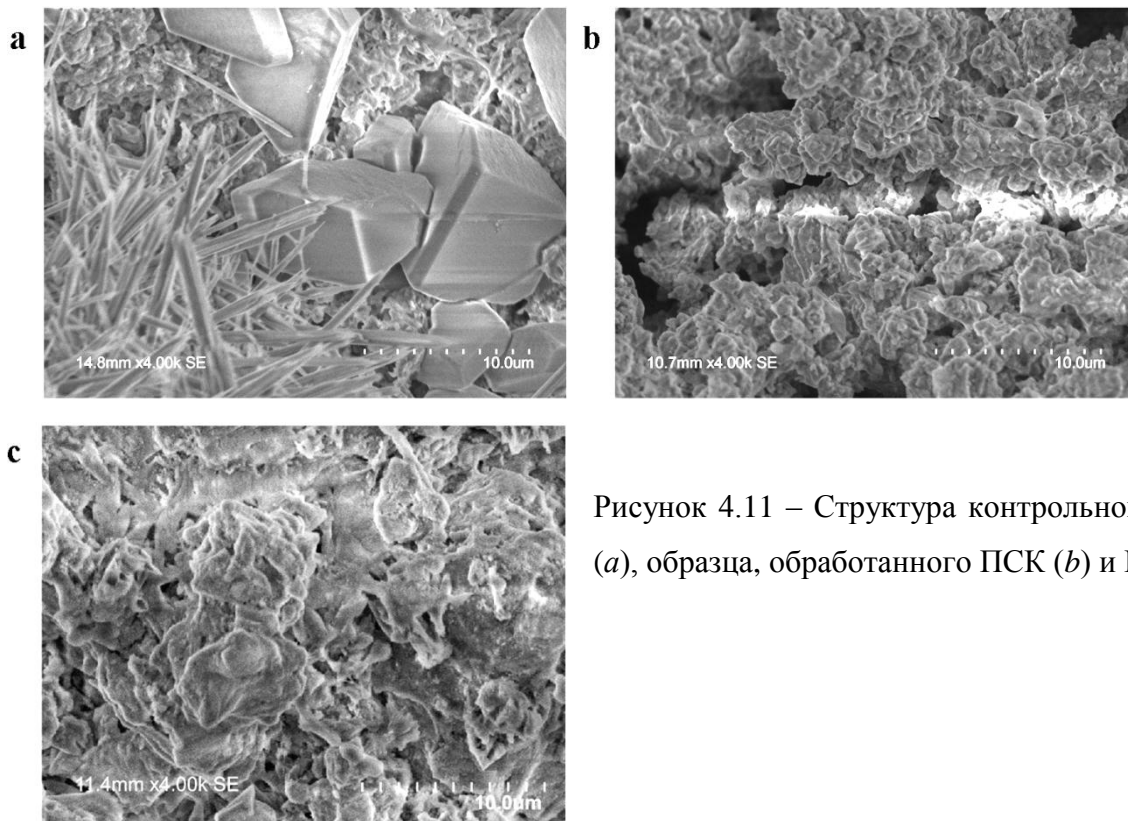


Рисунок 4.11 – Структура контрольного образца (а), образца, обработанного ПСК (b) и ПСК^М (с)

Структура образца представляет собой систему агрегированных комплексов в виде гидросиликатов на поверхности структурообразующих компонентов. Однако пористость достаточно высока.

Обработка модифицированной композицией ПСК^М приводит к уплотнению образующихся на поверхности комплексов, уплотнению ее структуры и уменьшению пористости. Причем подкисление системы кремнийорганическая жидкость – жидкое стекло водной вытяжкой из кислого ПСК^М интенсифицирует процесс гидролиза жидкого стекла и образование гидрогеля, в результате пленка получается более монолитной.

Кроме того, образуется когезионная связь между ионами SO_4 раствора и гипсосодержащего изделия. По представленным материалам получен патент на изобретение (Патент № 2524713 РФ).

Выводы по главе 4

1. Научно обоснованы выбор и подготовка заполнителей и наполнителей, функциональных добавок для изготовления сухих строительных смесей путем создания минимальной межзерновой пустотности, улучшения контактного взаимодействия между частицами вяжущего и поверхностью наполнителя и обеспечения адгезии к основанию. При изготовлении сухих строительных смесей для сохранения нормативной величины прочности сцепления раствора с основанием 0,1 МПа в состав смеси допустимо введение песка до соотношения вяжущее: песок 1:2 по массе. Для изготовления отделочного слоя рекомендуются составы без заполнителя или при соотношении вяжущее: заполнитель 1:0,5. Для получения стеновых материалов выбор заполнителя обоснован адсорбционной теорией адгезии вяжущего к капиллярно-пористой поверхности заполнителя. Выдержка древесины и керамзитового гравия в растворе активатора приводит к насыщению гидрофильно развитой поверхности ионами натрия, а сульфат-ионы, вовлекаемые в межклеточное пространство древесины, по-видимому, участвуют в образовании двойного электрического слоя на границе раздела фаз как противоионы и могут в дальнейшем служить стимуляторами коллоидизационных процессов в капиллярах древесины, вызывая упрочняющий эффект в адгезионных слоях, что способствует повышению прочности образцов на сжатие и изгиб на 30–40 %.

2. Научно обоснован выбор функциональных добавок, которые обеспечивают требуемые характеристики сухих строительных смесей. Основными критериями для выбора структурирующих добавок являются: цена – качество, прочность сцепления с основанием, реологические свойства смеси и добавки, обеспечивающие водоудерживающую способность. Установлено влияние функциональных добавок в виде водоудерживающих добавок и реологических добавок на свойства растворных смесей и затвердевших растворов. Введение добавки в количестве до 0,15 % обеспечивает повышение водоудерживающей способности растворной смеси до 0,98 %, а введение реологических добавок С₃ и

добавки в количестве 0,01 %, обеспечивает максимальный расплыв смеси при сохранении прочности затвердевших растворов.

3. Разработаны базовые составы на ФТАВ и технологические приемы производства сухих строительных смесей отделочных и для устройства полов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Разработаны составы фторангидритовых смесей для получения теплоизоляционных материалов со средней плотностью 480–500 кг/м³, с прочностью при сжатии 1,1–2,5 МПа, конструкционно-теплоизоляционных материалов со средней плотностью 510 – 1300 кг/м³, с прочностью при сжатии 2,9–4,3 МПа, конструкционных материалов со средней плотностью 1600–1900 кг/м³, с прочностью при сжатии 15–25 МПа, установлены режимы технологических процессов производства стеновых и отделочных материалов на основе модифицированных фторангидридовых вяжущих, технологический процесс производства которых может быть организован на действующих предприятиях по производству мелкоштучных изделий методами вибропрессования или пластического формования и на вновь созданных предприятиях.

4. Разработана модифицированная полимерсиликатная композиция, включающая, масс. %: жидкое стекло – 6,70–6,75; водный раствор метилсиликоната натрия – 5,45–5,50; кислый фторангидрит – 1,00–1,50; воду – 86,35–86,80, при обработке которой на поверхности стенового или отделочного материалов с применением фторангидридового вяжущего происходит кольматация и заполнение пор труднорастворимыми в воде натриево-кальциевыми силикатами и низкоосновными гидросиликатами с дополнительным образованием полиалкилсиликоновой пленки, что обеспечивает повышение водостойкости покрытий на 40–50 % и прочности на 30–35 %.

ГЛАВА 5 ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КИСЛОГО ФТОРАНГИДРИТОВОГО СЫРЬЯ

5.1 Обоснование способов активации кислого фторангидритового сырья

Основные предпосылки для проведения исследований кислого ФТС обоснованы необходимостью получения научных данных для комплексного использования вторичного сырья в производстве строительных материалов непосредственно на предприятиях по производству фторидов.

По литературным данным и результатам собственных исследований нейтрализованный в условиях предприятия ФТС, состоящий, преимущественно из нерастворимого и растворимого ангидрита, в водной среде формирует структуры твердения, представленные в основном, двуводным гипсом. Кислый фторангидрит без стадии нейтрализации не рекомендовано применять для изготовления строительных материалов. Однако с участием адсорбированной на зернах ФТС серной кислоты и следов плавиковой кислоты в определенных условиях может синтезироваться дополнительная связка, в данном случае, ФТС может использоваться в качестве «носителя кислоты». При проведении исследований использовался кислый ФТС Сибирского химического комбината с естественной гранулометрией (таблица 5.1), дополнительно измельченный в водной среде. Химический состав ФТС зависит от температуры на выходе из печи, в работе использовано сырье, с температурой на выходе 180⁰С и содержанием остаточной серной кислоты 3,0 % от массы ФТС.

Таблица 5.1 – Химический и гранулометрический состав кислого ФТС

| Температура ФТС на выходе из печи | Химический состав ФТА, масс. % | | | | | Гранулометрический состав, частные остатки на ситах, % | | | | | Истинная плотность, кг/м ³ | Средняя плотность, кг/м ³ |
|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|---|----------|-----------|------------|------------|---|--|
| | CaSO ₄ ^P | CaSO ₄ ^H | CaF ₂ | H ₂ SO ₄ | HF | 2,5–5 | 1,25–2,5 | 0,63–1,25 | 0,315–0,63 | 0,16–0,315 | | |
| 180 | 15 | 81,3 | 0,5 | 3,0 | 0,2 | 14,7 | 11,0 | 4,2 | 34,4 | 35,7 | 2700 | 1500 |

ФТС естественной гранулометрии высушивался при 45 °С в сушильном шкафу. Оценка процесса структурообразования фторангидрита естественной гранулометрии осуществлялась по следующим параметрам: сроки схватывания и степень гидратации смеси, прочность при сжатии. По результатам исследований (таблица 5.2) процесс схватывания смеси из фторангидрита с различным содержанием остаточной кислоты протекает очень медленно. Степень связывания воды через 28 сут составляет всего 0,05–0,7 %, а прочность затвердевшего камня в возрасте 28 сут – 0,5–1,2 МПа и снижается с увеличением содержания серной кислоты в ФТС. Процесс структурообразования, по нашему мнению, осуществляется за счет уплотнения гелеобразных составляющих при испарении воды.

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что ФТС без дополнительной обработки и химической модификации непригоден для производства строительных изделий из-за медленной гидратации, схватывания и низких прочностных характеристик.

Таблица 5.2 – Свойства смеси из кислого ФТС СХК

| Содержание кислоты, % | Сроки схватывания, ч-мин | | Содержание гидратной воды, % | | Прочность, МПа 28 сут |
|-----------------------|--------------------------|-------|------------------------------|--------|--------------------------|
| | Начало | Конец | исходной пробы | 28 сут | |
| 0,15 | 6-30 | 12-25 | 0,93 | 0,98 | 1,2 |
| 3,0 | 7-25 | 14-55 | 4,8 | 5,1 | 1,0 |
| 5,5 | 8-30 | 15-20 | 6,4 | 7,1 | 0,5 |

Вмешательство в основной процесс производства фтористого водорода с целью регулирования свойств ФТС и особенно содержания серной кислоты практически невозможно, поэтому исследованы варианты модифицирования кислого ФТС как вторичного продукта при производстве строительных материалов и изделий непосредственно на предприятии. Предложены следующие направления технологической переработки и производства строительных материалов из кислого ФТС:

- мокрая нейтрализация кислот ФТС растворами щелочных добавок с образованием активаторов твердения вяжущих;
- поризация смесей перемешиванием ФТС с карбонатными породами и

изготовление теплоизоляционных строительных материалов;

– использование в качестве катализатора твердения композиционных вяжущих и стеновых материалов;

– высокотемпературная обработка при производстве керамических и силикатных кирпичей.

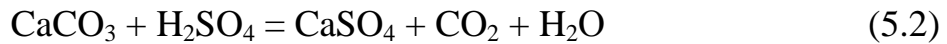
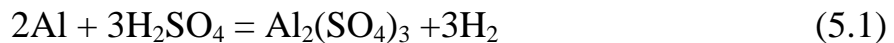
При проведении исследований по мокрой нейтрализации кислого фторангидрита выбирались добавки полифункционального действия, которые при взаимодействии с ФТС нейтрализуют остаточную серную кислоту, образуя нерастворимые и малорастворимые соединения, участвующие в процессе структурообразования. Для модифицирования применялись химические добавки и побочные продукты различных производств. Выбор добавок осуществлялся по степени их участия в структурообразующих процессах. При научном обосновании выбора добавок принята классификация добавок В.В. Ратинова и Т.И. Розенберг, рекомендованная при твердении гипсовых вяжущих [24].

В.Ф. Журавлевым было установлено, что сульфаты магния, никеля, цинка и марганца формируют структуры твердения [32]. На основе кислотно-основного типа взаимодействия возможно формирование структур твердения с участием сульфатов металлов, образующихся в результате взаимодействия оксидов с серной кислотой ФТС. Применительно к рассматриваемой системе на основе ФТС остаточную серную кислоту можно использовать как компонент дополнительно синтезируемой связки и при этом можно решать две важные задачи: нейтрализация остаточной кислоты и ускорение структурообразования, повышение водостойкости композиций путем направленного выбора регулирующих добавок. Отличительная особенность рассматриваемого нами подхода состоит в том, что кислота находится в адсорбированном состоянии на поверхности зерен ФТС, что требует установления оптимальных технологических режимов для осуществления управляемых процессов.

Известно, что в твердеющих системах с солями одной и той же кислоты ускорение структурообразования и возрастание прочности наблюдаются при введении катиона с наименьшим ионным радиусом, т. е. наибольшей

поляризуемостью. Поляризуемость иона $K (0,57) < Na (1,06) < Si (3,8) < Fe (3,6)$. Однако данные закономерности применительно к системам на основе ФТС ранее не устанавливались и представляют интерес при разработке стеновых материалов нового класса.

Поризованные строительные материалы. Физико-химической основой технологических процессов изготовления теплоизоляционных материалов является газовыделение при взаимодействии остаточной серной кислоты с порошками алюминиевой пудры или известняка. Газообразование происходит согласно следующим химическим реакциям:



В первом случае вспучивание массы происходит за счет выделения водорода, во втором – углекислого газа. При данном способе используется кислый фторангидрит, измельченный в водной среде. Результаты исследования поризованных материалов, полученных по данному способу, представлены в главе 5.

Изготовление вяжущих и стеновых материалов с использованием кислого ФТС в качестве катализатора твердения. В основу изготовления положены процессы структурообразования в кислой среде. В данной главе представлены результаты исследований по получению магниального вяжущего, а процессы изготовления стеновых материалов – в главе 6.

Изготовление керамического и силикатного керамического кирпича. В основе производства строительных материалов лежат процессы образования оксида кальция при повышенных температурах и спекание.

5.2 Моделирование процессов структурообразования кислого фторангидритового сырья

ФТС представляет собой вторичный продукт производства фторидов, полученный в результате реакции плавикового шпата с серной кислотой, и технологические процессы производства направлены на получение

максимального количества фтористого водорода, необходимого качества, после этого регулирование свойств ФТС становится невозможным. Для получения ФТС с требуемыми свойствами необходимо менять условия проведения процесса сернокислотного разложения плавикового шпата.

Скорость взаимодействия плавикового шпата с серной кислотой в значительной степени зависит от температуры реакции, концентрации серной кислоты, степени измельчения плавикового шпата, дозировки фтористого кальция и серной кислоты [180]. В работе использована партия ФТС, характеристики которого представлены в таблице 5.2.

Общеизвестным является тот факт, что нейтрализация кислот щелочами происходит очень быстро на границе соприкосновения фаз, причем это явление сопровождается стремительным локальным повышением температуры, которая способствует ускоренному процессу нейтрализации за счет конвективного перемешивания реагентов, если они находятся в газообразном или жидком виде. Следовательно, нейтрализация избыточной серной кислоты во ФТС водными растворами натриевой щелочи или извести является наиболее оптимальными вариантами.

Процесс нейтрализации осуществляется в репульпаторе с пропеллерной мешалкой на протяжении 5–10 мин, удлинение времени нейтрализации связано с образованием малорастворимого слоя из сульфата кальция на зерне карбоната или гидроокиси кальция.

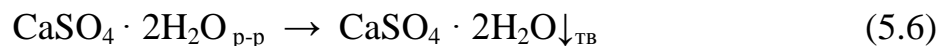
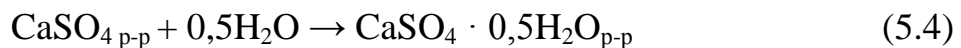
Интенсификация процесса сухой нейтрализации будет заключаться в увеличении скорости перемешивания и измельчения твердых компонентов в измельчителе типа дезинтегратор.

Твердение вяжущего заключается в постепенном превращении пластического теста в камнеподобную массу. Процесс твердения сопровождается рядом химических и физико-химических превращений. В процессе схватывания пластичное, обладающее большой подвижностью тесто начинает уплотняться, что соответствует началу схватывания, затем оно окончательно теряет подвижность, превращаясь в землисто-рыхлое твердое тело, которое не обладает существенной

прочностью, что соответствует концу схватывания. Дальнейшие химические и физико-химические процессы ведут к постепенному нарастанию прочности.

Одним из основных положений, по которому в настоящее время еще нет единого мнения, является вопрос процессов структурообразования фторангидристых вяжущих. Существует два противоположных мнения. Согласно одному из них, которого придерживаются П.А. Ребиндер, В.Б. Ратинов, А.Ф. Полак и многие зарубежные ученые, сначала происходит растворение вяжущего, а затем его гидратация и кристаллизация. Согласно другому мнению, сторонниками которого являются И.П. Выродов, И.М. Стрелков - гидратация вяжущего происходит топохимически.

Многие исследователи считают, что при твердении вяжущих возможны оба процесса, причем более растворимые соединения, к числу которых относятся ангидрит и полуводный гипс, гидратируют в растворе, а малорастворимые (силикаты кальция, т. е. цементы) – топохимически. Этой же точки зрения придерживается и автор. С точки зрения химического взаимодействия процесс гидратации можно описать следующими реакциями:



Установлено, что скорость растворения сульфата кальция подчиняется законам диффузии и описывается уравнением

$$\frac{dm}{dt} = SD \frac{c_1 - c}{\delta} \quad (5.7)$$

где $\frac{dm}{dt}$ – количество вещества, растворяющегося за единицу времени в единице объема;

D – коэффициент диффузии;

S – удельная поверхность растворяющегося тела;

c_1 – концентрация насыщенного раствора;

c – фактическая концентрация в данный момент времени;

δ – толщина диффузионного слоя.

Следовательно, скорость растворения вещества определяется диффузией, возникающей из-за разности концентраций в слое жидкости. Скорость растворения также пропорциональна поверхности растворяющегося тела, коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя. По всей вероятности, эти же суждения можно перенести и на процесс растворения ангидрита.

Сравнивая механизмы твердения и сроки схватывания полугидратных и безводных сульфаткальциевых растворов, можно предположить, что лимитирующей стадией в случае схватывания ангидритовых растворов будет являться скорость образования центров кристаллизации полугидрата сульфата кальция, а процессы твердения в обоих случаях являются идентичными.

С целью прогнозирования свойств кислого ФТС, нейтрализованного в лабораторных условиях эквимольным количеством оксида кальция, проведено исследование процессов структурообразования. Оценку этого воздействия проводили по изменению температуры в системе вяжущее – вода. Гидратация и структурообразование фторангидритовых композиционных вяжущих происходят с выделением тепла, при количественном определении которого в кинетике можно получить дополнительные научные данные для объяснения механизма этого процесса. При проведении исследований инструментальное определение тепловыделения при раннем структурообразовании ангидритовых вяжущих осуществлялось с использованием дифференциального микрокалориметра (ДМК) по разнице температур между сухим порошком (эталон) и ангидритовой композицией с заданным содержанием воды, находящихся в двух теплоизолированных калориметрических ячейках (КЯ), методика проведения исследований представлена во 2 главе диссертации. При проведении исследований использовалось ангидритовое вяжущее нормальной густоты с удельной поверхностью $450 \text{ м}^2/\text{кг}$, при следующем химическом составе вяжущего: $\text{CaO} - 5,0 \%$, $\text{CaF}_2 - 5,9 \%$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 15,0 \%$, $\text{CaSO}_4 (\text{p}) - 42,0 \%$, $\text{CaSO}_4 (\text{н}) - 32,1$. Результаты исследования кинетики тепловыделения при раннем структурообразовании ангидритового вяжущего представлены на рисунке 5.1.

Первый интенсивный максимум тепловыделения обусловлен уменьшением поверхностной энергии твердой фазы и выделением теплоты смачивания. Движущая сила взаимодействия вяжущего с водой предопределяется величиной суммарного теплового эффекта двух составляющих: теплового эффекта гидратации $Q_{\text{г}}$ и теплового эффекта разрушения и диспергирования кристаллической решётки $Q_{\text{д}}$ частиц вяжущего:

$$\Delta Q = Q_{\text{г}} + (-Q_{\text{д}}) \quad (5.8)$$

Теплота гидратации является положительной, т. к. образование связи между двумя ионами всегда сопровождается уменьшением энтальпии. Процесс разрушения кристаллической решётки, сопровождающийся разрывом связей в кристалле, происходит всегда с поглощением тепла, и величина $Q_{\text{д}}$ будет всегда отрицательной [110,111].

Кроме того, интенсивность реакций взаимодействия вяжущего с водой определяется величиной суммарного теплового эффекта гидратации и теплового эффекта диспергирования кристаллической решетки минералов. При смачивании вяжущего водой выделяемая теплота смачивания, которая тратится на повышение температуры системы и при последующем диспергировании резко снижается в результате поглощения этого тепла ($Q_{\text{д}} > Q_{\text{г}}$). Таким образом, о процессе и механизме взаимодействия ангидритового вяжущего с водой можно судить по изменению разности температур сухого и влажного материалов во времени. После контакта вяжущего без добавок с водой температура смачивания составляет $1,7^{\circ}\text{C}$, небольшие всплески диспергирования и кристаллизации связаны, по-видимому, с присутствием растворимой формы сульфата кальция. При этом происходит цикличное повторение процессов растворения и

кристаллизации накопившихся продуктов через 1 сут в течение 3 сут.

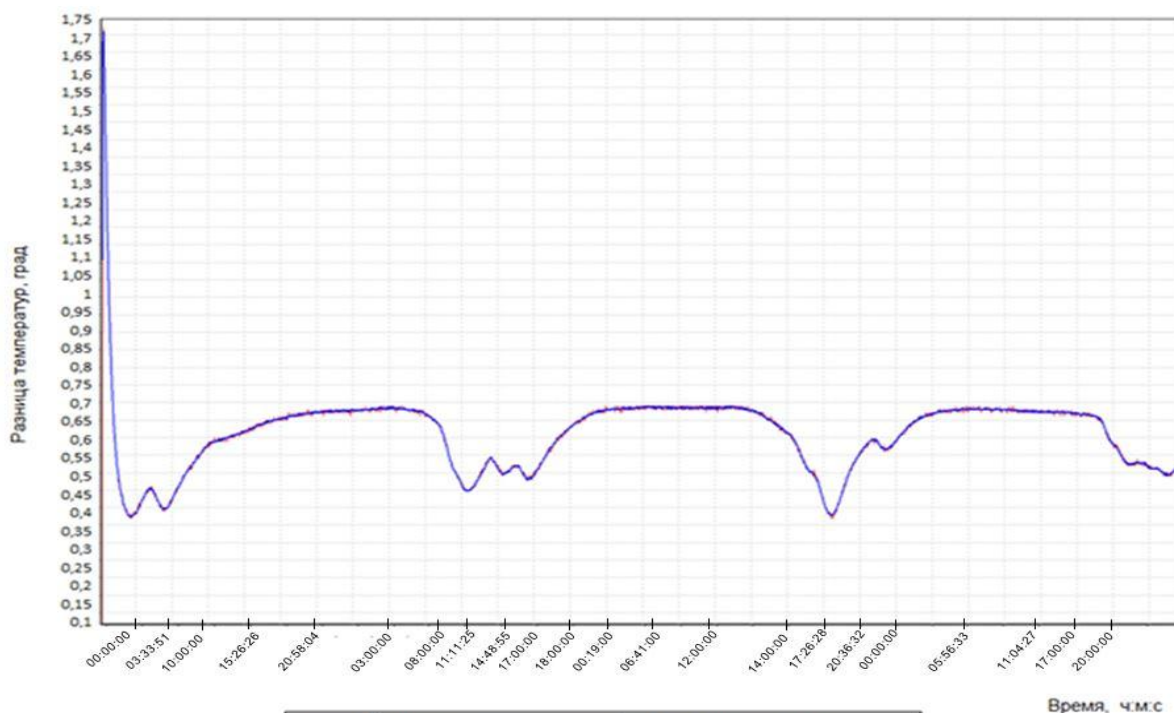


Рисунок 5.1. Кинетика тепловыделения композиции:
фторангидритовое вяжущее – вода в течение 3 сут

Для прогнозирования процесса структурообразования ангидритового вяжущего применялась программа Wolfram Mathematica. Для реализации программы по прогнозированию процессов структурообразования ангидритовых вяжущих из вторичного сырья использованы исходные величины (таблица 5.3 – 5.4).

Скриншоты расчетов по программе Wolfram Mathematica представлены в Приложении Н и на рисунках 5.2 - 5.5.

По результатам математического планирования установлено что процесс нейтрализации остаточной серной кислоты зависит от содержания остаточной кислоты в сырье, количества нейтрализующего компонента (извести). При содержании остаточной кислоты в кислом ФТС полная нейтрализация происходит длительное время. При этом процесс гидратации растворимого ангидрита происходит очень медленно. Так как процесс гидратации в возрасте 10 ч не завершен, по экспериментальным данным, процесс гидратации заканчивается в возрасте 28 сут.

Таблица 5.3 – Состав вяжущего и исходные параметры для математического моделирования

| Компонент | Кол. масс. % | Плотность, г/см ³ | Диаметр (<i>d</i>), мкм | Моляр. массы в-в, г/моль |
|--|--------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| H ₂ O | 47 | 1,00 | - | 18,053 |
| H ₂ SO ₄ | 3 | 1,84 | - | 98,0785 |
| CaO | 10 | 3,34 | 5 | 56,0774 |
| CaSO ₄ (растворимый ангидрит) | 40 | 2,96 | 5 | 136,1406 |
| CaSO ₄ (нерастворимый ангидрит в обычных условиях не гидратируется и не твердеет) | 60 | | 5 | 136,1406 |
| CaSO ₄ (2H ₂ O) | – | 2,32 | 6 | 172,1712 |
| CaSO ₄ (0,5 H ₂ O) | – | 2,65 | 5 | 145,1482 |

Концентрация полуводного гипса как промежуточного компонента увеличивается в течение часа, далее происходит его гидратация с образованием двугидрата сульфата кальция. Концентрация воды изменяется незначительно, что свидетельствует о медленном процессе гидратации.

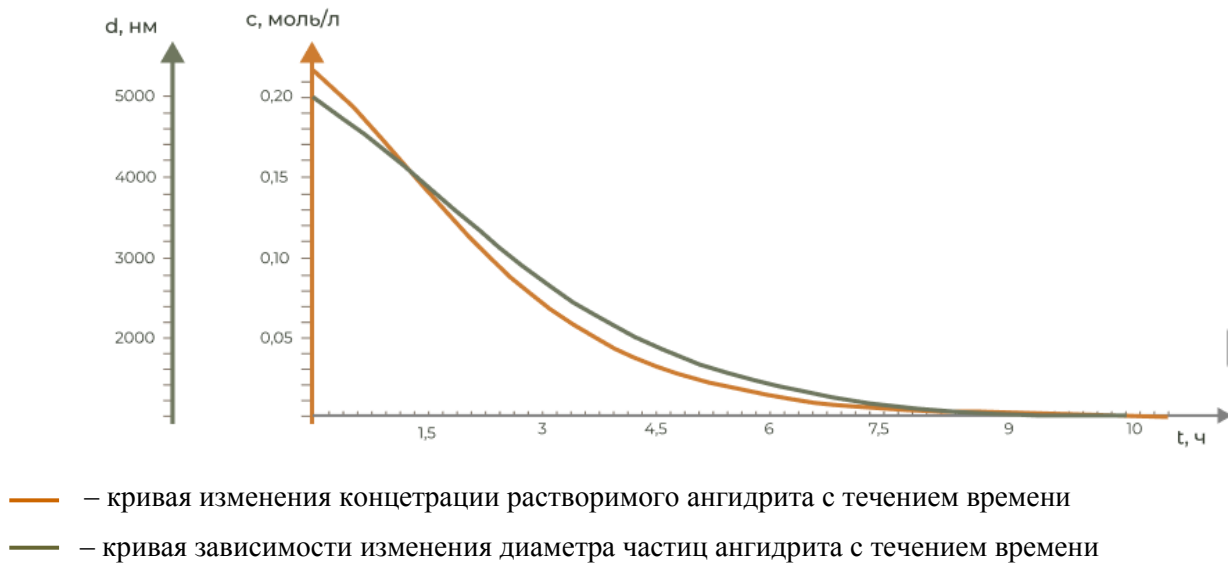


Рисунок 5.2 – Зависимости изменения концентрации растворимого ангидрита с течением времени

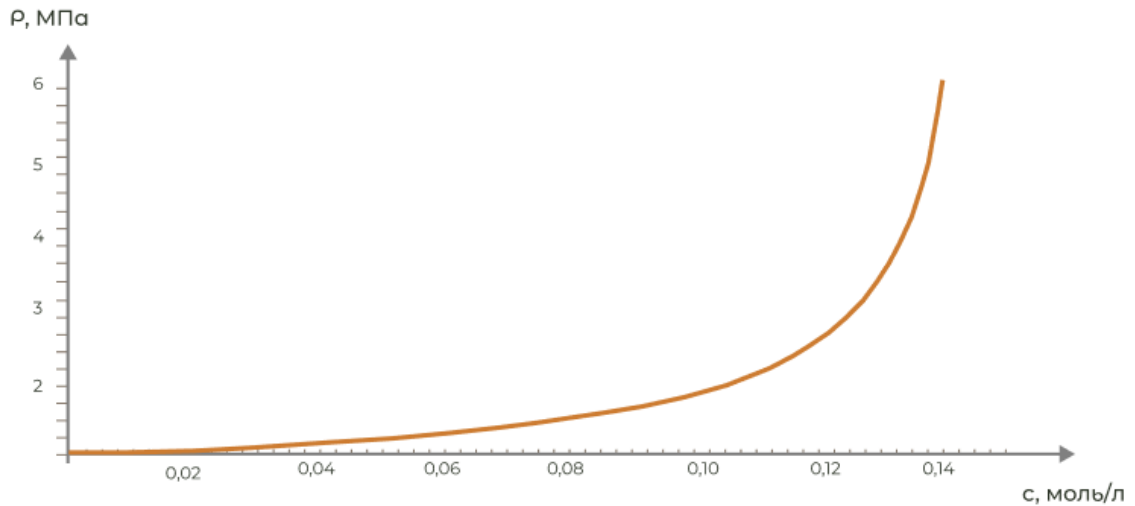


Рисунок 5.3 – Зависимость прочности образцов от концентрации растворимого ангидрита

Анализ механизмов гидратации и твердения ангидритовых вяжущих, по данным кинетики тепловыделения и результатам физико-химических методов исследований, подтверждает, что процессы гидратации и структурообразования, происходящие в системе ангидритовое вяжущее–вода, сопровождаются изменением температуры, которую можно измерять с помощью дифференциальной микрокалориметрии, при этом процессы гидратации и твердения сопровождаются возникновением чередующихся экзо- и эндотермических эффектов в течение всего периода взаимодействия вяжущего с водой, что свидетельствует о цикличности процессов гидратации ангидритового вяжущего.

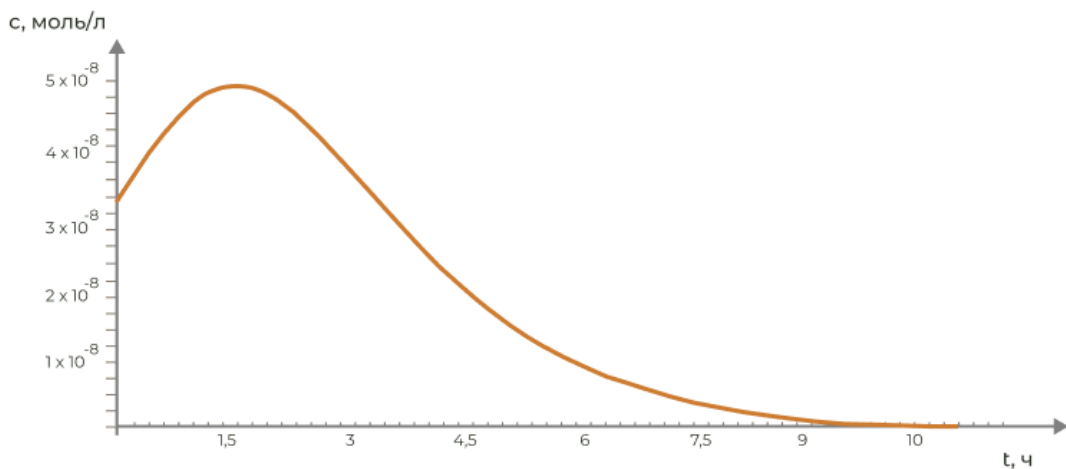
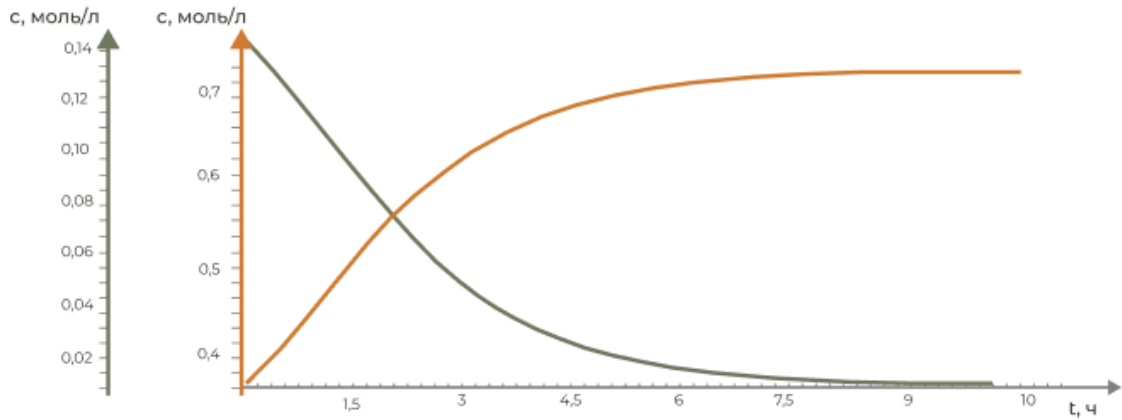


Рисунок 5.4 – Зависимость изменения концентрации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с течением времени



- - Изменение концентрации остаточной серной кислоты с течением времени;
- - Изменения концентрации CaSO₄·2H₂O с течением времени

Рисунок 5.5 – Изменение концентрации полуводного гипса и остаточной серной кислоты

Использование программы Wolfram Mathematica подтверждает результаты дифференциальной микрокалориметрии по длительности начального периода гидратации ангидритового вяжущего из вторичного сырья, составляющего порядка 10 ч. Длительность и интенсивность процессов зависит от вида вторичного сырья, его вещественного состава, количества вводимых добавок активаторов. Использование данных методов исследования процессов структурообразования позволит решить проблему рациональной утилизации ангидритового сырья в строительстве с учетом его вещественного состава, а также прогнозировать процесс структурообразования вяжущего. Результаты исследований опубликованы в статьях [192–193]

5.3 Способы формирования прочной структуры композиционных магниальных вяжущих с использованием каустического магнезита и фторангидритового сырья

По результатам литературного обзора [192–193] и собственных исследований установлено, что в качестве добавок, регулирующих процесс структурообразования магниального вяжущего, используют твердые и жидкие отходы химических производств, том числе и сульфаты магния. Исходя из этого, изучена возможность применения кислого отхода ФТС в качестве затворителя для магниального вяжущего. Исходя из химического состава ФТС высказано

предположение, что при химическом взаимодействии оксида магния, содержащегося в магнезите, с остаточной серной кислотой ФТС образуется сульфат магния, затворитель для магнезиального вяжущего.

При проведении исследований использованы ФТС естественной гранулометрии с содержанием остаточной серной кислоты 3,5 % и каустический магнезит (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Основные характеристики каустического магнезита

| Показатели | Результаты |
|---------------------------------|------------|
| Остаток на сите 0,02, % | 46 |
| Начало схватывания, мин | 74 |
| Конец схватывания, мин | 245 |
| Нормальная плотность, % | 38,3 |
| Предел прочности на изгиб, МПа | 2,09 |
| Предел прочности на сжатие, МПа | 23,7 |
| Предел прочности на разрыв, МПа | 4,7 |
| Содержание MgO, % | 71,7 |

Введение ФТС в состав магнезиального вяжущего (рисунок 5.6) осуществлялось двумя способами:

- в виде водной вытяжки из ФТС;
- совместным измельчением магнезиального вяжущего с добавкой кислого ФТС.

При проведении исследований изготовлены образцы из магнезиального теста с нормальной плотностью 38,3 %. Содержание ФТС варьировалось от 0 % до 21 %. По результатам физико-механических испытаний каустического магнезита (таблица 5.5), вяжущее соответствует марке ПМК-75.

При использовании кислого ФТС до 14 % от массы каустического магнезита происходит повышение прочностных характеристик вяжущего, при этом установлено, что использование вытяжки ФТС в качестве жидкого затворителя предпочтительно, поскольку прочностные характеристики выше, чем при совместном измельчении магнезиального вяжущего с добавкой кислого ФТС. Повышение концентрации серной кислоты приводит к снижению прочности образцов.

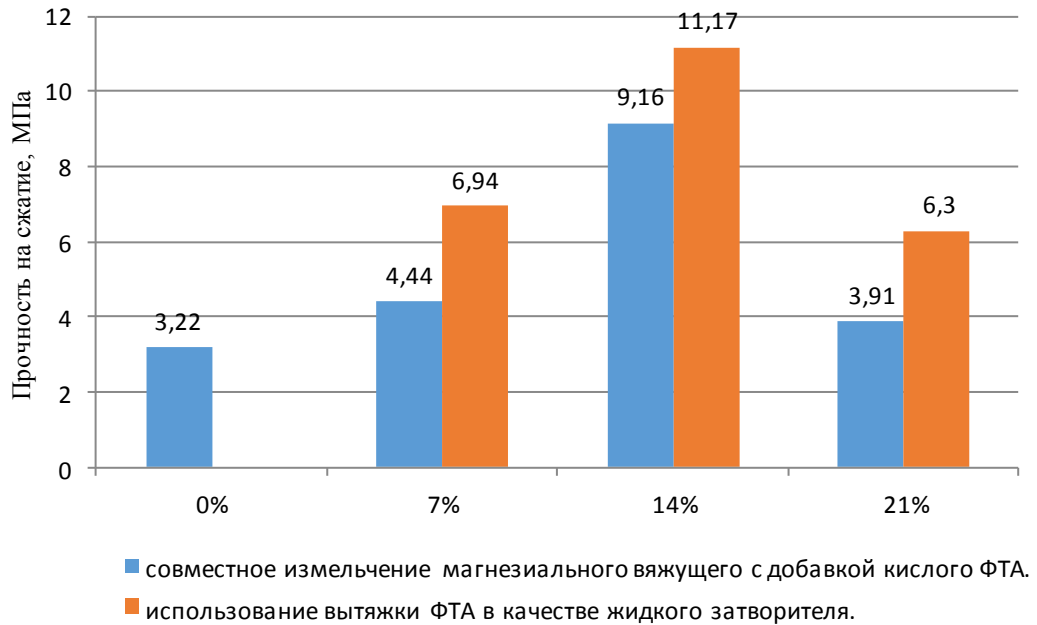


Рисунок 5.5 – Прочностные характеристики магнезиального вяжущего с добавкой ФТС в возрасте 28 сут

При использовании в качестве вяжущего каустического доломита и водной вытяжки ФТС получены неудовлетворительные результаты и в дальнейших исследованиях не рассматриваются.

По результатам проведенных сравнительных испытаний в ранние сроки твердения по прочности образцов на сжатие установлено, что магнезиальное вяжущее с затворителем из вытяжки ФТС уступает образцам с применением стандартного раствора хлорида магния (рисунок 5.7). Однако в возрасте 28 сут прочность на сжатие практически выравнивается.

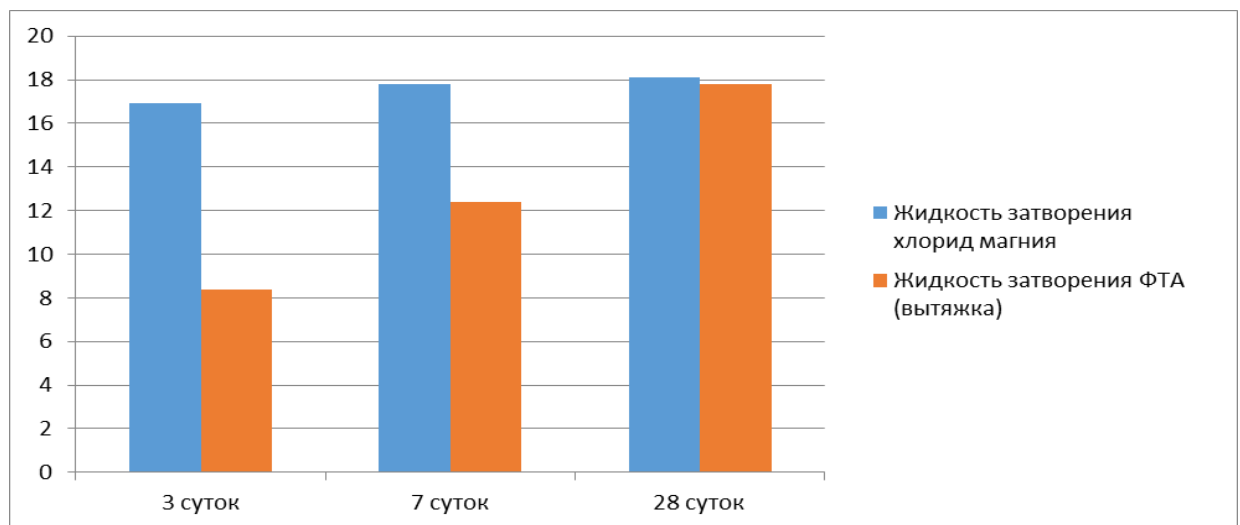


Рисунок 5.7 – Прочностные характеристики магнезиального вяжущего с различными жидкостями затворения

В таблице 5.5 представлены эксплуатационные характеристики магнезиального вяжущего с различными видами затворителя.

Таблица 5.5 – Сравнительные характеристики магнезиального вяжущего с различными видами затворителя

| Состав массы, % | | | $\rho_{\text{ср.}}$, кг/м ³ | λ , Вт/м ⁰ С | Кр, | W, % |
|-----------------------|------|-------------------|---|---------------------------------|------|------|
| Каустический магнезит | Вода | ФТС/хлорид магния | | | | |
| 27,1 | 28,6 | 14,3/- | 1625 | 0,8 | 0,65 | 16,6 |
| 100 | 22,9 | - /5,7 | 1700 | 0,78 | 0,67 | 16 |

Идентификация основных структурообразующих компонентов затвердевшего магнезиального вяжущего с затворителями проведена с использованием метода рентгенофазового анализа (таблицы 5.6 - рисунок 5.8).

Таблица 5.6 Рентгенофазовый анализ системы (без добавок)

| № пика | J, % | Θ | d, Å | Идентифицируемое вещество |
|--------|------|----------|-------|---|
| 1 | 4 | 12°61' | 3,53 | MgCO ₃ |
| 2 | 9 | 13°28' | 3,354 | MgCO ₃ |
| 3 | 98 | 16°34' | 2,737 | MgCO ₃ |
| 4 | 11 | 18°46' | 2,43 | Mg ₃ [Al ₄ O ₁₀]*(OH) ₂ *4H ₂ O |
| 5 | 35 | 26°98' | 1,698 | MgCO ₃ |
| 6 | 5 | 12°61' | 1,404 | MgCO ₃ |
| 7 | 4 | 34°29' | 1,367 | MgCO ₃ |
| 8 | 12 | 34°70' | 1,353 | MgCO ₃ |
| 9 | 13 | 34°74' | 1,352 | MgCO ₃ |
| 10 | 6 | 35°12' | 1,339 | Гидрослюда |

По полученным данным можно сделать вывод, что формирование структуры твердения магнезита вяжущего состоит из магнезита. Результаты рентгенограммы и рентгенофазового анализа магнезиального вяжущего (с добавкой хлорид магния)

Таблица 5.7 Рентгенофазовый анализ системы (с добавкой хлорида магния)

| № пика | J, % | Θ | d, Å | Идентифицируемое вещество |
|--------|------|----------|------|--|
| 1 | 12 | 7°60' | 5,8 | MgCl ₂ *6H ₂ O |
| 2 | 16 | 9°73' | 4,56 | Гидрослюда |
| 3 | 19 | 10°67' | 4,17 | 3MgO*MgCl ₂ *13H ₂ O |
| 4 | 16 | 12°13' | 3,67 | Гидрослюда |
| 5 | 9 | 12°47' | 3,57 | MgCl ₂ *6H ₂ O |

| | | | | |
|----|----|--------|-------|--|
| 6 | 10 | 14°98' | 2,98 | MgCl ₂ *6H ₂ O |
| 7 | 24 | 15°50' | 2,88 | MgCl ₂ *6H ₂ O |
| 8 | 24 | 16°51' | 2,71 | 3MgO*MgCl ₂ *11H ₂ O |
| 9 | 14 | 17°55' | 2,55 | MgCl ₂ *6H ₂ O |
| 10 | 31 | 17°94' | 2,50 | MgCO ₃ |
| 11 | 17 | 18°21' | 2,46 | 3MgO*MgCl ₂ *11H ₂ O |
| 12 | 22 | 18°46' | 2,43 | 5MgO*MgCl ₂ *13H ₂ O |
| 13 | 45 | 26°99' | 1,697 | MgCO ₃ |
| 14 | 9 | 30°81' | 1,503 | MgCO ₃ |
| 15 | 33 | 31°23' | 1,485 | MgO |

Результаты рентгенограммы и рентгенофазового анализа магнезиального вяжущего (с добавкой вытяжки из кислого ФТС) приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 Рентгенофазовый анализ системы (с добавкой кислого ФТС)

| № пика | J, % | Θ | d, Å | Идентифицируемое вещество |
|--------|------|--------|-------|---|
| 1 | 8 | 10°39' | 4,27 | CaSO ₄ *2H ₂ O |
| 2 | 8 | 11°43' | 3,89 | CaSO ₄ |
| 3 | 24 | 12°61' | 3,53 | MgCO ₃ |
| 4 | 30 | 12°75' | 3,49 | CaSO ₄ |
| 5 | 7 | 14°35' | 3,11 | CaSO ₄ |
| 6 | 16 | 15°68' | 2,85 | CaSO ₄ |
| 7 | 100 | 16°30' | 2,744 | MgCO ₃ |
| 8 | 9 | 18°25' | 2,46 | CaSO ₄ |
| 9 | 10 | 18°70' | 2,40 | CaSO ₄ *2H ₂ O |
| 10 | 5 | 19°88' | 2,264 | CaSO ₄ |
| 11 | 12 | 20°37' | 2,213 | CaSO ₄ *2H ₂ O |
| 12 | 9 | 20°48' | 2,20 | CaSO ₄ |
| 13 | 88 | 23°33' | 1,945 | MgCO ₃ |
| 14 | 9 | 24°30' | 1,871 | CaSO ₄ *2H ₂ O |
| 15 | 16 | 26°91' | 1,70 | Mg ₃ [Al ₄ O ₁₀]*(OH) ₂ *4H ₂ O |

По полученным данным в составе каустического магнезита более 5 % MgCO₃, а также примеси гидрослюд. MgO носит рентгеноаморфный характер, поэтому по данному методу не выявлен. Основными структурообразующими компонентами вяжущего с хлоридом магния являются MgCO₃ с d , 10⁻¹⁰м, (1,503; 1,697), MgCl₂.12H₂O), о чем свидетельствуют дифракционные максимумы с d , 10⁻¹⁰м (16,77; 12,25; 14,45; 18,24; 17,45), с добавкой ФТС: MgCO₃ с

d , 10^{-10} м (2,744; 1,945; 3,53) и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с d , 10^{-10} м (5,309; 5,935; 6,91; 7,45; 8,27), которые в дальнейшем, по нашему мнению, преобразуются в тригидроксисульфат магния, являющийся основным структурообразующим компонентом композиционного магнезиального вяжущего. Разработанные магнезиальные вяжущие автор рекомендует для производства стекломгнезитовых листов и сухих строительных смесей. Результаты исследований опубликованы в статье [101].

5.4 Особенности процессов порообразования кислого фторангидритового сырья

В связи с повышением требований к теплозащите зданий и пожарной безопасности актуальным является разработка эффективных теплоизоляционных материалов для ограждающих конструкций [194–202]. С учетом результатов анализа известных способов газообразования, а также содержания остаточной серной кислоты в кислом ФТС были выбраны следующие способы газообразования:

- введение в смесь компонентов, выделяющих газ при взаимодействии с остаточной серной кислотой;
- введение добавок газообразователей в смесь, содержащую нейтрализованное ФТС.

При взаимодействии газообразующих добавок с исходными компонентами ФТС не должны образовываться соединения, отрицательно влияющие на структурообразование и качество стенового материала.

По первому способу в качестве газообразователей использованы измельченные горные породы или отходы промышленности, включающие карбонаты кальция (известняк, мел или карбидный ил) и алюминиевую пудру. Вспучивание фторангидритовой смеси происходит за счет выделяющегося углекислого газа или водорода. Полученные поризованные стеновые материалы имеют среднюю плотность $500\text{--}1100 \text{ кг/м}^3$ при прочности на сжатие $1,1\text{--}2,5 \text{ Мпа}$.

При втором способе газообразования для согласования скорости газообразования и схватывания фторангидритовой смеси, равномерного распределения пор по объему, а также повышения прочности стенового материала в смесь дополнительно вводились следующие ингредиенты: гипсовое вяжущее, микрокремнезем и технический крахмал. Для поризации смеси использовались дисперсные компоненты с $S_{уд}=200-400 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Основными параметрами качества поризованного стенового материала являлись: прочность при сжатии; средняя плотность; теплопроводность.

Стеновой материал с использованием поризованного кислого ФТС является продуктом твердения сырьевой смеси, в состав которой дополнительно входят: гипсовое вяжущее Г-5А II (ГОСТ 125- 2018), карбонатная мука (ГОСТ 140050-93), вода, а также добавки (технический крахмал - ГОСТ Р70129-2022, лимонная кислота - ГОСТ 908-2004). При этом поры образованы посредством выделения углекислого газа при химическом взаимодействии компонентов смеси.

Гипсовое вяжущее использовалось для упрочнения системы, технический крахмал – как загуститель, лимонная кислота – как регулятор сроков схватывания.

Подбор компонентов для получения поризованного стенового материала осуществлялся исходя из обеспечения оптимального соотношения порообразующих веществ (ФТС ÷ карбонатная мука), которые варьировались таким образом, что рН смеси был от 5 до 8. Исследования проводились при максимальном количестве выделяемого углекислого газа. В работе использовалось тесто нормальной густоты (45 %).

Оптимальное соотношение компонентов при изготовлении стенового материала получено экспериментальным путем по критерию достижения высоких прочностных и теплоизоляционных показателей изделия.

На рисунке 5.8 представлена зависимость средней плотности и прочности поризованного материала от содержания карбонатной муки. Содержание ФВК (20 %), гипсового вяжущего (20 %) и лимонной кислоты (2 %) оставалось постоянным, варьировалось содержание карбонатной муки.

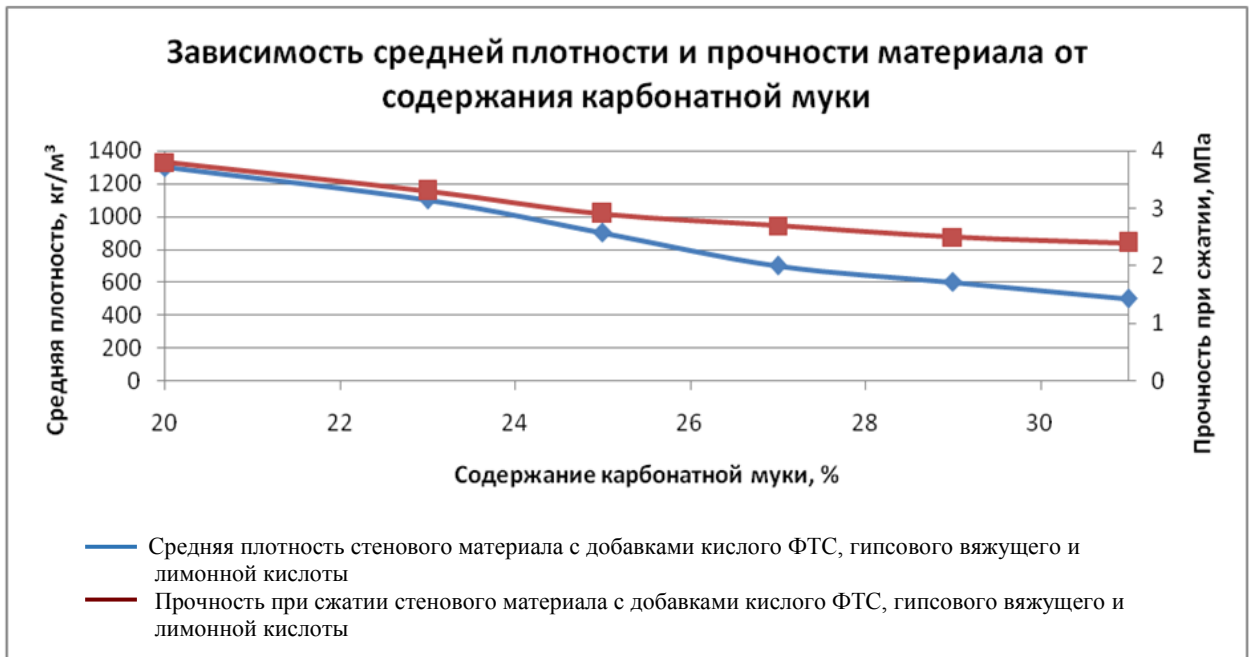


Рисунок 5.8 – Зависимость средней плотности и прочности стенового материала от содержания карбонатной муки

По данным, представленным на рисунке 5.13, прочность теплоизоляционного материала – 2,9–4,0 МПа, средняя плотность – 500–1290 кг/м³. Теплопроводность теплоизоляционного материала оптимального состава – 0,127–0,128 Вт/м·°С.

Использование тонкодисперсной золы ТЭЦ в качестве наполнителя для производства поризованных материалов снижает среднюю плотность образцов (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Состав и характеристики теплоизоляционного материала с применением золы ТЭЦ

| № п/п | Состав материала, % | | | | | Физико-механические характеристики | | |
|-------|---------------------|------------------|------------------|---------------------|----------|------------------------------------|---------------------|---------------------|
| | ФТС | Гипсовое вяжущее | Карбонатная мука | Технический крахмал | Зола ТЭЦ | ρ_m^{14} , кг/м ³ | $R^{14}_{сж}$, МПа | λ , Вт/м·°К |
| 1. | 20 | 20 | 31 | 2 | 27 | 720 | 2,7 | 0,12 |

В технологии производства конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных блоков с использованием кислого ФТС процесс нейтрализации и порообразования происходит практически одновременно. Расход материалов на 1 м³ блоков составляет: ФТС – 205–280 кг; известняковая мука – 20–28 кг; гипсовое вяжущее – 115–250 кг; лимонная кислота – 2,3–5 кг. Результаты исследований опубликованы в [186–188].

При изготовлении поризованных стеновых блоков перемешивание компонентов осуществляется в два этапа. На первом этапе исходные компоненты смешивают в типовом смесителе с водой в течение 1–2 мин, на втором этапе осуществляют совместное перемешивание с гипсовым вяжущим. Готовая смесь заливается бетоноукладчиком в разъемные формы. Твердение осуществляется в камерах при температуре 40–60 °С в течение 24 ч. Из полученного материала можно изготавливать конструкционно-теплоизоляционные и теплоизоляционные стеновые блоки и панели.

5.5 Керамические материалы с добавкой активированного фторангидритового сырья

Возможность производства керамических материалов на основе кислого фторангидрита объясняется наличием в составе вкраплений неразложившегося исходного флюорита кальция, сульфата кальция, который представлен в виде зернистого и мелкокристаллического ангидрита, с адсорбированной на кристаллической решетке остаточной серной кислотой [204–207]. Отдельные участки структуры фторангидрита имеют скрытокристаллическое строение, состоящее из сульфата кальция, который обеспечивает минимальную обжиговую усадку изделий, ускоряет реакции силикатообразования. CaF_2 является хорошим плавнем и в сочетании с CaSO_4 снижает его температуру плавления. По результатам проведенных исследований установлено, что во фторангидрите при нагревании до 200 °С происходят процессы испарения H_2SO_4 и разложения CaF_2 .

Проведенные физико-химические исследования ФТС, представленные в работе, показали наличие эндоэффекта при температурах, соответствующих разложению двухводного гипса и ангидрита, уменьшение линейных размеров и массы образца. Эндотермический эффект при 330 °С вызван кипением азеотропа серной кислоты. Повышение содержания H_2SO_4 во фторангидрите ведет к усилению этого эффекта. На рентгенограммах, полученных при 200 и 250 °С, заметно уменьшение интенсивности линий, соответствующих CaF_2 . По данным кристаллооптического анализа, исходный фторангидрит представлен кристаллами

в агрегатах (1–5 мкм). В ходе термообработки из межкристаллического пространства удаляется H_2SO_4 , агрегаты распадаются, а кристаллы растут. Фторангидрит, прокаленный при температуре 300 °С, представлен кристаллами квадратно-ромбического габитуса. В работе [192] установлено, что при температурах 400–420 °С находящиеся в составе остатки серной кислоты разлагаются на SO_2 , O_2 и H_2O , которые в газообразном состоянии выделяются в атмосферу; с повышением температуры свыше 660 °С происходит разложение части ангидрита на CaO , SO_2 , O_2 [6]. Спекание фторангидрита, сопровождающееся нарушением кристаллической решетки, начинается при температуре выше 740 °С.

В работе использован кислый фторангидрит с содержанием остаточной серной кислоты 5,5 %, который без дополнительной обработки и химической модификации непригоден для производства строительных изделий из-за медленной гидратации, схватывания и низких прочностных характеристик. Температура образования вторичного сырья 160 °С. Для снижения средней плотности керамических изделий в качестве отошающей добавки применялась зола Северской ТЭЦ фракций 0,16–0,315 мм. В качестве расплавообразующей добавки использованы натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078–81) и алюминиевая пудра (ГОСТ 5494–95) для возможного образования муллитоподобных структур, обоснованность которых представлена в работе [194]. В качестве основного сырьевого компонента использована глина, химический состав которой представлен следующими оксидами, %: SiO_2 – 66,44; Al_2O_3 – 12,75; Fe_2O_3 – 4,36; CaO – 6,25; MgO – 1,4; п.п.п. – 6,92 и активированный кислый ФТС.

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Выбор способа подготовки шихты обоснован степенью формуемости керамической массы. Так, штучные изделия получали полусухим и шликерным способами, а зернистые – пластическим. В лабораторных условиях глину подсушивали до постоянной массы, измельчали в щековой дробилке с последующим помолом в шаровой мельнице совместно с кислым ФТС в расчетных соотношениях. В работе использована двухфракционная шихта фракций: 1,25 и 0,63 мм. Обжиг

высушенных образцов осуществлялся в лабораторной муфельной печи при соответствующих температурах. Общая продолжительность обжига составила 20–24 ч, в том числе подъем температуры до максимальной – 12 ч, выдержка при максимальной температуре – 2–4 ч. Подбор оптимальной температуры обжига осуществлялся опытным путем по показателям прочности образцов при сжатии и средней плотности. Обжиг полученных изделий происходил в диапазоне температур, соответствующих производству керамических материалов, и составил 900–1000 °С.

Керамзитовый гравий изготавливают по пластичному и сухому способам. Для производства зернистых теплоизоляционных материалов с использованием кислого ФТС в наибольшей степени подходит пластический способ, при котором допускается применение глин более распространенных разновидностей и имеется возможность вводить в глину различные добавки. Сущность процесса производства керамзитового гравия заключается в ускоренном нагревании глинистых пород до пиропластического состояния (до размягчения) с одновременным образованием и выделением в обжигаемом материале газообразных продуктов, вспучивающих гранулы. При нагреве глинистых пород происходят следующие процессы: удаление свободной и физически связанной воды (100–150 °С), химически связанной воды (300–800 °С); диссоциация карбонатов с выделением свободной CO_2 (600–950 °С); диссоциация сульфатов и сульфидов с выделением SO_2 (550–1000 °С); выгорание углерода (900–1000 °С); восстановление оксидов железа с высвобождением газообразных продуктов (выше 1000 °С); разложение глинистых минералов (700–900 °С); разложение минералов магматических пород с выделением конституционной воды (400–800 °С); одновременно происходит размягчение материала и появление жидкой фазы (эвтектических расплавов). ФТС как компонент шихты обеспечивает минимальную обжиговую усадку изделий, ускоряет реакции силикатообразования, при этом фторид кальция, являясь хорошим плавнем, в сочетании с ангидритом снижает его температуру плавления.

При производстве зернистых теплоизоляционных материалов с использованием кислого ФТС можно обоснованно остановить выбор на пластическом способе, позволяющем применение глин более распространенных разновидностей и вводить в глину различные добавки. При данном способе, как отмечено ранее, образуется удобоформуемая масса. Результаты обжига зернистых материалов представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Физико-механические характеристики обжиговых зернистых материалов

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

Из результатов экспериментальных следует, что полученные обжиговые зернистые материалы имеют среднюю плотность 1150–1200 кг/м³, прочность на сжатие 14–17 МПа и по основным физико-механическим характеристикам не уступают керамзиту. Рентгенофазовый анализ обожженного образца (рисунок 5.9) с добавками показал наличие кристаллических фаз нерастворимого ангидрита CaSO_4 II с d , 10^{-10} (3,50; 2,85), фторида кальция CaF_2 с d , 10^{-10} (1,94; 1,65), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ с d , 10^{-10} (2,63; 1,87). Дифракционные максимумы с d , 10^{-10} (2,85; 2,18; 1,85; 1,73) соответствуют анортиту $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Образование геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ отмечено дифракционными максимумами с d , 10^{-10} (3,06; 2,85; 2,47; 2,33; 1,94; 1,87; 1,51).

Структура зернистого керамического материала пористая, с включениями нерастворимого ангидрита.

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

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

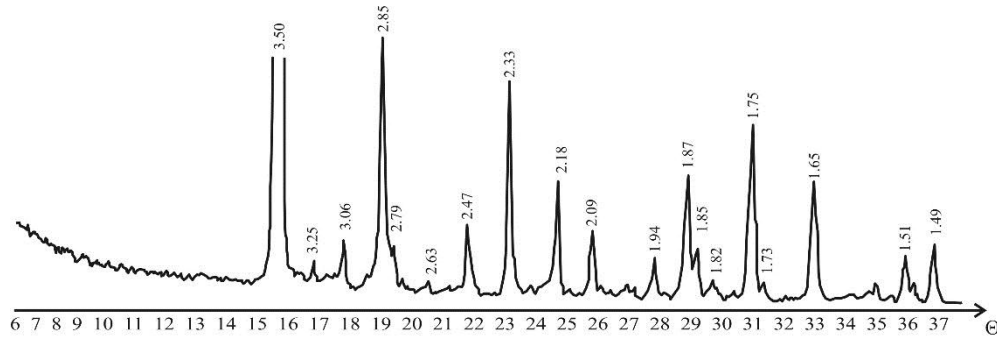


Рисунок 5.9 - Рентгенограмма керамического обжигового материала

Пористая структура керамического зернистого материала представлена на рисунке 5.10.

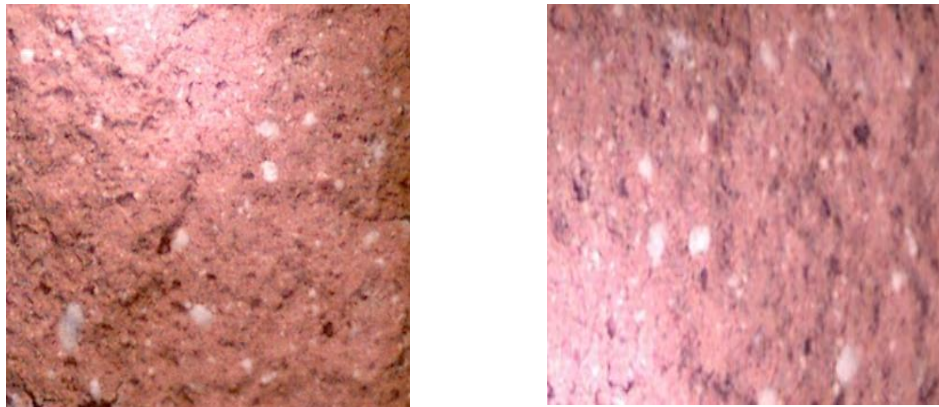


Рисунок 5.10 - Структура керамического зернистого материала

Выбор способа производства керамического зернистого материала зависит от карьерной влажности и плотности сырья, чувствительности его к сушке, а также от предполагаемого ассортимента продукции. Шликерный способ обладает серьезными достоинствами: он является наиболее универсальным и позволяет использовать глины с более широким диапазоном свойств.

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

Подбор состава стеновой керамики осуществлялся применительно к полусухому способу формования. При этом соотношение глины и фторангидрита

подбиралось экспериментально. Температура обжига принято 950 °С, давление формования образцов – 25 МПа. Составы и физико-механические характеристики керамических штучных материалов с добавкой активированного ФТС, полученные способами полусухого прессования, представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Физико-механические характеристики обжиговых керамических материалов

| № состава | Содержание компонентов, % | | | | $\rho_{m,3}$ кг/м ³ | $R_{сж}$, МПа |
|-----------|---------------------------|-------------------|----------|------|-----------------------------------|----------------|
| | Глина | ФТС, фракция, мм | Зола ТЭЦ | Вода | | |
| 1 | 46,2 | 18,5(1,25) | 27,7 | 7,6 | 1830 | 12,6 |
| 2 | 46,2 | 18,5(0,63) | 27,7 | 7,6 | 1800 | 11,8 |
| 3 | 46,2 | 18,5 (менее 0,16) | 27,7 | 7,6 | 1750 | 12,0 |
| 4 | – | 92 | – | 8 | 1950 | 1,2 |

По результатам проведенных исследований разработана технологическая схема производства керамического кирпича методом полусухого прессования включающая следующие технологические переделы: переработку и хранение глинистого сырья и добавок; приготовление пресс-порошка; хранение пресс-порошка; полусухое прессование пресс-порошка под давлением 20–25 МПа; сушку и обжиг кирпича-сырца; приемку; упаковку; складирование.

Результаты испытаний свидетельствуют, что полученные обжиговые зернистые материалы обладают высокими прочностными и теплоизоляционными свойствами, имеют среднюю плотность 1150–1200 кг/м³, прочность на сжатие – 14–17 МПа, что по основным физико-механическим характеристикам не уступает керамзиту. По результатам испытаний образцов установлено, что полусухим способом прессования с использованием фторангидрита в количестве 18,5 % можно получать стеновую керамику со средней плотностью 1800–1830 кг/м³ и прочностью 11,8–12,6 МПа, что позволяет производить керамические материалы с требуемыми свойствами и утилизировать ФТС.

5.6 Особенности твердения материалов автоклавного твердения с добавкой активированного фторангидритового сырья

Силикатный кирпич представляет собой конгломерат на основе известково-кремнеземистого камня, синтезируемого в процессе автоклавной термообработки.

Основными компонентами сырьевой смеси, из которых формируются изделия, служат известковый и кремнеземистый компоненты [200 - 214]. Они являются источником CaO и SiO₂, активно вступающими в химическое взаимодействие при термовлажностной обработке образца. Основную роль в процессе синтеза силикатного кирпича, в последующем и формирование физико-химических и физико-механических свойств играют технологические особенности его производства, которые включают следующие аспекты: способы подготовки сырьевых компонентов и известково-кремнеземистого вяжущего, шихты на их основе; изготовление образцов, режимы термовлажностной обработки (температура, время изотермической выдержки, давление) с использованием автоклава. Результаты проведенных исследований показали, что при температуре 700 °С начинается процесс спекания ФТС, сопровождающийся нарушением кристаллической решетки, оплавлением кристаллов. При температуре более 800–1000 °С происходит процесс разложения и образования оксида кальция. По результатам титрования в соответствии с ГОСТ 9179–2018 в массе обожженного ФТС содержится 70 % CaO, что позволяет отнести его к извести III сорта по величине активности. Данная температура была принята оптимальной для обжига ФТС при проведении исследований известково-кремнеземистого вяжущего и силикатного кирпича.

При проведении исследований в качестве кремнеземистого компонента использовался кварцевый песок (ГОСТ 8736–93), химический состав которого представлен в таблице 5.12. Содержание сернистых и серноокислых примесей в пересчете на SO₃ – не более 2 %; щелочей (в пересчете на Na₂O) – не более 0,9 %; пылевидных, илистых и глинистых частиц – не более 0,5 %; слюды – не более 0,5 %; зерен размером более 2 мм – не более 5 %.

Таблица 5.12 – Химический состав кварцевого песка

| Компонент | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | п.п.п. |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|--------|
| Кварцевый песок | 91 | 2,5 | 1,5 | 0,5 | 4,5 |

На первом этапе исследований силикатного кирпича разработан оптимальный состав сырьевой смеси путем варьирования количества

известкового компонента (воздушная известь и ФТС), его вида и химического состава. Подготовка вяжущего вещества осуществлялась по нескольким технологическим этапам, включающим обжиг кислого ФТС, термообработка которого производилась в муфельной печи, при температуре 900 °С. При этом скорость подъема температуры составила 4,5 °С/мин. Время изотермической выдержки – 2 ч. Охлаждение материала осуществлялось постепенно в выключенной печи. Затем в течение 4 ч производился совместный помол сырьевых компонентов, представленных воздушной известью, активированным ФТС и кварцевым песком в шаровой вращающейся мельнице ШЛМ-5. Процентное соотношение сырьевых материалов с целью получения известково-кремнеземистого вяжущего варьировалось согласно данным, представленным в таблице 5.10. Тонкость помола полученного вяжущего соответствовала удельной поверхности 250–300 м²/кг.

Следующие технологические этапы производства силикатного кирпича включали приготовление шихты, представленной в виде смеси известково-кремнеземистого вяжущего и кварцевого песка (фракция 1,25–0,14), с последующим увлажнением заданным количеством воды и вылеживание массы в течение 9 ч до полного гашения извести. Изготовление образцов со стандартными размерами осуществлялось прессованием подготовленной сырьевой шихты при давлении 25 МПа.

Полученные после формования образцы устанавливались в автоклав и подвергались автоклавированию по оптимизированному режиму.

Тепловая обработка в процессе автоклавирования осуществлялась при 175–190 °С. При автоклавной обработке кварцевый песок вступает в химическое взаимодействие с известью, в результате образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, которые обеспечивают интенсивный набор прочности образцов.

Для высококачественной автоклавной обработки сырца были подобраны оптимальные технологические режимы изменения давления, которые представлены в виде графика на рисунке 5.11.

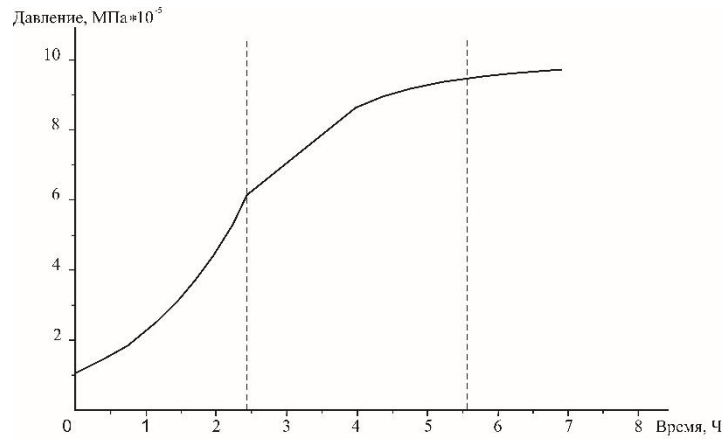


Рис.1 Режимы автоклавирования

Рисунок 5. 11 - Технологический режим автоклавирования

При проведении исследований в автоклаве осуществлялось постепенное изменение параметров давления и температуры в рабочий режим. Так, подъем давления за 2,5 ч составил от 0 до $6 \cdot 10^{-5}$ МПа. В последующие 3 ч давление равномерно поднималось до $10 \cdot 10^{-5}$ МПа, при достижении которого в течение последующих 3,5 ч происходили изобарные процессы. Температура в процессе автоклавирования составляла 175–190 °С. По окончании изобарных процессов осуществлялся постепенный сброс давления в течение двух часов.

После технологического процесса автоклавирования полученные образцы силикатного кирпича извлекались из автоклава, и дальнейший процесс набора прочности осуществлялся в естественных условиях.

Прочность силикатного кирпича в процессе автоклавирования формировалась в результате следующих основных процессов: структурообразования, обусловленного синтезом гидросиликата кальция, и деструкции, обусловленной внутренними напряжениями. При этом в результате автоклавной обработки кварцевый песок в составе отформованного образца, приобретает высокую активность, вступает в химическое взаимодействие с известью и образует низкоосновные гидросиликаты кальция, которые обеспечивают интенсивный набор прочности образцов [207]. Применение высокой температуры и давления при запаривании в автоклаве позволяет реализовать процесс твердения извести и обеспечить в результате максимальные

физико-механические свойства образцов силикатного кирпича. (таблицы 5.13 - 5.16).

Таблица 5.13 - Ингредиентный состав сырьевой смеси для производства силикатного кирпича

| № п/п | Вяжущее, % | | | Кварцевый песок, % | Вода, % |
|-------|------------|-------|-----------------|--------------------|---------|
| | Известь | ФТС | Кварцевый песок | | |
| 1 | 20 | – | 20 | 60 | 10 |
| 2 | 15 | 5 | 20 | 60 | 10 |
| 3 | 10 | 10 | 20 | 60 | 10 |
| 4 | 5 | 15 | 20 | 60 | 10 |
| 5 | 25 | – | 25 | 50 | 10 |
| 6 | 18,75 | 6,25 | 25 | 50 | 10 |
| 7 | 12,5 | 12,5 | 25 | 50 | 10 |
| 8 | 6,25 | 18,75 | 25 | 50 | 10 |

Таблица 5.14 - Основные эксплуатационные характеристики силикатного кирпича

| № п/п | Основные эксплуатационные характеристики силикатного кирпича (ГОСТ 379–2015) | | |
|-------|--|--------------------------|-------------------|
| | Средняя плотность, кг/м ³ | Прочность на сжатие, МПа | Водопоглощение, % |
| 1 | 1750 | 7,5 | 17,0 |
| 2 | 1770 | 7,8 | 17,0 |
| 3 | 1780 | 8,0 | 16,9 |
| 4 | 1785 | 8,3 | 16,7 |
| 5 | 1790 | 8,5 | 12,5 |
| 6 | 1850 | 9,0 | 13,8 |
| 7 | 1870 | 12,5 | 14,5 |
| 8 | 1900 | 10,5 | 12,0 |

В результате исследования по представленной технологии были получены образцы силикатного кирпича со следующими физико-механическими характеристиками: класс по средней плотности – 1,8–2,0, прочность при сжатии – 7,5–12,5 МПа, водопоглощение – 12–17 %, марка по морозостойкости составляет F25–F35. Полученные образцы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к силикатному кирпичу по прочности, и соответствуют минимальным маркам M100, M125.

Таким образом, установлена возможность утилизации кислого ФТС при синтезе известково-кремнеземистого вяжущего вещества, используемого для получения силикатного кирпича при автоклавной обработке.

5.7 Технологические особенности производства полимерминеральных стеновых материалов

Исследованиям полиминеральных стеновых материалов, совмещающих действие полимеров, гипсовых вяжущих и заполнителей уделяется большое внимание в связи с повышенными характеристиками по водостойкости, прочности и возможности использования для малоэтажного строительства [214 - 221]. Для устройства многослойных стен разработан материал на основе композиционного полимерминерального вяжущего и древесного заполнителя, отходов деревообработки. Композиционное полимерминеральное вяжущее состоит из гипсовых или ангидритовых вяжущих и карбаминоформальдегидной смолы [202]. Необходимость введения в композиционное вяжущее карбаминоформальдегидной 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. При выборе минеральной составляющей предпочтение отдано гипсовым и ангидритовым вяжущим, взаимодействующим со свободной водой карбаминоформальдегидной смолы при структурообразовании полимерминеральной матрицы, что способствует уменьшению ее усадки. При этом формируется гипсовый каркас, обеспечивающий требуемую прочность, тепло- и звукоизолирующие свойства стеновых материалов. В связи с отсутствием во многих регионах России гипсового сырья и необходимостью дополнительных транспортных расходов в качестве компонента композиционного вяжущего рекомендуется использовать фторангидритовое вяжущее совместно с гипсовым вяжущим.

При проведении исследований использовались: карбаминоформальдегидная смола КФМТ-15 (ТР ЕАЭС 041/2017), древесный заполнитель, высушенный до влажности 2 % и рассеянный на фракции 2,5–5 и 5–10 мм, и гипсовое вяжущее марки Г-5. В качестве минерального вяжущего применялось разработанное

автором композиционное вяжущее ФГ. В качестве отвердителя полимерминерального вяжущего вместо традиционно применяющейся ортофосфорной кислоты автором предложено использование активированного кислого ФТС, состав и качественные характеристики которого представлены ранее. Учитывая, что оптимальной средой для отверждения КФМТ-15 является слабокислая среда с рН 4–6, ортофосфорную кислоту использовали в виде 0,001 % молярного водного раствора. Подбор состава полимерминеральной смеси с древесным наполнителем осуществлялся экспериментальными методами. На основании выполненных исследований научно обоснованными являются составы стенового материала, представленные в таблице 5.14.

Приготовление смеси стенового материала осуществлялось в три приема:

- 1) перемешивание древесного наполнителя с ФГ и водой;
- 2) смешивание отвердителя и смолы;
- 3) совместное перемешивание компонентов до однородной массы.

Из гомогенизированной смеси формовались стандартные образцы, которые выдерживались в формах до окончания схватывания композиционного вяжущего. С целью удаления свободной влаги и ускорения твердения материала проводилась тепловая обработка образцов при температуре 130 °С длительностью 4 ч. В установленные сроки определялись качественные характеристики: средняя плотность и предел прочности на сжатие. Проводилось также определение эксплуатационных характеристик стенового материала: гигроскопичности, величины водопоглощения при капиллярном подсосе, коэффициента размягчения и морозостойкости материала. Результаты исследований по влиянию составов на среднюю плотность образцов представлены в таблице 5.15.

Автором предложено изготовление 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.

Таблица 5.15 - Базовые составы полимерминерального стенового материала (расход на 1 м³ формовочной смеси)

| № состава | Древесный наполнитель, кг | | ФГ | КФМТ-15, кг | Вода, л | Отвердитель, кг | | Средняя плотность материала, кг/м ³ |
|-----------|---------------------------|------------------|-----|-------------|---------|--|----------|--|
| | Фракция 5–10 мм | Фракция 2,5–5 мм | | | | Н ₃ Р ₀ ₄ | ФТС Акт. | |
| 1 | – | 131 | 366 | 53 | 209 | 0,1 | – | 550 |
| 2 | – | 169 | 365 | 71 | 219 | – | 8 | 615 |
| 3 | 42 | 118 | 365 | 107 | 235 | | 12 | 600 |

При таком способе расход связующего должен быть ограничен и его абсолютный объем должен быть меньше межзерновой пустотности наполнителя. По результатам экспериментальных исследований установлено, что с уменьшением содержания минерального вяжущего, увеличением карбамидоформальдегидной смолы и отвердителя кислого фторангидрита прочность стенового материала повышается. Кинетика набора прочности образцов при твердении в естественных условиях представлена на рисунке 5.12. Прочность на сжатие контрольного образца составила 2,8 МПа

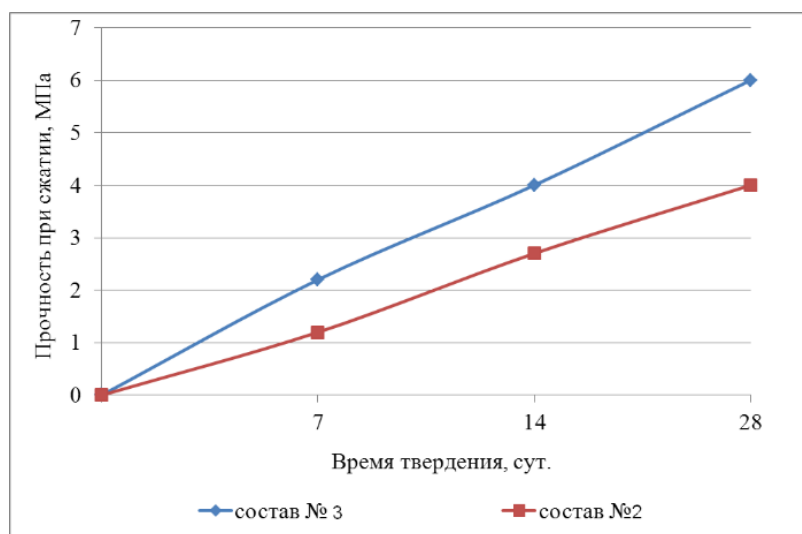


Рисунок 5.12 – Кинетика набора прочности стеновых материалов при твердении в естественных условиях

При тепловой обработке образцов при температуре 130 °С в течение 4 ч прочность образцов на сжатие стенового материала составляет 90 % от прочности образцов, твердеющих в естественных условиях. При формировании структуры в контактной зоне между матрицей полимерминерального вяжущего и наполнителя избыточная вода поглощается древесиной, 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. На рисунке 5.13 представлены кинетические изотермы сорбции водяных паров образцами стеновых материалов при различной влажности воздуха.

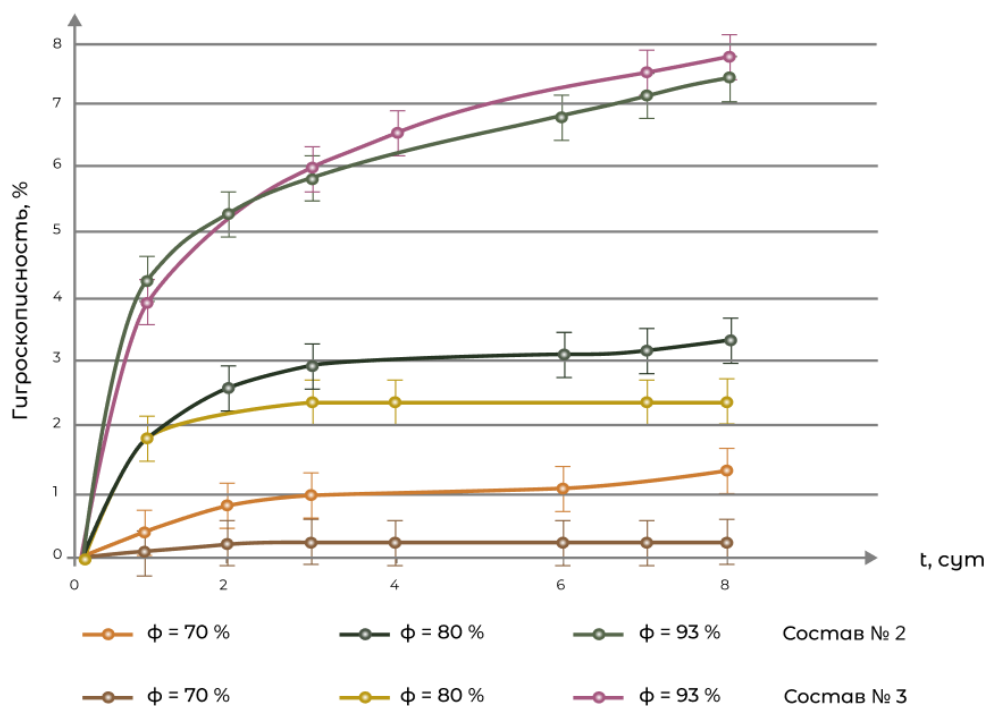


Рисунок 5.13 – Кинетические изотермы сорбции водяных паров образцами стенового материала

По результатам исследований (рисунок 5.13) установлено, что при атмосферной влажности 80 % и ниже гигроскопическое увлажнение материала незначительно, при атмосферной влажности 93 % происходит существенный рост гигроскопического увлажнения стенового материала.

Установлено, что в структуре стенового материала находятся три вида пор: капиллярные поры заполнителя, поры матрицы и контактные поры заполнителя и матрицы. Гигроскопическое увлажнение при относительной влажности 93 % обусловлено преимущественно капиллярной конденсацией влаги в волокнах

древесных частиц, при этом потеря прочности образцов, находящихся длительное время при относительной влажности 70–80 %, незначительна и не превышает 7 %.

При относительной влажности выше 93 % сорбционное увлажнение образцов достигает 7,0–7,5 %, при этом интенсивность снижения прочности образцов повышается. При непосредственном контакте материала с водой в условиях капиллярного подсоса образцы поглощают до 84 % по массе, при этом коэффициент размягчения составляет 0,4. Для повышения водостойкости рекомендована двукратная обработка поверхности образцов полимерсиликатной жидкостью. Установлено, что спад прочности при увлажнении является обратимым. Как показали результаты эксперимента, после высушивания увлажненного материала прочность при сжатии увлажненного материала регенерируется на 90 %. Прочность образцов стенового материала после испытания на морозостойкость после 15 циклов попеременного замораживания-оттаивания практически не меняется.

По результатам исследований разработана технологическая схема производства стеновых материалов способом вибропрессования, в соответствии с которой обеспечивается изготовление изделий со средней плотностью 560–600 кг/м³ и пределом прочности при сжатии 6 МПа. Особенностью технологии является процесс смешивания. Первоначально осуществляется смешивание гипсового вяжущего, фторангидрита и древесного заполнителя в шнековом смесителе, а отвердителя, КФМТ-15 и воды – в пропеллерной мешалке. Совместное перемешивание компонентов проводится в смесителе непрерывного действия. Вибропрессование может осуществляться на специальных технологических линиях и на отдельных формовочных агрегатах. Сушка изделий проводится в сушилках непрерывного действия при температуре теплоносителя 125–130 °С.

Разработанный стеновой материал рекомендуется использовать для малоэтажного строительства и устройства межкомнатных и межквартирных перегородок.

Выводы по главе 5

1. Кислый ФТС без дополнительной обработки и химической модификации непригоден для производства строительных изделий из-за медленной гидратации, схватывания и низких прочностных характеристик. Научно обоснованы направления использования кислого ФТС в производстве строительных материалов с использованием продуктов мокрой нейтрализации кислот растворами щелочных добавок с образованием активаторов твердения ФТС: поризованных строительных материалов; композиционных вяжущих и стеновых материалов с использованием кислого ФТС в качестве катализатора структурообразования, полимерминеральных, керамических и силикатных материалов и изделий.

2. Установлено, что при введении кислого ФТС (до 14 %) с водой затворения в магнезиальное вяжущее происходит взаимодействие каустического магнезита с остаточной серной кислотой фторангидрита, образуется сульфат магния, затворитель для магнезиального вяжущего, с последующим образованием тригидроксисульфата магния, что приводит к повышению прочностных характеристик затвердевшего вяжущего. При этом использование вытяжки ФТС в качестве жидкого затворителя предпочтительно, поскольку прочностные характеристики выше, чем при совместном измельчении магнезиального вяжущего с добавкой кислого ФТС. В ранние сроки твердения (3 и 7 сут) по прочности на сжатие образцы затвердевшего магнезиального вяжущего с затворителем из вытяжки ФТС уступают образцам с использованием раствора хлорида магния, в более же поздние сроки твердения (28 сут) прочность на сжатие практически выравнивается 16,6 и 16 МПа, соответственно.

4. Теоретически доказана и экспериментально подтверждена возможность изготовления керамических материалов на основе кислого ФТС, состоящего из сульфата кальция в виде тонкозернистого и мелкокристаллического ангидрита с остаточной серной кислотой и вкраплений неразложившегося флюорита CaF_2 , что ускоряет реакции силикатообразования и температуру спекания черепка.

Разработанные обжиговые зернистые материалы имеют среднюю плотность 1150–1200 кг/м³, прочность на сжатие – 14–17 МПа, что по основным физико-механическим характеристикам не уступает керамзиту. Полусухим способом формования получена стеновая керамика со средней плотностью 1800–1830 кг/м³ и прочностью на сжатие 11,6–11,9 МПа. Положительный эффект обусловлен образованием в структуре нерастворимого ангидрита фторида кальция, натриево-кальциевых силикатов, брушита и кристаллов гидроксилпатита.

5. При обжиге кислого ФТС при температуре 900–1200 °С происходит процесс разложения ангидрита и образование оксида кальция. Научно обоснованы состав и технологические приемы изготовления силикатного кирпича, стенового материала со средней плотностью 1750–1900 кг/м³, прочностью при сжатии 7,5–10,0 МПа, водопоглощением 16–17 %.

6. Разработан теплоизоляционный полимерминеральный стеновой материал, в котором в качестве минерального вяжущего используется ФГ, а полимера – карбамидоформальдегидная смола с отвердителем – кислым ФТС. Структурообразование гипсового вяжущего происходит при взаимодействии полугидрата сульфата кальция со свободной водой, образующейся при структурообразовании полимерминеральной матрицы, что способствует уменьшению ее усадки. Получены теплоизоляционные материалы со средней плотностью 550–600 кг/м³ и прочностью на сжатие 4–6 МПа (Патент на изобретение № 2409529 РФ).

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ЭФФЕКТИВНЫХ СТЕНОВЫХ И ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

6.1 Технология изготовления стеновых и отделочных материалов

Совокупность и последовательность технологических процессов производства стеновых и отделочных материалов с использованием фторангидритового сырья соответствуют классическим технологиям производства строительных материалов на основе гипсовых вяжущих. При использовании фторангидритового сырья на стадии подготовки сырья предполагается применение определенных технологических режимов производства, направленных на получение стабильных показателей качества готовой продукции. Представленные в предыдущих разделах результаты исследований структурообразования вяжущих, стеновых и отделочных материалов с использованием модифицирующих добавок, наполнителей и заполнителей являются основой для проектирования технологических процессов производства изделий. При этом учитывались современные тенденции к созданию малоэнергоемких и безотходных технологий, позволяющих экономить материальные ресурсы, утилизации заводских отходов, использования экономичных тепловых установок, электрического и технологического оборудования, исключения загрязнения окружающей среды [221 - 233].

6.1.1 Технологические процессы изготовления конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных блоков

Исследованиям технологии композиционных материалов на основе вторичного сырья посвящено значительное количество работ [230–247]. Наиболее востребованными для устройства ограждающих конструкций и перегородок малоэтажных зданий являются стеновые блоки (ГОСТ Р 56591–2015), технология изготовления которых из композиционного фторангидритового вяжущего рассматривается в данном разделе.

Основными технологическими процессами при производстве блоков являются:

- транспортировка, хранение исходных материалов;
- подготовка компонентов и их дозирование;
- приготовление формовочной смеси;
- формование изделий;
- твердение;
- приемка, хранение и складирование материалов.

Научно обоснованные режимы технологических операций обеспечивают формирование оптимальной микро- и макроструктуры стеновых материалов и достижение повышенного уровня качества стеновых блоков.

Технологический процесс производства стеновых материалов отличается гибкостью и маневренностью с использованием уже существующего на предприятиях технологического оборудования. В работе рассмотрены особенности выбора рациональных режимов основных технологических операций при производстве изделий на основе фторангидритовых вяжущих. Предполагаемая технологическая схема, по которой предусматривается приготовление товарного вяжущего, ССС и стеновых блоков с возможностью выдачи готовой продукции, представлена на рисунке 6.1.

Подготовка сырьевых материалов. В качестве заполнителя используется древесный заполнитель и керамзитовый гравий. Подготовка древесного заполнителя включает в себя следующие операции: доставка автомобильным транспортом и прием опилок, складирование, подача в ящичный питатель с рыхлительной машиной, откуда – на ленточный конвейер и грохоты, где разделяется на 2 фракции: 2,5–1,25 и 0,31–0,16. Фракционированный заполнитель подается скиповыми устройствами, пневмотранспортом в бункеры дозаторов. Керамзитовый гравий разделяется на две фракции: 5–10 и 10–20 и также поступает в дозаторы.

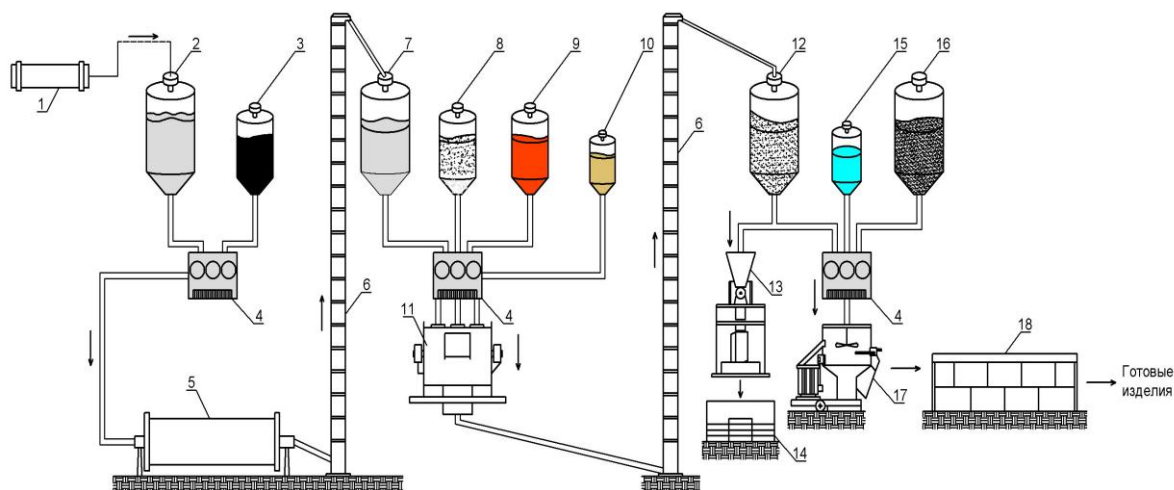


Рисунок 6.1 – Технологическая схема производства стеновых блоков и ССС

1 – сушильный барабан; 2 – приемный бункер нейтрализованного ФТА; 3 – приемный бункер сульфатных добавок; 4 – узел дозаторов; 5 – дезинтегратор; 6 – элеватор; 7 – приемный бункер фторангидритового вяжущего; 8 – приемный бункер гипсового вяжущего (цемента); 9 – приемный бункер наполнителя (кирпичная пыль, отвальный ФТА); 10 – приемный бункер добавок; 11 – смеситель; 12 – накопительный бункер (КФВ, ССС); 13 – устройство расфасовки; 14 – склад; 15 – емкость для воды; 16 – бункер заполнителя; 17 – смеситель гипсобетона; 18 – сушильная камера;

Приготовление ФТАВ. Приготовление фторангидритового вяжущего в отличие от других видов гипсовых вяжущих является безобжиговым производством, осуществляется путем тонкого помола нейтрализованного известью фторангидрита с добавками активаторов твердения. В КФВ используются дополнительно портландцемент и дисперсные наполнители. Портландцемент доставляется в цементовозах или бумажных мешках. Кремнеземсодержащие наполнители доставляются на предприятие в крытых бункерных вагонах, автосамосвалах. Нейтрализованное ФТС поступает на предприятие в крытых и бункерных вагонах, цементовозах, автомобильным транспортом в мешках, крытых бункерных вагонах, автосамосвалах. Устройство и характеристики аппаратов, используемых для механохимической активации, достаточно изучены, выбор оборудования для проведения механохимических процессов осуществляется в зависимости от состава, структуры и свойств измельчаемого материала. Непостоянный состав ФТС затрудняет выбор оборудования, различные установки меняют морфологию кристаллов, существенно меняет форму и размер частиц. Наибольшая тонкость помола достигается в планетарных мельницах при незначительном времени измельчения

и в дизинтеграторах. К преимуществам таких мельниц относят энергоэффективность, отсутствие вибрации. Вид выбранного оборудования влияет на время измельчения до требуемой тонкости помола. В технологии производства ФТАВ использована многокамерная мельница с мелющими телами (патент на полезную модель № 86119) со временем измельчения 15 мин до удельной поверхности $450 \text{ м}^2/\text{кг}$ или дизинтегратор, со временем измельчения 5 мин. ФТАВ получают совместным помолом с активаторами твердения, при производстве КФВ дополнительно используются наполнители в виде золы и кирпичной пыли.

Для получения наполнителей из кирпичного боя рекомендовано предварительное дробление в щековых дробилках и помол в шаровых мельницах с последующей классификацией. Для подачи ФТАВ к дозирующему устройству используют непрерывные шнековые или ленточные транспортеры. ФТАВ хранятся в бетонных силосах или стальных банках при температуре $5\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$. Длительное хранение во влажной атмосфере может привести к изменению сроков схватывания и уменьшению прочности. Товарное ФТАВ должно соответствовать ТУ 23.52.20-093-00884306-2019 по прочности, срокам схватывания, дисперсности.

Формование стеновых изделий. В настоящее время известно большое количество агрегатов и технологических линий по выпуску мелкоштучных изделий из гипсоангидритовых вяжущих. Наиболее перспективными являются установки, использующие принципы циклического прессования, вибропрессования и вибрации. Выбор способа формования изделий из фторангидритового вяжущего зависит от вида используемого сырья и состава смесей. При выборе способа формования необходимо обращать внимание на количество воды затворения. Теоретически для полной гидратации ФТАВ необходимо обеспечить В/В не менее 0,264. При выборе агрегатов для формования блоков применен метод вибропрессования на прессе СН-185 или СМ-40 при давлении 0,1 МПа для блоков с древесным наполнителем и вибрации для блоков с керамзитовым наполнителем. С целью снижения средней плотности изделий используют вкладыши, образующие пустоты, диаметром 60 мм. К месту

формования смесь транспортируют бетонораздатчиками или другими транспортными средствами, исключая ее расслаивание.

Тепловая обработка (сушка). Процесс изготовления фторангидритовых блоков завершается удалением избыточной воды затворения. В зависимости от условий применения фторангидритовые изделия должны иметь отпускную влажность до 12 % по массе. Предпочтительнее является естественная сушка на воздухе при температуре 20–35 °С. Естественная сушка не требует энергозатрат, однако отличается длительностью и необходимостью использования больших производственных площадей. Рекомендована сушка изделий в сушильных камерах при температуре не более 70 °С с использованием в качестве теплоносителя нагретого воздуха или дымовых газов. Контроль качества фторангидритового вяжущего осуществляется по ТУ 23.52.20-093-00884306-2019, блоков – по ГОСТ Р 56591–2015. Складирование и хранение блоков осуществляется в закрытых складах. При транспортировке блоки необходимо упаковывать для предотвращения возможных повреждений или защиты от атмосферных воздействий.

6.1.2 Технологические процессы изготовления сухих строительных смесей

Для обоснования технологической схемы производства сухих смесей были изучены и проанализированы технологические процессы и оборудование зарубежных и отечественных заводов с целью определения рациональных параметров технологических линий и их оборудования. Менее дорогостоящим является путь внедрения высокопроизводительного надёжного отечественного оборудования: сушилок, смесителей, сит, дозаторов и транспортёра, из которых и комплектуются заводы сухих строительных смесей. Однако применение неспециализированного оборудования приводит к получению некачественных смесей с ограниченной рецептурой.

Важнейшим отличием предлагаемых заводов является широкое применение вибрационной техники собственной конструкции, которая позволяет реализовать

компактные конструкторско-компоновочные решения, обеспечивает непрерывный процесс, а также высокий уровень автоматизации всех операций. Технология приготовления сухих смесей заключается в подготовке материалов, их дозировании, принудительном перемешивании и расфасовке. Участок подготовки исходных материалов обеспечивает заполнение и поддержание в необходимых объемах сырья (вяжущие, пигменты и добавки) в бункерах. Бункеры вяжущих и пигментов в основном заполняются с помощью пневмотранспорта. Материал подается из автомобильных, железнодорожных емкостей или с дополнительных складов. Заполнение бункеров добавок, поступающих в мешках, ведрах или бочках, осуществляется вручную с помощью подъемных устройств. Песок, доставляемый автотранспортом, складировается на складе открытого типа в непосредственной близости от ленточного конвейера. Вяжущие и минеральные добавки доставляются на склад силосного типа, а оттуда по пневмопроводу они загружаются в бункера. Производительность системы пневмозагрузки 1 т/мин. Во время загрузки бункеров должна быть включена система управления соответствующим фильтром. Готовая кирпичная пыль загружается на конвейер автопогрузчиком типа ПУМ-500. Посторонние включения крупностью более 0,16 мм с колосников грохота попадают в контейнер, периодически удаляемый с площадки. Фракция крупностью 0,16 мм и менее направляется в бункер шнекового питателя, загрузка которого регулируется работой ленточного конвейера. Оттуда кирпичная пыль поступает в электросушилку, а далее по элеватору попадает на вибрационное сито и рассеивается в бункера по необходимым фракциям до полного их заполнения.

Особенностью работы вибрационных сит типа СВ, поставляемых в комплектах, является характер колебаний просеивающих поверхностей. В отличие от других конструкций, в которых используются направленные или круговые формы колебаний, в этих ситах применяется пространственная (трёхкомпонентная) вибрация просеивающих поверхностей. Это позволяет получить оптимальные условия отсева, особенно для материалов с размерами частиц, близкими к размерам ячейки сетки. Трёхмерное движение просеивающей

поверхности объединяет в себе движение плоскорешетного классификатора и грохота.

Вибросмесители типа СМВ отличаются свойственным только этим аппаратам движением материала в трёх измерениях. При этом частицы материала участвуют не только в медленном циркуляционном движении со всей массой материала, но и совершают быстрые спиралеобразные движения, повторяющие траекторию движения камеры. Вследствие этого взаимодействие между частицами материалов в данных аппаратах происходит весьма интенсивно, что позволяет ускорить процесс смешивания и получить высокое его качество. Они позволяют получать смеси с необходимым распределением компонентов через 5–20 мин после начала смешивания и могут успешно конкурировать со шнековыми, лопастными и другими смесителями.

Сушилка вибрационная с трубчатыми электронагревателями типа СВТ-0,5 предназначена для нагрева и сушки в непрерывном режиме сыпучих материалов крупностью до 20 мм при температуре до 500 °С. Сушилка является аппаратом непрерывного действия. Нагрев и сушка материала осуществляются за счет радиационной, контактной и конвективной передачи тепла, выделяемого трубчатыми электронагревателями. Воздух, проходящий через сушилку, удаляется вместе с испарённой влагой через патрубок отсоса.

Всё оборудование надёжно и безопасно в эксплуатации, имеет достаточно высокие технико-экономические показатели. Аппараты пылеплотны и препятствуют загрязнению окружающей среды.

Большое влияние на качество сухих смесей оказывают выбор типа смесителей и время перемешивания. Для мелкодисперсных компонентов необходимо использовать смесители принудительного действия, в которых более интенсивное перемешивание достигается с помощью вращающихся шнеков, лопаток или других подобных устройств. На физико-механические свойства сухих смесей влияет также время перемешивания. При недостаточной продолжительности перемешивания ухудшается однородность растворов.

Оптимальная продолжительность перемешивания зависит от состава сухих смесей и подбирается опытным путем.

Готовые смеси загружаются в бункера. Сухие строительные смеси упаковываются в бумажные или полипропиленовые мешки или засыпаются в контейнеры, специально предназначенные для перевозки ССС.

Для затаривания смеси используется фасовочный агрегат объемного дозирования для фасовки в открытые мешки с последующей прошивкой мебельными скрепками. Наполненные смесью мешки транспортируются к агрегату предварительного штабелирования. В штабелеукладчике мешки укладываются согласно заданной программе на деревянные поддоны. При необходимости поддоны с мешками упаковываются в термоусадочную пленку и транспортируются вилочным погрузчиком на склад или к месту погрузки в автотранспорт.

Вытяжным вентилятором с автоматическим самоочищающимся рукавным фильтром пылесоса удаляется пыль из бункеров, весов вяжущих и добавок, смесителя, емкости упаковочно-погрузочной линии. Собранная фильтром пылесоса пыль загружается в контейнер и вывозится на свалку.

На изготовление стеновых материалов и сухих строительных смесей разработаны технические условия и технологические регламенты (приложения).

6.2 Конструктивные решения наружных стен с использованием фторангидридовых стеновых и отделочных материалов

Комплексный подход к применению ФТС позволяет утилизировать побочные продукты производства фторидов различных производств как до стадии нейтрализации, так и после нейтрализации щелочными компонентами в производстве стеновых материалов. Благодаря своей структуре стеновые материалы могут быть использованы в качестве теплоизоляционных, теплоизоляционно-конструкционных, конструкционных материалов [248 - 250].

На основе активированного ФТС получены однослойные и многослойные стеновые материалы, которые можно изготовить в заводских условиях и

использовать при возведении стен в условиях строительной площадки. Расход материалов на 1 м³ стеновых блоков составляет: ФТС – 450–600 кг; наполнитель – 250–540 кг; Na₂SO₃ – 7–12 кг, вода – 200–250 кг.

Физико-механические характеристики разработанных составов представлены в таблице 6.1.

Материалы наружных стен зданий в процессе эксплуатации работают в различных температурно-влажностных условиях. Внутренние слои, изолированные от внешней среды, эксплуатируются при положительных температурах, наружные слои – в условиях переменного температурно-влажностного режима. Некорректно подобранные материалы наружных стен приводят к снижению теплосопротивления стены и всего помещения, повышению влажности и теплопроводности.

Таблица 6.1 – Физико-механические характеристики стеновых материалов

| № | Вид материала | Теплопроводность, Вт/(м·°С) | Средняя плотность, кг/м ³ | Водопоглощение, % (по массе) | Предел прочности при сжатии, МПа |
|---|--|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Конструкционно-теплоизоляционный стеновой материал | 0,13–0,25 | 510–1300 | 45–48 | 2,9–4,3 |
| 2 | Теплоизоляционный стеновой материал | 0,09–0,1 | 480–500 | 47–50 | 1,1–1,4 |
| 3 | Конструкционный материал | 0,29–0,44 | 1600–1900 | 24–35 | 15–25 |

Для широкого внедрения ФТАВи изделий на его основе в строительном производстве необходимо научно обосновать конструктивные схемы стеновых конструкций и провести расчет по технико-экономической эффективности. Для климатических условий Томской области наиболее приемлемы следующие конструктивные решения теплоэффективных наружных стен:

- трехслойные стены на основе штучных стеновых материалов из кирпича, блоков, теплоизоляционного слоя и облицовочного слоя;
- трехслойные стены «вентилируемый фасад»;
- трехслойные стены с оштукатуриванием по сетке «мокрый фасад»;
- наружная стена на основе штучных материалов (кирпич, блоки).

Для определения эффективности использования фторангидридных стеновых материалов проведены теплотехнические расчеты для различных компоновок стен. На основе полученных данных и с учетом их характеристик рассчитаны 5 схем ограждающих конструкций для условий эксплуатации в Сибирском регионе. Расчет проводился по стандартным методикам, в такой последовательности [234, 235]:

– расчет толщины слоев из различных материалов в составе конструкции наружной стены;

– расчет приведенного сопротивления теплопередаче стен.

Принятые расчетные характеристики для климатических условий Томской области представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Расчетные характеристики для климатических условий Томской области

| № | Характеристики | Показатели |
|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | Средняя температура наиболее холодной пятидневки | $-t_{\text{ext}} = -40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| 2 | Среднемесячная температура наиболее холодного месяца | $t_{\text{н}} = -19,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| 3 | Средняя температура отопительного периода | $z_{\text{от}} = 236 \text{ сут}$ |
| 4 | Температура внутреннего воздуха | $t_{\text{int}} = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| 5 | Относительная влажность внутреннего воздуха | $w_{\text{int}} = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| 6 | Градусосутки отопительного периода | $\text{ГСОП} = 6936 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{сут}$ |

Нормируемое сопротивление теплопередаче R_{req} определялось в зависимости от величины градусо-суток отопительного периода района строительства по формуле:

$$D_d = (t_{\text{int}} - t_{\text{н}}) \cdot z_{\text{от}}, \quad (6.1)$$

где t_{int} – расчетная средняя температура внутреннего воздуха здания, $^{\circ}\text{C}$, в интервале температур 20–22 С, принимаемая для расчета ограждающих конструкций группы зданий по позиции 4 таблицы 6.2 по минимальным значениям оптимальной температуры соответствующих зданий по ГОСТ 30494–2011;

t_{hb} , z_{ht} – средняя температура наружного воздуха, °С, и продолжительность, сут, отопительного периода, принималась по СП 131.13330.2020. Базовое значение требуемого сопротивления теплопередачи

(R_0^{TP}) ограждающей конструкции определяется по таблице 3 СП 50.13330.2020. Для наружных стен в г. Томске R_0^{TP} составляет 3,82 м²·°С/Вт.

Термическое сопротивление R , м²·°С/Вт, однородного слоя многослойной ограждающей конструкции, а также однослойной ограждающей конструкции определялось по формуле

$$R = \frac{\delta}{\lambda}, \quad (6.2)$$

где δ – толщина слоя, м;

λ – расчетный коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м·°С), принимаемый по СП 23-101-2004, в зависимости от условий эксплуатации.

Термическое сопротивление ограждающей конструкции R_k , м²·°С/Вт, с последовательно расположенными однородными слоями определялось как сумма термических сопротивлений отдельных слоев:

$$R_k = R_1 + R_2 + \dots + R_n + R_{al}, \quad (6.3)$$

где R_1, R_2, \dots, R_n – термические сопротивления отдельных слоев ограждающей конструкции, м²·°С/Вт;

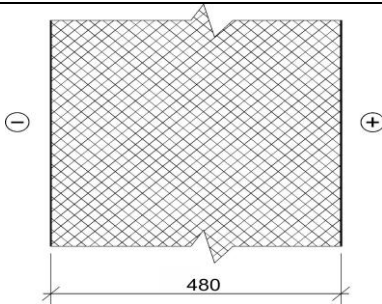
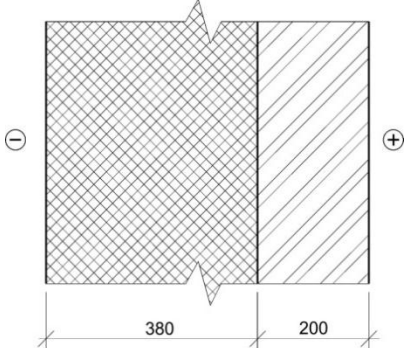
R_{al} – термическое сопротивление замкнутой воздушной прослойки, принимаемое в соответствии с СП 50.13330.2012.

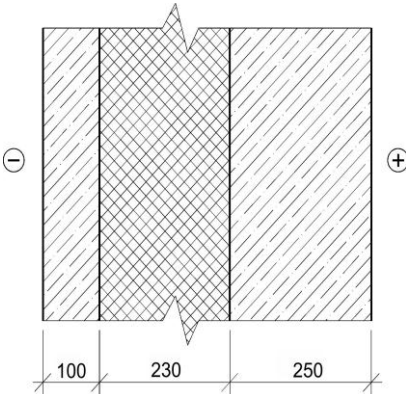
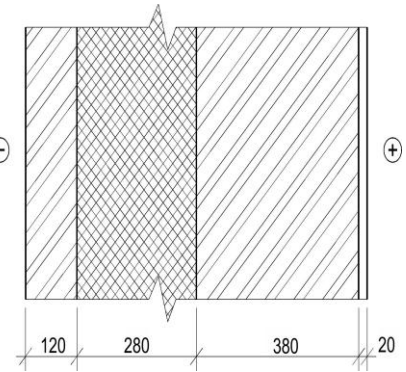
В соответствии с данными, представленными в таблице 6.3, рассчитана толщина стены конструкционно-теплоизоляционного стенового материала при создании однослойной конструкции (компоновка 1), толщина стены при создании двух двухслойных конструкций (компоновка 2, 3), трехслойной конструкции (компоновка 4), четырехслойной конструкции (компоновка 5).

По данным таблицы 6.3, в климатических условиях г. Томска возможно применение четырех типов рассматриваемых теплоэффективных стен с использованием фторангидрита. Стеновая система – конструкционно-

теплоизоляционные блоки – не обеспечивает требуемое сопротивление теплопередаче, поэтому не рекомендуется к применению. Расчеты компоновки стен с использованием фторангидридных материалов опубликованы в литературном источнике [220].

Таблица 6.3 – Компоновка стен с использованием фторангидридных материалов

| № | Компоновка, характеристики | Толщина слоя δ , м | Термическое сопротивление теплопередачи, R_0 , $\text{м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ |
|---|---|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 |  <p>Однослойная конструкция стены из конструктивно-теплоизоляционного стенового материала</p> | $\delta_{\text{общ}} = 0,48$ | 3,20 |
| 2 |  <p>Двухслойная конструкция стены из конструктивно-теплоизоляционного стенового материала и конструкционного материала</p> | $\delta_1 = 0,38$ $\delta_2 = 0,20$ $\delta_{\text{общ}} = 0,58$ | 3,87 |

| | | | |
|---|--|--|------|
| 3 | <p>Трехслойная конструкция стены из теплоизоляционного</p>  <p>100 230 250</p> <p>стенового материала и конструкционного материала</p> | $\delta_1 = 0,25$ $\delta_2 = 0,10$ $\delta_3 = 0,23$ $\delta_{\text{общ}} = 0,58$ | 3,88 |
| 4 |  <p>120 280 380 20</p> <p>Четырехслойная конструкция стены из керамического кирпича, теплоизоляционного материала, керамического кирпича с оштукатуренной внутренней поверхностью</p> | $\delta_1 = 0,02$ $\delta_2 = 0,38$ $\delta_3 = 0,28$ $\delta_4 = 0,12$ $\delta_{\text{общ}} = 0,80$ | 3,91 |

Таким образом, рассчитаны и рекомендованы к внедрению схемы ограждающих конструкций из фторангидритовых стеновых материалов, обеспечивающие требуемые расчетные характеристики по теплосопротивлению для условий Западной Сибири. Стеновые блоки на основе фторангидрита рекомендуются для строительства ограждающих и несущих конструкций жилых, общественных, промышленных и сельскохозяйственных зданий, в основном при малоэтажном строительстве, для садовых и дачных участков, усадебного домостроения.

6.3. Опытнo-промышленная проверка результатов исследований

Практические рекомендации, разработанные на основе результатов исследования, использованы при создании технологии и изготовления опытной партии отделочных сухих строительных смесей на технологической линии предприятия ООО «Профикс». Испытания сухих строительных смесей для реставрационных работ, изготовленных в соответствии с разработанным технологическим регламентом, на соответствие ТУ 5745-080-00884306-2012 проведены в аккредитованной Росаккредитацией лабораторией № 3.2 НИИ СМ ТГАСУ по стандартным методикам и методикам, разработанным в ходе выполнения работы. Проведенные промышленные испытания показали техническую возможность получения отделочных сухих строительных смесей с требуемыми эксплуатационными характеристиками. На производственной площадке ООО «ГенСтройПроект» в 2011–2014 гг. проводилось внедрение разработанных трех видов строительных смесей для реконструкции кирпичных зданий старой застройки по ТУ 5745-080-00884306-2012. Получены опытные партии сухих строительных смесей с улучшенными характеристиками. Промышленные испытания поризованных блоков на основе фторангидрита проведены на строительных объектах ООО «Пенобетонсервис» по ТУ 5835-079-00884306-2012. Изготовлены опытные образцы керамзитобетона на фторангидритовом вяжущем на ООО «Регион СК» по технологическому регламенту. 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”», 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».

С целью организации производства по изготовлению стеновых блоков предполагается серийно выпускаемое в России технологическое оборудование.

6.4 Технико-экономическая эффективность производства и применения фторангидридных материалов в строительстве

Актуальность инновационного проекта производства стеновых и отделочных материалов на основе фторангидрита обосновывается решением задач в области ресурсосбережения в строительстве, направленных на создание конкурентоспособных материалов с использованием местного сырья. Разработанный инвестиционный проект позволит решать и другие задачи, такие как насыщение рынка качественным стеновым материалом по доступным ценам, развитие производства с применением местного сырья, создание рабочих мест, снижение себестоимости строительства.

Технико-экономическое обоснование производства стеновых и отделочных материалов подтверждено результатами анализа следующих основных критериев:

- сравнения существующих материалов по технико-эксплуатационным характеристикам;
- сравнения стоимости изделий.

Подробная оценка стеновых и отделочных материалов по их технико-эксплуатационным характеристикам представлена в главах 1 и 4. Показано, что основными видами стеновых и отделочных материалов являются стеновые блоки, сухие строительные смеси. Потребность в таких материалах растет, и она должна быть удовлетворена отечественными предприятиями с использованием местного сырья. Основные конкурентные преимущества стеновых и отделочных материалов в сравнении с аналогичными используемыми в строительстве:

- широкие возможности для принятия разнообразных конструктивных и архитектурных решений;
- значительное сокращение стоимости строительства;
- экологическая безопасность;
- не горючи, не гниют и не подвергаются воздействию грызунов;

– в производстве используется отечественное оборудование, все комплектующие соответствуют российским стандартам и не являются дефицитными;

– изготовленные материалы имеют невысокую стоимость.

Для реализации представленной технологии разработан бизнес-план предприятия по производству стеновых и отделочных материалов. В таблицах приведены основные экономические параметры плана. Расчеты проведены исходя из годового объема выпускаемой продукции. Для определения инвестиционных потребностей реализации регионального инвестиционного проекта следует определить основные технико-экономические показатели предполагаемого проекта.

На первом этапе необходимо определить потенциальные объемы реализации продукции. Согласно проведенным маркетинговым исследованиям строительные материалы на основе фторангидрита могут занять 4–7 % от рынка Сибирского федерального округа. Потребность в рассматриваемом продукте с учетом динамики строительного комплекса, объемов вводимого жилья на территории Томской области и Сибирского федерального округа, а также данных Прогнозов социально-экономического развития Томской области на 2025 год и на плановый период 2026–2027 годов на протяжении расчетного периода будет составлять порядка 700–900 тыс. блоков и 3–3,5 тыс. т сухой строительной смеси в год.

Исходные сведения для формирования проекта представлены в таблице 6.4 на основании источников [255-271], параметры прогноза социально-экономического развития в таблице 6.5

Таблица 6.4 – Сведения для формирования проекта

| Параметр | Значение / Пояснение | Обоснование |
|---|----------------------|---|
| 1. Предполагаемая доля рынка от объема рынка строительных материалов региона, % | 4 | Доля рынка согласно маркетинговому исследованию |
| 2. Налоговое окружение | | |
| 2.1. Ставка НДС, % | 20 | Налоговый кодекс РФ |
| 2.2. Ставка налога на прибыль, % | 25 | Налоговый кодекс РФ |
| в том числе в Федеральный бюджет, % | 8 | Налоговый кодекс РФ |
| в том числе в бюджет субъекта Федерации, % | 17 | Налоговый кодекс РФ |

| | | |
|---|----------|---------------------------------------|
| 2.3. Ставка налога на имущество, % | 2,2 | Закон Томской области № 148-ОЗ |
| 2.4. Ставка земельного налога, % | 1,5 | Налоговый кодекс РФ |
| 2.5. Размер отчислений на социальные нужды, % | 30,5 | Налоговый кодекс РФ |
| 3. Горизонт расчета, лет | 6 | Проектные данные |
| 4. Шаг горизонта расчета, год | 1 | Проектные данные |
| 5. Площадь земельного участка, га | 0,56 | Инвестиционный портал Томской области |
| 6. Валюта проекта | рубль | Проектные данные |
| 7. Налоговые льготы, которыми можно воспользоваться при реализации проекта | | |
| 7.1. Предоставление земельного участка | (аренда) | Инвестиционный портал Томской области |
| 7.2. Льгота по уплате налога на имущество (в % от части налога в областной бюджет) | 50 | Инвестиционный портал Томской области |
| 7.3. Льгота по уплате налога на прибыль (льготная ставка налога в % при исчислении части налога, идущей в областной бюджет; размер льготы должен быть $\leq 5,26$ % от стоимости имущества, созданного в рамках реализуемого инвестиционного проекта) | 13,5 | Инвестиционный портал Томской области |
| 7.4. Компенсация части затрат на технологическое присоединение объекта к сетям, % (но не более 5 млн руб.) | 50 | Инвестиционный портал Томской области |

Таблица 6.5 – Параметры Прогноза социально-экономического развития Российской Федерации на 2025 год и на плановый период 2026 и 2027 годов (согласно базовому варианту прогноза)

| Параметр | 2023 | 2024 | 2025 | 2026 | 2027 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Данные Прогноза социально-экономического развития Российской Федерации | | | | | |
| Индекс промышленного производства (в целом по промышленности), % | 104,1 | 104,0 | 102,0 | 102,4 | 102,6 |
| Индекс промышленного производства в производстве прочей неметаллической минеральной продукции, % | 101,1 | 104,6 | 102,4 | 102,3 | 102,3 |
| Индекс потребительских цен, % | 107,4 | 107,3 | 104,5 | 104,0 | 104,0 |
| Дефлятор на инвестиции в основной капитал, % | 109,1 | 109,1 | 107,8 | 105,3 | 104,4 |
| Индекс цен производителей в строительстве, % | 106,3 | 107,3 | 105,1 | 104,2 | 104,0 |
| Индекс цен производителей по виду деятельности «Производство химических веществ и химических продуктов», % | 94,6 | 105,9 | 104,4 | 104,0 | 104,0 |
| Индекс цен производителей по виду деятельности «Производство прочей неметаллической минеральной продукции», % | 106,4 | 112,4 | 105,1 | 104,3 | 103,7 |
| Данные Прогноза социально-экономического развития Томской области | | | | | |
| Индекс промышленного производства (в целом по промышленности), % | 102,0 | 100,8 | 100,2 | 100,9 | 101,0 |
| Индекс потребительских цен, % | 107,6 | 106,6 | 104,4 | 104,2 | 104,0 |

Статистические данные для обоснования и расчета показателей проекта приведены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Статистические данные для обоснования расчетов по проекту

| Показатель | 2020 | 2021 | 2022 | 2023 | 2024 |
|--|----------|---------|---------|---------|----------|
| | факт | | | | оценка |
| Индекс потребительских цен в Томской области, % | 104,3 | 107,5 | 112,7 | 107,6 | 106,6 |
| в долях ед. (вспомогательно) | 1,0430 | 1,0750 | 1,1270 | 1,0760 | 1,0660 |
| Индекс цен на строительную продукцию в Томской области, % | 105,9 | 129,4 | 113,5 | 109,3 | 111,21 |
| Индекс цен на инвестиционное оборудование в Томской области, % | 109,3 | 104,6 | 125,3 | 114,7 | 106,3 |
| в долях ед. (вспомогательно) | 1,093 | 1,046 | 1,253 | 1,147 | 1,063 |
| Средняя заработная плата в виде деятельности «Производство прочей неметаллической минеральной продукции» в Томской области | 34 611,5 | 42781,1 | 53149,2 | 60371,0 | 64355,49 |
| Индекс цен производителей по виду деятельности «Производство прочей неметаллической минеральной продукции» в Томской области (декабрь к декабрю предыдущего года), % | 111,6 | 108,5 | 104,5 | 106,3 | 106 |
| в долях ед. (вспомогательно) | 1,1160 | 1,0850 | 1,0450 | 1,0630 | 1,0600 |
| Индекс цен производителей по виду деятельности «Производство химических веществ и химических продуктов» в Томской области (декабрь к декабрю предыдущего года), % | 87,9 | 155,8 | 107,9 | 107,8 | 107 |
| в долях ед. (вспомогательно) | 0,8790 | 1,5580 | 1,0790 | 1,0780 | 1,0700 |

Горизонт расчета принимаем равным шести годам, что достаточно для окупаемости регионального инвестиционного проекта. В таблице 6.7 приведены значения прогнозируемого объема производства.

Таблица 6.7 – Программа производства и реализации продукции

| Наименование вида продукции | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год | 6 год |
|---|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 2025 г. | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| 1. Блоки на основе фторангидрита, тыс. шт. | 342,14 | 760,32 | 793,01 | 846,15 | 883,38 | 906,34 |
| 2. Блоки на основе фторангидрита, тыс. руб. | 37635,8 | 87231,1 | 94330,3 | 104375,5 | 112999,7 | 119414,8 |
| 3. Сухая строительная смесь, т | 1306,80 | 2904,00 | 3028,87 | 3231,81 | 3374,01 | 3461,73 |
| 4. Сухая строительная смесь, тыс. руб. | 39204,0 | 90865,8 | 98261,1 | 108724,0 | 117707,7 | 124391,0 |
| Итого в стоимостном измерении | 76839,8 | 178096,9 | 192591,3 | 213099,5 | 230707,4 | 243805,8 |

Для реализации проекта потребуются следующие инвестиционные вложения:

- вложения в покупку или аренду земельного участка;
- затраты на проектные работы;
- затраты на строительно-монтажные работы;
- затраты на производственное оборудование;
- затраты на нематериальные активы.

Для реализации проекта потребуется земельный участок площадью 0,4–0,8 га, по результатам анализа свободных земельных участков, предлагаемых для реализации инвестиционных проектов на Инвестиционном портале Томской области, был выбран земельный участок на территории опережающего социально-экономического развития «Северск» площадью 0,56 га. На территории участка потребуется разместить здание производственного цеха (включая складское помещение) и объекты инфраструктуры (подъездные пути).

Земельный участок берётся в аренду у ООО «Атом-ТОР-Северск». Затраты по аренде на период строительства включены в стоимость инвестиций, с начала производственной деятельности – в себестоимость продукции.

Затраты на строительно-монтажные работы по возведению здания цеха составят в ценах 2024 г. 112,85 млн руб. (стоимость определена на основе данных об объекте-аналоге).

Затраты на технологическое присоединение объекта к сетям составят примерно 3,66 млн руб. (рассчитаны на основе данных по объекту-аналогу). С учетом налоговой льготы на присоединение объекта к сетям затраты на технологическое подключение составят 1,83 млн руб.

Затраты на устройство площадок и проездов составят около 4,09 млн руб. (определены на основе данных по объекту-аналогу).

Затраты на проектные работы будут равны около 1,24 млн руб.

Затраты на производственное оборудование составят примерно 58,09 млн руб.

Затраты на нематериальные активы, согласно выполненной оценке, будут равны около 1,3 млн руб. (1С Предприятие, Мой офис Бизнес, услуги по АСУ

ТП). Суммарная оценка инвестиционных затрат по проекту приведена в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Суммарная оценка инвестиционных затрат по проекту

| Вид инвестиционных затрат | Объем затрат, тыс. руб. |
|--|-------------------------|
| 1. Проектные работы | 1241,3 |
| 2. Аренда земельного участка на период строительства | 387,4 |
| 3. Строительно-монтажные работы | 112848,2 |
| 4. Устройство площадок и проездов | 4089,3 |
| 5. Технологическое присоединение объекта к сетям | 1831,8 |
| 6. Производственное оборудование | 58089,2 |
| 7. Нематериальные активы | 1300,0 |
| Итого инвестиционных вложений по проекту | 179787,1 |

При этом необходимо учитывать определенный ранее объем производства продукции. Предполагается, что проектные, строительно-монтажные работы и ввод объекта в эксплуатацию займут первые полгода реализации проекта (1-е полугодие первого года реализации проекта).

Таким образом, для реализации регионального инвестиционного проекта необходимы инвестиции в размере 179,78 млн руб. Все капитальные вложения предполагается осуществить за первое полугодие.

Исходя из вышеизложенных объемов производства продукции и потребности в инвестициях расчетная потребность в персонале составляет 25 чел. Наибольшая потребность при реализации проекта приходится на рабочие специальности.

Затраты на оплату труда персонала представлены в таблице 6.9

Таблица 6.9 – Затраты на оплату труда персонала по проекту

| Показатель | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год | 6 год |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 2025 г. | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| 1. Численность работающих по проекту, чел. | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 2. Средняя заработная плата одного сотрудника в месяц, руб. | 67187,1 | 70009,0 | 72809,3 | 75721,7 | 78750,6 | 81113,1 |
| 3. Зарплата всех работающих за год, тыс. руб. (1 год реализации проекта - за полугодие) | 10078,1 | 21002,7 | 21842,8 | 22716,5 | 23625,2 | 24333,9 |
| 4. Страховые взносы от заработной платы, тыс. руб. | 3073,8 | 6405,8 | 6662,1 | 6928,5 | 7205,7 | 7421,8 |

Проектом предполагается ежегодная индексация заработной платы на уровень предполагаемой инфляции (индексы приведены в исходных данных).

Затраты на производство продукции.

На производство продукции требуются следующие виды материальных ресурсов:

- ФТС;
- кирпичная пыль, шлак;
- модифицирующие добавки;
- известь;
- электроэнергия;
- вода;
- пропан.

В расчетах затрат на материальные ресурсы принимаем тот факт, что основное сырье для производства продукции является по сути побочным продуктом от основной деятельности предприятий Томской области. Стоимость коммунальных услуг рассчитана по нормативам исходя из потребностей производства.

Расчет затрат на производство продукции учитывает прогнозируемые годовые объемы производства и представлен в таблице 6.10.

Таблица 6.10 – Затраты на производство продукции

| Показатель, тыс. руб. | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год | 6 год |
|--|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | 2025 г. | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| Сырье и материалы | 22853,7 | 52816,6 | 57288,0 | 63571,7 | 69023,6 | 75130,7 |
| Затраты на оплату труда | 10078,1 | 21002,7 | 21842,8 | 22716,5 | 23625,2 | 24333,9 |
| Страховые взносы во внебюджетные фонды | 3073,8 | 6405,8 | 6662,1 | 6928,5 | 7205,7 | 7421,8 |
| Амортизация | 4078,4 | 8156,9 | 8156,9 | 8156,9 | 8156,9 | 8156,9 |
| Прочие | 4041,6 | 9358,5 | 10151,3 | 11264,8 | 12230,9 | 12925,3 |
| Итого | 44125,6 | 97740,6 | 104101,1 | 112638,5 | 120242,2 | 127968,6 |

Прочие затраты включают затраты на коммунальные услуги, земельный налог, рекламу, переобучение и повышение квалификации работников

предприятия (1 раз в 3 года) и другие расходы, которые могут возникнуть в ходе производства продукции. Себестоимость продукции приведена в таблице 6.11

Таблица 6.11 – Себестоимость единицы продукции (блоки на основе фторангидрита)

| Статья затрат | Стоимость, руб./блок |
|--|----------------------|
| Сырье и материалы | 30,9 |
| Затраты на оплату труда | 22,1 |
| Страховые взносы во внебюджетные фонды | 6,7 |
| Амортизация | 7,5 |
| Прочие | 9,1 |
| Итого | 76,3 |

Таблица 6.12 – Себестоимость единицы продукции (сухая строительная смесь)

| Статья затрат | Стоимость, тыс. руб./тонну |
|--|----------------------------|
| Сырье и материалы | 9,4 |
| Затраты на оплату труда | 1,9 |
| Страховые взносы во внебюджетные фонды | 0,6 |
| Амортизация | 1,2 |
| Прочие | 0,7 |
| Итого | 13,8 |

Исходя из проведенного анализа рынка в части сложившегося уровня цен на аналогичную продукцию, а также учитывая прогнозируемые затраты на производство продукции, установим средний уровень цен на продукцию в размере 110 руб. за 1 блок, 30 тыс. руб. за 1 тонну сухой строительной смеси.

Таблица 6.13 – Цена реализации продукции по проекту

| Показатели | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год | 6 год |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 2025 г. | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| 1. Цена блока, за штуку, руб. | 110,0 | 114,7 | 119,0 | 123,4 | 127,9 | 131,8 |
| в том числе НДС, руб. | 18,3 | 19,1 | 19,8 | 20,6 | 21,3 | 22,0 |
| 2. Цена смеси, за тонну, тыс. руб. | 30,0 | 31,3 | 32,4 | 33,6 | 34,9 | 35,9 |
| в том числе НДС, тыс. руб. | 5,0 | 5,2 | 5,4 | 5,6 | 5,8 | 6,0 |

Данная цена ниже среднерыночной, сложившейся в регионе, что обусловлено относительно низкими затратами на сырье. Также примем ежегодную индексацию цен на оба выпускаемых материала исходя из прогнозируемых индексов цен производителей по виду деятельности «Производство прочей неметаллической минеральной продукции» (индексы приведены в исходных данных). Следует отметить, что данный уровень цен не учитывает транспортные

расходы готовой продукции до потребителя. Расчет финансовых результатов представлен в таблице 6.14.

Таблица 6.14 – Финансовые результаты при реализации проекта

| Показатели | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год | 6 год |
|---|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 2025 г. | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1. Выручка от реализации продукции, включая НДС, тыс. руб. | 76839,8 | 178096,9 | 192591,3 | 213099,5 | 230707,4 | 243805,8 |
| в том числе: | | | | | | |
| 2. НДС, тыс. руб. | 12806,6 | 29682,8 | 32098,6 | 35516,6 | 38451,2 | 40634,3 |
| 3. Выручка от реализации продукции за минусом НДС, акцизов и аналогичных обязательных платежей (стр. 1– 2), тыс. руб. | 64033,2 | 148414,1 | 160492,8 | 177582,9 | 192256,2 | 203171,5 |
| 4. Общие затраты на производство и сбыт продукции (услуг), всего (стр. 4.1 +4.3 +4.4 + 4.5 + 4.6 -4.2), тыс. руб. | 40756,7 | 89833,2 | 95482,2 | 103007,4 | 109738,9 | 116475,9 |
| 4.1. Материальные затраты, тыс. руб. | 22853,7 | 52816,6 | 57288,0 | 63571,7 | 69023,6 | 75130,7 |
| 4.2. НДС по материальным затратам (возмещаемый), тыс. руб. | 3809,0 | 8802,8 | 9548,0 | 10595,3 | 11503,9 | 12521,8 |
| 4.3. Заработная плата, тыс. руб. | 10078,1 | 21002,7 | 21842,8 | 22716,5 | 23625,2 | 24333,9 |
| 4.4. Страховые взносы во внебюджетные фонды, тыс. руб. | 3073,8 | 6405,8 | 6662,1 | 6928,5 | 7205,7 | 7421,8 |
| 4.5. Амортизация основных фондов и нематериальных активов, тыс. руб. | 4078,4 | 8156,9 | 8156,9 | 8156,9 | 8156,9 | 8156,9 |
| 4.6. Прочие затраты, тыс. руб. | 4041,6 | 9358,5 | 10151,3 | 11264,8 | 12230,9 | 12925,3 |
| 4.7. Затраты на аренду земельного участка, тыс. руб. | 387,4 | 842,8 | 876,5 | 911,6 | 948,0 | 976,5 |
| 4.8. Земельный налог, тыс. руб. | 52,7 | 52,7 | 52,7 | 52,7 | 52,7 | 52,7 |
| 5. Финансовый результат (прибыль или убыток) (стр. 3– 4), тыс. руб. | 23276,5 | 58580,8 | 65010,6 | 74575,5 | 82517,2 | 86695,6 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 6. Налоги, относимые на финансовый результат, всего, тыс. руб. | 575,1 | 511,2 | 447,3 | 383,4 | 319,5 | 255,6 |
| в том числе: | | | | | | |
| 6.1. Налог на имущество предприятий с учетом налоговой льготы | 575,1 | 511,2 | 447,3 | 383,4 | 319,5 | 255,6 |
| 7. Налогооблагаемая прибыль (стр. 5– 6), тыс. руб. | 22701,4 | 58069,7 | 64563,3 | 74192,1 | 82197,7 | 86440,0 |
| 8. Налог на прибыль с учетом налоговой льготы, тыс. руб. | 4880,8 | 12485,0 | 13881,1 | 15951,3 | 17672,5 | 18584,6 |
| часть в ФБ | 1816,1 | 4645,6 | 5165,1 | 5935,4 | 6575,8 | 6915,2 |
| часть в РБ | 3064,7 | 7839,4 | 8716,0 | 10015,9 | 11096,7 | 11669,4 |
| размер льготы (условие выполняется, менее 5,26 % от стоимости имущества) | 794,6 | 2032,4 | 2259,7 | 2596,7 | 2876,9 | 3025,4 |
| 9. Чистая прибыль (стр. 7–8), тыс. руб. | 17820,6 | 45584,7 | 50682,2 | 58240,8 | 64525,2 | 67855,4 |
| 10. Остаток денежных средств на счете по итогам года (стр. 9 + 4.5), тыс. руб. | 21899,1 | 53741,6 | 58839,1 | 66397,7 | 72682,1 | 76012,3 |
| 11. Рентабельность продаж, % | 23,2 | 25,6 | 26,3 | 27,3 | 28,0 | 27,8 |

Необходимо отметить, что на всем горизонте расчета наблюдается положительная динамика финансовых результатов. При реализации проекта достигается рентабельность продаж в диапазоне 23,2–28 %.

Определим стоимость предоставления земельного участка в аренду. Стоимость аренды земельного участка была рассчитана согласно Положению «О переходе на взимание арендной платы за пользование земельными участками, находящимися в муниципальной собственности и предоставленными в аренду от имени муниципального образования Город Томск, от кадастровой стоимости земельных участков» (с изменениями на 5 сентября 2023 года, утверждено решением Думы г. Томска от 05.07.2011 № 172. Краткая характеристика земельного участка приведена в таблице 6.15.

Таблица 6.15 – Краткая характеристика земельного участка

| Параметр | Значение |
|-----------------------------------|---|
| Адрес земельного участка | Россия, Томская область, городской округ ЗАТО Северск, г. Северск, ул. Сосновая, з/у 4/12 |
| Площадь земельного участка, кв. м | 5 556 |
| Кадастровый номер | 70:22:0010702:57 |
| Разрешенное использование | Для эксплуатации и обслуживания нежилого здания |
| Кадастровая стоимость, руб. | 3 510 000 |

Размер годовой арендной платы за земельный участок определяется по формуле

$$A = S_{\text{ан}} * \text{УКС} * C * K,$$

где A – сумма арендной платы за год, руб.;

$S_{\text{ан}}$ – площадь земельного участка, облагаемая арендной платой, кв. м;

УКС – средний уровень кадастровой стоимости 1 кв. м земель, расположенных в границах муниципального образования «Город Томск», утвержденный в разрезе групп видов разрешенного использования (сегментов) уполномоченным исполнительным органом государственной власти Томской области в сфере государственной кадастровой оценки в соответствии с пунктом 2 статьи 66 Земельного кодекса Российской Федерации, руб/кв. м;

C – ставка арендной платы за землю, установленная для конкретного вида разрешенного использования земельного участка, %;

K – коэффициент к ставке арендной платы, установленный для конкретного вида разрешенного использования земельного участка, экономической деятельности арендаторов и площади земельного участка.

Площадь земельного участка, облагаемая арендной платой, $S_{\text{ап}}$, кв. м = 5 556. Средний уровень кадастровой стоимости 1 кв. м земель, УКС, руб/кв. м на 2022 г. составил 681,44 руб/кв. м. Ставка арендной платы составила 4 %. Коэффициент инфляции на 2024 г. – 4,9. Величина арендной платы за 2025 г. составит 774,7 тыс. руб/год [270].

Оценка коммерческой эффективности проекта

Для оценки коммерческой эффективности проекта необходимо обосновать значение нормы дисконта по проекту. С учетом сложной экономической обстановки норма дисконта определялась кумулятивным методом:

$$R = R_b + R_i + R_r,$$

где R_b – базовая ставка, принята по средней арифметической процентной ставке по вкладам физических лиц в рублях на долгосрочный период (свыше 3 лет), по данным ЦБ РФ 13,38 %;

R_i – поправка на инфляцию, с учетом прогнозной динамики ИПЦ в Томской области принята в размере 3 %;

R_r – поправка на риск, принята в размере 1,5 %.

Итого норма дисконта составила 17,88 %.

Таблица 6.16 – Оценка коммерческой эффективности от реализации регионального инвестиционного проекта

| Показатель | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| 1. Инвестиции на реализацию проекта, тыс. руб. | | | | | |
| 2. Чистый доход от реализации проекта, тыс. руб. | 53741,6 | 58839,1 | 66397,7 | 72682,1 | 76012,3 |
| 3. Чистый поток денежных средств от реализации проекта на шаге горизонта расчета, тыс. руб. | 53741,6 | 58839,1 | 66397,7 | 72682,1 | 76012,3 |
| 4. Коэффициент дисконтирования | 0,7196 | 0,6105 | 0,5179 | 0,4393 | 0,3727 |

| | | | | | |
|---|----------|----------|----------|---------|---------|
| 5. Дисконтированный чистый поток денежных средств, тыс. руб. | 38675,0 | 35920,7 | 34386,9 | 31932,1 | 28329,8 |
| 6. Дисконтированный чистый поток денежных средств нарастающим итогом, тыс. руб. | -95264,7 | -59343,9 | -24957,1 | 6975,0 | 35304,8 |

Внутренняя норма доходности по проекту (IRR) составила 28,3 %, это достаточно высокая ставка для проектов данной сферы, что говорит о хорошей доходности проекта, а также об устойчивости проекта к рискам. Срок окупаемости проекта составит пять лет, т. е. через данный период времени инвестиции, вложенные в проект, начнут приносить прибыль.

Оценка бюджетной эффективности проекта

Для оценки бюджетной эффективности проекта определим индекс бюджетной эффективности по формуле

$$I_{\sigma} = \frac{\sum_{t=1}^T \frac{D_t^{\sigma}}{(1+R)^t}}{\sum_{t=1}^T \frac{Z_t^{\sigma}}{(1+R)^t}}$$

где I_{σ} – индекс бюджетной эффективности;

D_t^{σ} – доходы бюджета от реализации проекта на шаге горизонта расчета t ;

Z_t^{σ} – расходы бюджета на реализацию проекта на шаге горизонта расчета t ;

R – ставка дисконтирования.

При оценке бюджетной эффективности ставку дисконтирования R можно принять по безрисковой ставке доходности долгосрочных депозитов физических лиц, т. е. $R = 13,38 \%$.

Оценку бюджетной эффективности выполним для консолидированного бюджета региона, т. к. федеральный бюджет не несет затрат по реализации проекта. Доходы бюджета от реализации данного проекта составляют налоги, поступающие в бюджетную систему от организации производства строительных материалов.

Затраты бюджета на реализацию проекта включают в себя затраты на подключение объекта к сетям (в части, компенсируемой из регионального бюджета).

Таблица 6.17 – Оценка бюджетной эффективности от реализации регионального инвестиционного проекта

| Показатель | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год | 6 год |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | 2025 г. | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| 1. Затраты бюджета на реализацию проекта, тыс. руб., в том числе: | 1831,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1.1. Затраты на подключение объекта к сетям | 1831,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2. Доходы бюджета от реализации проекта, тыс. руб., в том числе: | 3639,8 | 8350,6 | 9163,3 | 10399,3 | 11416,2 | 11925,0 |
| 2.1. Налог на прибыль | 3064,7 | 7839,4 | 8716,0 | 10015,9 | 11096,7 | 11669,4 |
| 2.2. Налог на имущество организаций | 575,1 | 511,2 | 447,3 | 383,4 | 319,5 | 255,6 |
| 4. Коэффициент дисконтирования | 0,8820 | 0,7779 | 0,6861 | 0,6051 | 0,5337 | 0,4707 |
| 5. Дисконтированные затраты бюджета, тыс. руб. | 1615,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 6. Дисконтированные доходы бюджета, тыс. руб. | 3210,2 | 6496,0 | 6287,0 | 6293,0 | 6093,1 | 5613,6 |

Индекс бюджетной эффективности по результатам расчетов составил 21,04, следовательно, вложения в проект принесут доходы бюджету, поэтому администрация будет заинтересована в реализации данного проекта.

Оценка социальной и общественной эффективности проекта

Социальная эффективность проекта заключается в создании рабочих мест и способствовании роста доходов населения региона. Социальная эффективность также состоит в возможности экономии затрат населения при покупке строительных материалов в результате снижения цен на рынке стройматериалов из-за создания дополнительной рыночной конкуренции вследствие реализации проекта.

Общественная эффективность проекта состоит в создании дополнительной добавленной стоимости в результате организации производственной деятельности и оценке её вклада в валовой региональный продукт региона. Валовая добавленная стоимость при реализации проекта рассчитывается как

$$\text{ВДС} = \text{Прибыль} + \text{ЗП} + \text{Ам},$$

где Прибыль – прибыль от реализации проекта до вычета налогов;

ЗП – заработная плата по проекту;

A_m – амортизация, начисленная по проекту.

Таблица 6.18 – Оценка вклада проекта в формирование валового регионального продукта

| Показатель | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | 2026 г. | 2027 г. | 2028 г. | 2029 г. | 2030 г. |
| 1. Валовая добавленная стоимость, создаваемая проектом в год, млн руб. | 94,1 | 101,7 | 112,4 | 121,5 | 126,6 |
| 2. Валовой региональный продукт без учета реализации проекта, млн руб. ¹ | 1107853,4 | 1190241,4 | 1216426,7 | 1243188,1 | 1270538,2 |
| 3. Валовой региональный продукт с учетом реализации проекта, млн руб. | 1107947,5 | 1190343,1 | 1216539,1 | 1243309,6 | 1270664,8 |
| 4. Рост валового регионального продукта в результате реализации проекта, % | 100,01 | 100,01 | 100,01 | 100,01 | 100,01 |

Как следует из данных таблицы 6.18, реализация проекта обеспечит прирост валовой добавленной стоимости до 112 млн руб. или в среднем приведёт к росту ВРП на примерно 0,01 % в год.

Расчет энергоэффективности при механическом диспергировании ФТС

Для расчета энергоэффективности многокамерной шаровой мельницы, принятой для механического диспергирования ФТС использованы следующие величины:

1. Удельный расход энергии ($W_{уд}$): $W_{уд} = P / M_{см}$;

где: P – установочная мощность технологической машины;

$M_{см}$ – количество выпускаемой продукции за смену

2. Расход электроэнергии ($P_{расч.}$): $P_{расч.} = M_{см} \cdot W_{уд} / T_{см}$.

где: $M_{см}$ - выпуск за смену единиц продукции;

$W_{уд}$ - расход электроэнергии на единицу продукции;

$T_{см}$ - продолжительность смены.

¹ С 2028 г. показаны прогнозные значения ВРП исходя из темпов роста ВРП в Прогнозе социально-экономического развития.

Для сравнительного расхода электроэнергии в качестве стандартного помольного агрегата выбрана трубная мельница, производительностью не более 1 т/час и мощностью 2000 Квт. Это наиболее распространенный помольный агрегат, используемый для измельчения твердых сырьевых материалов. По конструкции основных сборочных единиц трубные мельницы не отличаются от шаровых, длина которых в 2 раза превышает их диаметр. При вращении барабана шары под действием центробежной силы раздробливают при ударе куски материала, вращение барабана также приводит к растиранию кусков. [271, 272]. Сравнительные результаты по энергоэффективности представлены в таблице 6.19.

Таблица 6.19 - Расход расчетного количества электроэнергии на активацию ФТС

| № п/п | Установочная мощность (P), кВт | | Кол-во выпускаемой продукции (M _{см}) | Удельный расход энергии (W _{уд}) | | Продолжительность смены (T _{см.}) | Расход электроэнергии (P _{расч.}), кВт |
|--|--------------------------------|------------------------------------|---|--|--------------------------------|---|--|
| | для трубной мельницы | для многокамерной шаровой мельницы | | Для трубной мельницы | Многокамерная шаровая мельница | | |
| Для производства блоков | | | | | | | |
| 1 | 2000 | 300 | 38 | 52,6 | - | 8 | 249,4 |
| 2 | - | 300 | 38 | - | 7,9 | 8 | 37,5 |
| Для производства сухих строительных смесей | | | | | | | |
| 3 | 2000 | - | 1,5 | 1333 | - | 8 | 250 |
| 4 | - | 300 | 1,5 | - | 200 | 8 | 37,5 |

По результатам проведенных расчетов расход электроэнергии при использовании многокамерной шаровой мельницы ниже при заданной производительности проекта по производству стеновых блоков и сухих строительных смесей.

По результатам проведенных расчетов можно сделать вывод, что инновационный проект производства стеновых и отделочных материалов на основе фторангидрита является эффективным и может быть рекомендован к реализации. Расчёт показателей коммерческой (экономической) эффективности показал, что даже в текущей сложной экономической ситуации проект эффективен. Индекс бюджетной эффективности получился достаточно высоким (21,04), следовательно, вложения в проект принесут доходы бюджету. Реализация

проекта обеспечит прирост валовой добавленной стоимости и в среднем приведёт к росту ВРП на примерно 0,01 % в год. Для населения будут созданы дополнительные рабочие места. Также реализация проекта приведёт к расширению ассортимента строительных материалов, улучшению конкурентной среды и снижению цен на соответствующем сегменте рынка.

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. Дополнены теоретические представления 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 новообразованиями ($N = 0,4-0,6$) 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 виде двухводного гипса и промежуточных двойных солей.

6. Совместное диспергирование увлажненного фторангидритового сырья (влажность 16 %) с добавкой 15 % гипсового вяжущего, содержащего преимущественно полугидрат сульфата кальция 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 двухводного гипса дополнительно диспергируются при перемешивании и адсорбируются на зернах фторангидритового сырья.

7. При одновременном действии активированного фторангидритового сырья различного химического и гранулометрического состава, добавок, основных зол

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 создания 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 «Регион-СК» и строительных площадках ООО «ГенСтройПроект».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы природопользования и энергоресурсосбережения: учебное пособие / В.В. Денисов, И.А. Денисова, Т.И. Дровозова, А.П. Москаленко; под ред. В.В. Денисова. – Санкт-Петербург: Лань, 2018. – 408 с.
2. Российская Федерация. Законы. О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды»: Федеральный закон № 219-ФЗ: [принят Государственной думой 2 июля 2014 года: одобрен Советом Федерации 9 июля 2014 года]. – URL:https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_165823
3. Гипс в малоэтажном строительстве / А.В. Ферронская, В.Ф. Коровяков, И.М. Баранов, А.Ф. Бурьянов; под ред. А.В. Ферронской. – М.: Изд-во АСВ, 2008. – 240 с.
4. Волженский, А.В. Гипсовые вяжущие и изделия / А.В. Волженский, А.В. Ферронская. – Москва: Стройиздат, 1974. – 326 с.
5. Гонтарь, Ю.В. Сухие строительные смеси на основе гипса и ангидрита / Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова, А.Ф. Бурьянов; под общ. ред. А.Ф. Бурьянова. – М: Де Нова, 2010. – 214 с.
6. Лесовик, В.С. Быстротвердеющие композиты на основе водостойких гипсовых вяжущих: монография / В.С. Лесовик, Н.В. Чернышова. – Белгород, 2011. – 123 с.
7. Алтыкис, М.Г. Гипс. Строительные материалы и изделия: учебное пособие / М.Г. Алтыкис, Р.З. Рахимов. – Казань: Казанский инженерно-строительный институт, 1994. – 104 с.
8. Лесовик, В.С. Гипсовые вяжущие материалы и изделия: учебное пособие / В.С. Лесовик, С.А. Погорелов, В.В. Строкова. – Белгород, 2000. – 224 с.
9. Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: сборник материалов X Международной научно-практической конференции, Воронеж, 8 сентября 2021 г. / под ред. А.Ф. Бурьянова. – Москва: Изд-во МИСИ–МГСУ, 2021. – 214 с.

10. Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: сборник материалов XI Международной научно-практической конференции, Карачаево-Черкесская Республика, п. Архыз, 20–21 сентября 2023 г. / под ред. А.Ф. Бурьянова. – Москва: Издательство МИСИ–МГСУ, 2023. – 224 с.

11. Карманова, П.Н. Перспективы использования фторангидрита в производстве строительных материалов и изделий / П.Н. Карманова, С.В. Леонтьев // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – 2022. – Т. 1. – С. 57–61.

12. Чернышова, Н.В. Использование техногенного сырья для повышения водостойкости композиционного гипсового вяжущего / Н.В. Чернышова // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 53–56.

13. Рахимов, Р.З. Состояние и тенденции развития промышленности гипсовых строительных материалов / Р.З. Рахимов, М.И. Халиуллин // Строительные материалы. – 2010. – № 12. – С. 44–46.

Калабина, Д.А. Фторангидритовые композиции для изготовления декоративных архитектурных деталей и скульптурных изделий / Д.А. Калабина, А.М. Александров, Г.И. Яковлев // Строительные материалы. – 2021. – № 11. – С. 52–56.

14. Погорелова, А.С. Исследование взаимного влияния различных фаз сульфата кальция в составе многофазовых гипсовых вяжущих / А.С. Погорелова, В.Г. Клименко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 1. – С. 30–31.

15. Калабина, Д.А. Фторангидритовые композиции для изготовления декоративных архитектурных деталей и скульптурных изделий / Д.А. Калабина, А.М. Александров, Г.И. Яковлев // Строительные материалы. – 2021. – № 11. – С. 52–56.

16. Каприелов, С.С. Новые модифицированные бетоны: монография / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян. – ООО «Типография «Парадиз», 2010. – 258 с

17. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры / А.Ф. Гордина, Г.И. Яковлев, И.С. Полянских [и др.] // Строительные материалы. – 2016. – № 1–2. – С. 90–95.

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

19. Пономаренко, А.А. Особенности нейтрализации и применение фторангидрита при производстве цемента / А.А. Пономаренко, Ф.Л. Капустин // Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Челябинск: ГОУ ВПО ЮрГУ, 2010. – С. 96–98.

21. Использование фторангидрита в производстве пазогребневых перегородок / С.А. Бондаренко, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 68–69.

22. Аниканова, Л.А. Фторангидритовые композиции для малоэтажного строительства: специальность 05.23.05: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Аниканова Любовь Александровна. – Томск, 1997. – 175 с.

23. Ферронская, А.В. Перспективы производства и применения гипсовых материалов в XXI веке / А.В. Ферронская // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: материалы семинара. – Москва, 2002. – С. 11–21.

24. Ратинов, В.Б. О механизме гидратации при твердении минеральных вяжущих веществ / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг, Г.Д. Кучеряева // Гидратация и твердение вяжущих: сб. науч. тр. – Львов, 1981. – С. 78–84.

25. Байков, А.А. Собрание трудов. В 2 томах. Том 5. Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов / А.А. Байков. – Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1948. – 272 с.

26. Ребиндер, П.А. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ / П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова, Е.А. Амелина // Труды VI

Международного конгресса по химии цемента. – Москва: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – С. 58–65.

27. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: учебник для вузов / А.В. Волженский. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Стройиздат, 1986. – 464 с.

28. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем / В.В. Строкова, А.В. Череватова, И.В. Жерновский, Е.В. Войтович // Строительные материалы. – 2012. – № 8. – С. 9–11.

29. Сегалова, Е.Е. Современные физико-химические представления о процессах твердения минеральных вяжущих веществ / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Строительные материалы. – 1960. – № 1. – С. 21.

30. Мак, И.А. Производство гипса и гипсовых изделий / И.А. Мак, В.Б. Ратинов, С.Г. Силенок. – Москва: Госстройиздат, 1961. – 260 с.

31. Solovuyov, L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovuyov // Journal of Applied Crystallography. – 2004. – № 37. – P. 743–749.

32. Журавлев, В.Ф. Химия вяжущих веществ / В.Ф. Журавлев. – Москва: Госхимиздат, 1951. – 207 с.

33. Чемоданов, Д.И. Физико-химическая механика оксидных систем / Д.И. Чемоданов, Н.Н. Круглицкий, Ю.С. Саркисов. – Томск: ТГУ, 1989. – 230 с.

34. Чемоданов, Д.И. Исследования в области вяжущих веществ, формирующих структуры твердения на основе реакций кислотно-основного взаимодействия: диссертация. доктора химических наук: специальность 02.00.01: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Чемоданов Дмитрий Иванович. – Томск, 1973. – 361 с.

35. Кудяков, А.И. Влияние солей на прочностные показатели изделий из безобжиговых гипсовых вяжущих / А.И. Кудяков, Н.В. Дувидзон // Создание и исследование новых строительных материалов. – Томск: Изд-во Томского университета, 1982. – С. 11–14.

36. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – Москва: Стройиздат, 1989. – 186 с.

37. Глекель, Ф.Л. Регулирование гидратационного структурообразования поверхностно-активными веществами / Ф.Л. Глекель, Р.З. Копп, К.С. Ахмедов. – Ташкент: Фан, 1982. – 223 с.
38. Будников, П.П. Гипсовые вяжущие вещества / П.П. Будников. – Ленинград: Госиздат, 1933. – 284 с.
39. Будников, П.П. Ангидритовый цемент / П.П. Будников, С.П. Зорин. – Москва: Промстройиздат, 1954. – 176 с.
40. Сулимова, Е.В. Вопросы твердения ангидритовых вяжущих / Е.В. Сулимова, М.А. Лapidус, М.С. Гаркави // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 25–26.
41. Волженский, А.В. Гипсоцементно – пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, А.В., В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – Москва: Стройиздат, 1971. – 318 с.
42. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – Москва: Стройиздат, 1971. – 224 с.
43. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – Москва: Стройиздат, 1961. – 252 с.
44. Рояк, С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – Москва: Стройиздат, 1983. – 280 с.
45. Алтыкис, М.Г. Повышение физико-механических свойств ангидритового вяжущего электрохимической активацией воды затворения / М.Г. Алтыкис, М.И. Халиулин, Р.З. Рахимов // Современные проблемы строительного материаловедения: тезисы докладов Международной научно-технической конференции. – Самара, 1995. – С. 17.
46. Баженов, Ю.М. Технология сухих строительных смесей: учебное пособие / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов. – Москва, 2003. – 96 с.
47. Алкснис, Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов / Ф.Ф. Алкснис. – Ленинград: Стройиздат, 1988. – 103 с.

48. Шульце, В. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих / В. Шульце, В. Тишер, В. Эттель; под ред. М.М. Сычева. – Москва: Стройиздат, 1990. – 240 с.

49. Изготовление и применение гипсовых строительных материалов / Х. Брюкнер, Е. Дейлер, Г. Фитч [и др.]; под ред. В.Б. Ратинова. – Москва: Стройиздат, 1981. – 223 с.

50. Второв, Б. Влияние активаторов твердения на свойства ангидридовых вяжущих / Б. Второв, Х.-Б. Фишер // Нетрадиционные технологии в строительстве: материалы Второго международного научно-технического семинара. – Томск: ТАСУ, 2001. – С. 371–376.

51. Баранов, И.М. Новые композиционные гипсовые материалы для облицовки фасадов зданий / И.М. Баранов // Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С. 4–6.

52. Сучков, В.П. Гипсовые строительные материалы и изделия, полученные механохимической активацией техногенного сырья: специальность 05.23.05: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Сучков Владимир Павлович. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, 2009. – 41 с.

53. Клименко, В.Г. Ускоренный подбор активизирующих добавок к ангидриду / В.Г. Клименко, Л.Н. Балятинская, А.Н. Володченко // Строительные материалы. – 1990. – № 3. – С. 22–23.

54. Клименко, В.Г. Фазовые переходы синтетического дигидрата сульфата кальция / В.Г. Клименко, А.Н. Володченко, Л.Н. Балятинская // Промышленность строительных материалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений: докл. межд. конф. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1997. – С. 82–86.

55. Садуакасов, М.С. Теоретические основы повышения прочности структуры гипсового камня на основе пластифицированного вяжущего / М.С. Садуакасов, Б.М. Румянцев // Строительные материалы. – 1993. – № 3. – С. 19–22.

56. Деревянко, В.Н. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса / В.Н. Деревянко, А.Г. Чумак, В.Е. Ваганов // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 22–24.

57. Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пуццолановые вяжущие / О.В. Изряднова, Г.И. Яковлев, И.С. Полянских [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 25–27.

58. Исследование роли сульфата калия при проектировании активаторов твердения / А.Ф. Бурьянов, Х.-Б. Фишер, Н.А. Гальцева, Е.Н. Булдыжева // Строительные материалы. – 2021. – № 8. – С. 34–38.

59. Состав и реологические свойства формовочных смесей на композиционном гипсовом вяжущем / Н.В. Чернышева, В.С. Лесовик, М.Ю. Дребезгова [и др.] // Строительные материалы. – 2021. – № 8. – С. 45–52.

60. Применение метакаолина и золы гидроудаления в безобжиговых гипсовых композициях / В.Б. Петропавловская, М.Ю. Завадько, Т.Б. Новиченкова [и др.] // Строительные материалы. – 2021. – № 8. – С. 11–17.

61. Механоактивация в технологии вяжущих систем на основе сульфата кальция / М.С. Гаркави, А.В. Артамонов, Е.В. Колодежная [и др.] // Строительные материалы. – 2025. – № 8. – С. 25–31.

62. Определение прочностных и упругодеформативных характеристик сухих смесей для строительной 3D-печати на гипсовой и цементной основах / Д.А. Синицын, Р.Х. Мухаметрахимов, А.А. Хафизов [и др.] // Строительные материалы. – 2025. – № 8. – С. 9–13.

63. Song, F. Вяжущие на основе сульфата кальция для штукатурных растворов / F. Song, S. Novak, H.-B. Fisher // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: сборник докладов V Международной научно-практической конференции. – Казань, 2010. – С. 99–104.

64. Дребезгова, М.Ю. К вопросу кинетики тепловыделения при гидратации гипсовых вяжущих / М.Ю. Дребезгова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 3. – С. 19–22.
65. Linck, G. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1924. – Bd. 137. – S. 137.
66. Клименко, В.Г. Роль двойных солей на основе сульфатов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ в технологии получения ангидритовых вяжущих / В.Г. Клименко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 12. – С. 119–125.
67. Мещеряков, Ю.Г. Гидравлические вяжущие. Бетоны. Строительные растворы: учебное пособие / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Федоров, В.П. Сучков. – Санкт-Петербург: АНО ДПО «Техническая академия Росатома», 2019. – 200 с.
68. Едаменко, А.С. Многофазовые гипсовые композиционные материалы строительного назначения: специальность 05.23.05: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Едаменко Алена Сергеевна. – Белгород, 2006. – 189 с.
69. Сычугов, С.В. Модификация ангидритового вяжущего термически обработанными железосодержащими гальваническими шламами: специальность 05.23.05: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сычугов Станислав Владимирович. – Казань, 2014. – 242 с.
70. Физико-химические аспекты нейтрализации и грануляции фторангидрита / Р.А. Дубровинский, Н.В. Шевченко, Б.В. Левитан, Е.А. Бураков // Тезисы докладов на VIII Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов. – Полевской, 1987. – С. 131–132.
71. Федорчук, Ю.М. Разработка способов снижения воздействия фтороводородных производств на окружающую среду: монография / Ю.М. Федорчук, Т.С. Цыганкова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 149 с.
72. Пономаренко, А.А. Влияние кондиционирования фторангидрита на свойства портландцемента / А.А. Пономаренко, Ф.Л. Капустин, В.А. Пьячев // Цемент и его применение. – 2011. – № 4. – С. 134–136.

73. Механокомпозиты в вяжущих системах на основе сульфата кальция / М.С. Гаркави, А.В. Артамонов, М.А. Козин, Е.В. Колодежная // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: сборник материалов XI Международной научно-практической конференции. – Москва: Изд-во МИСИ – МГСУ, 2023. – С. 58–63.

74. Халиуллин, М.И. Композиционное ангидритовое вяжущее повышенной водостойкости / М.И. Халиуллин, М.Г. Алтыкис, Р.З. Рахимов // Строительные материалы. – 2000. – № 12. – С. 34–35.

75. Лукьянова, Н.А. Влияние примесей на гипсовые и ангидритовые вяжущие / Н.А. Лукьянова, А.Ф. Бурьянов, Х.-Б. Фишер // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: сборник материалов XI Международной научно-практической конференции. – Москва: Изд-во МИСИ – МГСУ, 2023. – С. 107–112.

76. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, В.А. Крутиков [и др.] // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 70–72.

77. О механизме влияния минеральных и химических добавок на процесс гидратации гипсового вяжущего на основе ангидрита (CaSO_4) / Е.М. Нуриева, А.И. Бахтин, И.Г. Денисов [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 1. – С. 56–62.

78. Возможности нанотехнологий в бетоне / Р. Хела, Я. Марсалова // Нанотехнологии для экологичного и долговечного строительства: международный сборник научных трудов. – Каир, 2010. – С.8 – 15.

79. 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.

80. Чернышова, Н.В. Применение гипсоцементных вяжущих в технологии строительной 3D-печати / Н.В. Чернышова, С.В. Шаталова // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий:

сборник материалов XI Международной научно-практической конференции. – Москва: Изд-во МИСИ – МГСУ, 2023. – С. 200–206.

81. Дополнительные требования к гипсоангидриту как регулятору сроков схватывания цемента / А.М. Дмитриев, И.Е. Ковалёва, А.В. Шутова [и др.] // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 7. – С. 20–23.

82. Патент № 2382743 Российская Федерация, МПК С04В 11/06. Способ получения ангидритового вяжущего: № 2008148450/03: заявл. 08.12.2008: опубл. 27.02.2010 / Пурескина О.А., Гашкова В.И., Петров Н.С., Катышев С.Ф. Бюл. № 6. – 5 с.

83. Патент № 2352537 Российская Федерация, МПК С04В 11/00. Сырьевая смесь для получения безусадочного строительного материала: № 2007133065/03: заявл. 03.09.2007: опубл. 20.04.2009 / Бондаренко С.А., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я., Черных Т.Н., Белкин А.С. Бюл. № 11. – 5 с.

84. Патент № 2384541 Российская Федерация, МПК С04В 28/16, С04В 111/20. Сырьевая смесь для получения безусадочного строительного материала: № 2007133033/03: заявл. 03.09.2007: опубл. 20.03.2010/ Бондаренко С.А., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я., Черных Т.Н., Белкин А.С.; патентообладатель Бондаренко Сергей Алексеевич. Бюл. № 8. – 5 с.

85. Черных, Т.Н. Бетоны на фторангидритовом вяжущем / Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов, С.А. Бондаренко // Технология бетонов. – 2008. – № 3. – С. 54–55.

86. Полистиролбетон на основе фторангидрита / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин [и др.] // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 107–108.

87. Мартыненко, А.А. Переработка твердых отходов СХК и получение на их основе ангидрито-стружечных строительных смесей / А.А. Мартыненко, Ю.А. Моисеенко // Электротехника, Электромеханика и Электротехнологии: материалы XII Региональной научно-практической студенческой конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – С. 203–206.

88. Патент № 2409529 Российская Федерация, МПК С04В28/14, С04В18/24, С04В24/30. 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.

89. Самонивелирующиеся стяжки под полы на основе ангидритового вяжущего из фосфогипса / Ю.А. Гранданс, Е.В. Гирш, Е.В. Моисеева [и др.] // Строительные материалы. – 1989. – № 12. – С. 17.

90. Яковлев, Г.И. Керамический материал на основе фторангидрита / Г.И. Яковлев // Стекло и керамика. – 2002. – № 9. – С. 18–19.

91. Крутиков, В.А. Гипсокерамический материал на основе фторангидритового отхода: специальность 05.23.05: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Крутиков Вячеслав Александрович. – Ижевск, 2001. – 18 с.

92. Федорчук, Ю.М. Продукция ЭКАН – экологически чистые строительные материалы на основе фторангидрита / Ю.М. Федорчук, Т.С. Цыганкова, А.А. Волков // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11. – С. 241–242.

93. Development of new pH-adjusted fluorogypsum-cement-fly ash blends: Preliminary investigation of strength and durability properties / Y. Bigdeli, M. Barbato, M.T. Gutierrez-Wing [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 182. – P. 646–656.

94. Use of slurry fluorogypsum (FG) with controlled pH-adjustment in FG-based blends / Y. Bigdeli, M. Barbato, M.T. Gutierrez-Wing [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 163. – P. 160–168.

95. Bigdeli, Y. Use of a low-cost concrete-like fluorogypsum-based blend for applications in underwater and coastal protection structures / Y. Bigdeli, M. Barbato // OCEANS 2017 – Anchorage. – 2017. – P. 1–5.

96. Garg, M. Energy efficient cement free binder developed from industry waste – A sustainable approach / M. Garg, A. Pundir // European Journal of Environmental and Civil Engineering. – 2017. – V. 21. – № 5. – P. 612–628. – DOI: 10.1080/19648189.2016.1139510

97. Singh, M. Activation of fluorogypsum for building materials / M. Singh, M. Garg // Journal of Scientific and Industrial Research. – 2009. – V. 68. – № 2. – P. 130–134.

98. Аниканова Л.А. Управление процессами структурообразования вяжущих, стеновых и отделочных материалов на основе фторангидритового сырья / Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Ковлер К. // Материалы национальной научно-технической конференции «Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов» - Новосибирск, 2019 г.- С.124-127.

99. 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.

100. 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.

101. 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 (38). – С. 189–195.

102. 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. – С. 153–160.

103. 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.

104. Аниканова, Л.А. Эффективность использования фторангидрита в производстве стеновых и отделочных материалов / Л.А. Аниканова // Вестник

Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 1. – С. 163–171.

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

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

107. Федорчук, Ю.М. Разработка способов снижения воздействия фтороводородных производств на окружающую среду: монография / Ю.М. Федорчук, Т.С. Цыганкова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 149 с.

108. Сударев, Е.А.Чемоданов, Д.И. Интенсификация процессов гидратации и твердения цемента при механохимической и химической активации: диссертация кандидата технических наук: специальность 05.17.11: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сударев Евгений Александрович. – Томск, 2012. – 192 с.

109. Термокинетические исследования в системе «цемент – кремнезем – суперпластификатор – вода» / В.А. Лотов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, О.А. Зубкова // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т. 28. – № 2. – С. 42–49.

110. Лотов, В.А. Основы управления процессами структурообразований во влажных дисперсных системах / В.А. Лотов, В.В. Гурин, А.М. Попов. – Кемерово: Кузбассвуиздат-АСТ, 2006. – 295 с.

111. 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.

112. Патент № 86119 Российская Федерация, МПК В02С 17/00 (2006.01). Многокамерная мельница с мелющими элементами: № 2009113758/22: заявл.

13.04.2009: опубл. 27.08.2009 / Федорчук. Ю.М., Волков А.А., Аниканова Л.А., Похолков Ю.П., Зыкова Н.С., Кудяков А.И. Бюл. № 24.

112. Лотов, В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем. Томск. Издательство ТПУ, 2006. – 192 с.

113. 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, 2021. – V. 151.

114. Dry Mixes for Brickwork Restoration of Old Buildings / L.A. Anikanova, O.V. Volkova, A.I. Kudyakov [et al.] // Glass and Ceramics. – 2020. – V. 77. – № 7–8. – P. 322–326.

115. 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.

116. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем / В.Д. Семенов, Г.Д. Семенова, А.Н. Павлова, Ю.С. Саркисов. – Томск: ТУСУР, 2007. – 251 с.

117. Zur Eigenschaftsbeeinflussung bei der Herstellung von Baumaterialien unter Verwendung von Fluoranhydrit / L.A. Anikanova, A.I. Kudyakov, V.H. Safronov, I. Doldina // Internationale Baustofftagung Ibausil. – Weimar: Bauhaus-Universität, 2006. – S. 749–758.

118. Волкова, О.В. Отделочные сухие строительные смеси на основе фторангидритовых вяжущих: специальность 05.23.05: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Волкова Ольга Витальевна. – Томск, 2015. – 172 с.

119. Рахимов, Р.З. К классификации наполнителей искусственных строительных композиционных материалов / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова // Материалы XV академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции. – Казань, 2010. – С. 213–218.

120. Королев, Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития / Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2014. – № 11. – С. 47.

121. Халиуллин, М.И. Применение отхода производства стройиндустрии – керамзитовой пыли в качестве активной минеральной добавки для получения композиционных гипсовых вяжущих повышенной водостойкости / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Современные проблемы безопасности жизнедеятельности: теория и практика: материалы II Международной научно-практической конференции. – Казань, 2012. – С. 439–445.

122. Активированные наполнители для гипсовых и ангидритовых смесей / М.С. Гаркави, А.В. Артамонов, Е.В. Колодежная [и др.] // Строительные материалы. – 2018. – № 8. – С. 14–17.

123. Влияние минеральных наполнителей на свойства строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова [и др.] // Строительные материалы. – 2012. – № 9. – С. 79–83.

124. Сулейманова, Л.А. Высококачественные энергосберегающие и конкурентноспособные строительные материалы, изделия и конструкции / Л.А. Сулейманова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 1. – С. 9–16.

125. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев. – Новосибирск: Гео, 2009. – 155 с.

126. Федорчук, Ю.М. Применение сульфаткальциевых отходов фтороводородного производства в строительной промышленности / Ю.М. Федорчук // Химическая промышленность. – 2004. – № 2. – С. 62–63.

127. Федорчук, Ю.М. Оценка влияния примесей на свойства техногенного ангидрита / Ю.М. Федорчук // Строительные материалы. – 2004. – № 3. – С. 56–57.

128. Федорчук, Ю.М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение: монография / Ю.М. Федорчук. – Томск: Изд-во ТГУ, 2003. – 110 с.

129. Чернышова, Н.В. Влияние микроармирующих волокон на свойства гипсосодержащих композитов / Н.В. Чернышова, М.Б. Нарышкина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 1. – С. 73–76.

130. Зоткин, А.Г. Применение наполнителей в строительных смесях / А.Г. Зоткин // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 3. – С. 66–69.

131. Регулирование морфологии кристаллогидратов в структуре гипсовой матрицы ультра и нанодисперсными добавками / О.В. Изряднова, А.Ф. Гордина, Г.И. Яковлев, Х.-Б. Фишер // Известия КГАСУ. – 2014. - № 3 (29). – С.1-8 – 113

132. Гайфуллин, А.Р. Состав и структура камня композиционного гипсового вяжущего с известью и гибридной минеральной добавкой / А.Р. Гайфуллин, М.И. Халиуллин, Р.З. Рахимов // Строительные материалы. – 2014. - № 8. – С. 28 – 31.

133. Активация процессов твердения фторангидридных 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.

134. Гасан, Ю.Г. Зологипсоцементные вяжущие и бетоны на их основе / Ю.Г. Гасан, Г.В. Кучерова, С.В. Бондаренко // Резервы производства строительных материалов. – Барнаул, 1997. – Ч. 1. – С. 157–162.

135. Козлова, В.К. Исследование состава продуктов гидратации гипсоцементно-зольных вяжущих веществ / В.К. Козлова, А.В. Вольф, Е.В. Шкробко // Ползуновский альманах. – 2016. – № 3. – С. 96–100.

136. Перспективы применения переработанных топливных золошлаковых отходов гидроудаления в сухих строительных смесях / К.С. Петропавловский, Т.Б. Новиченкова, В.Б. Петропавловская, М. Аль Свейти // Строительные материалы. – 2024. – № 11. – С. 25–30.

137. Пути повышения коррозионной стойкости вяжущих и цементных систем / В.К. Козлова, Л.В. Завадская, Е.В. Божок [и др.]. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2024. – 124 с.

138. Исследование активности отходов тепловых электростанций с позиции применения в составе минеральных вяжущих / И.Ю. Маркова, М.А. Степаненко,

В.В. Строкова Н.О. Лукьяненко // Вестник МГСУ. – 2025. – Т. 20. – Вып. 3. – С. 409–418.

139. Исследование вторичного гипсосодержащего сырья для получения строительных материалов / А.И.Кудяков, Л.А. Аниканова, В.С. Казанцева, А.Т. Пискарева // Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении: материалы международной научно-технической конференции. – Новосибирск. – 2017. – С. 168 – 172.

140. Макеев, А.И. Отсевы дробления гранита как компонентный фактор формирования структуры бетона / А.И. Макеев, Е.М. Чернышов // Строительные материалы. – 2018. – № 4. – С. 56–60.

141. Писаренко, Г.С. Способ ускоренных испытаний долговечности отделочных покрытий зданий / Г.С. Писаренко, В.А. Гусев, М.Ю. Лещинский // Строительные материалы. – 2014. – № 6. – С. 16–17.

142. Влияние зернового состава заполнителя на свойства штукатурных растворов на основе композиционного гипсового вяжущего / С.А. Отман Азми, Н.В. Чернышева, В.П. Денисов, М.Ю. Дребезгова // Строительные материалы. – 2023. – № 8. – С. 35–41. – DOI: 10.31659/0585-430X-2023-816-8-35-41

143. Хрулев, В.М. Развитие представления о композиционных материалах в строительном материаловедении / В.М. Хрулев // Строительные материалы. – 2004. – № 38. – С. 28–29.

144. Лесовик, В.С. Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья / В.С. Лесовик, Н.В. Чернышова, В.Г. Клименко // Известия вузов. – 2012. – № 4. – С. 3–11.

145. Лесовик, В.С. Быстротвердеющие композиты на основе водостойких гипсовых вяжущих: монография / В.С. Лесовик, Н.В. Чернышова. – Белгород, 2011. – 123 с.

146. Чернышова, Н.В. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья: монография / Н.В. Чернышова, В.С. Лесовик, М.Ю. Дребезгова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. – 320 с.

147. Hennig, O. Einfluss von Dolomit auf die Hydratation von Portlandzement / O. Hennig, A. Kudjakow, K. Winkler // Wissenschaftliche Zeitschrift der HAB. – Weimar, 1980. – Н. 4. – S. 187–191.

148. Hennig, O. Der Einflub von Quarz auf die Zusammensetzung der flussigen Phase und der festen Anteils von Zementsuspensionen / O. Hennig, A. Kudjakow, K. Winkler // Wissenschaftliche Zeitschrift HAB. – 1987. – V. 33. – № 5–6. – S. 270–272.

149. Кудяков, А.И. Управление процессами структурообразования и качеством бетона на мелкозернистых песках: специальность 05.23.05: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Кудяков Александр Иванович. – Ленинград, 1990. – 149 с.

150. Давидюк, А.Н. Конструкционно-теплоизоляционные легкие бетоны на стекловидных пористых заполнителях: специальность 05.23.05: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Давидюк Алексей Николаевич. – Ростов-на-Дону, 2009. – 381 с.

151. Завадский, А.Ф. Технология изоляционных строительных материалов и изделий. Часть 1. Стеновые материалы / А.Ф. Завадский. – Новосибирск, 2012. – 192 с.

152. Козлов, В.В. Сухие строительные смеси: учебное пособие / В.В. Козлов. – Москва: Изд-во АСВ, 2000. – 96 с.

153. Аласханов, А.Х. Современные подходы к разработке многокомпонентных вяжущих с использованием техногенного сырья / А.Х. Аласханов, Х.Э. Таймасханов, М.С. Сайдумов, Т.С. – А. Муртазаева // Вестник ГГНТУ. Технические науки – 2022. - №1 (27). – Т. XVIII. - С. 63 – 70.

154. 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.

155. 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.

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

157. Уфимцев, В.М. Попутные минеральные продукты теплоэнергетики в производстве вяжущих: новые возможности / В.М. Уфимцев, Ф.Л. Капустин, В.А. Пьячев // Технология бетонов. – 2009. – № 2. – С. 16–18.

158. Петропавловская, В.Б. Использование минеральных ультрадисперсных модификаторов на основе отходов промышленности в гипсовых композитах / В.Б. Петропавловская // Строительные материалы. – 2018. – № 8. – С. 18–24.

159. Мещеряков, Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю.Г. Мещеряков. – Ленинград: Стройиздат, 1982. – 143 с.

160. Денисов, Г.А. Производство и использование сухих строительных смесей / Г.А. Денисов // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 1. – С. 14–17.

161. Ильичев, В.А. О развитии производства строительных материалов на основе вторичных продуктов промышленности / В.А. Ильичев, Н.И. Карпенко, В.Н. Ямковский // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 36–42.

162. Рецептурный справочник по сухим строительным смесям / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля, И.Н. Медведева [и др.]. – Санкт-Петербург: РИА «Квинтет», 2010. – 318 с.

163. Кузьмина, В.П. Составы и способы получения сухих строительных смесей / В.П. Кузьмина // Сухие строительные смеси. – 2018. – № 5. – С. 25–30.

164. Аниканова, Л.А. Стеновые и отделочные материалы с использованием фторангидрита / Л.А. Аниканова, А.И. Кудряков, О.В. Волкова // Труды БрГУ. – Братск, 2015. – Т. 1. – С. 230–234.

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

166. The influence of polymer-silicate liquid on water resistance of composite binders of acid fluorides / L.A. Anikanova, A.I. Kudyakov, O.V. Nikitina, E.V. Mitrokhina // Weimarer Gipstagung. – Weimar, 2014. – S. 183–190.

167. Яковлев, Г.И. Фторангидритовое вяжущее для самовыравнивающихся смесей для изготовления каменных полов // 14 Internationale Baustofftagung “Ibausil”. Tagungsbericht-Band 1. – Weimar, 2000. – S. 2/0871–2/0879.

168. Гайнутдинов, А.К. Эффективные штукатурные и напольные смеси на вяжущих из природного ангидрита: специальность 05.23.05: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гайнутдинов Анатолий Камилевич. – Красково, 2007. – 19 с.

169. Аниканова, Л.А. Водостойкие стеновые материалы с использованием ангидритовых вяжущих / Л.А. Аниканова, А.И. Курмангалиева, А.Т. Пискарева, В.С. Казанцева // Материалы VI международной научно-практической конференции: Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный баланс модернизации и инновационного развития экономики. – Томск, 2016. – С. 374 - 378

170. Эффективные сухие смеси для ремонтных работ и восстановительных работ / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, Д.А. Беликов [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 82–85.

171. Ферронская, А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник / А.В. Ферронская. – Москва: Изд-во АСВ, 2004. – 488 с.

172. Сучков, В.П. Гипсовые строительные материалы и изделия, полученные механохимической активацией природного и техногенного сырья: учебное пособие / В.П. Сучков. – Нижний Новгород: ННГАСУ, 2017. –133 с.
173. Федулов, А.А. Технология гипсовых отделочных материалов и изделий: /А.А. Федулов. – Москва: ООО РИФ «Стройматериалы». – 2018. – 240 с.
174. Гипс, его исследование и применение: материалы Международной научно-практической конференции / под ред. А.Ф. Бурьянова, И.В. Бессонова. – Москва: Реклама и продвижение, 2005. – 248 с.
175. Поверхностные явления и дисперсные системы / С.Н. Карбаинов, Н.П. Пикула, А.С. Анисимова [и др.]. – Томск, 2005. – 126 с.
176. Бойнович, Л.Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применения / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 619–637.
177. Cassie, A.B.D. Wettability of porous surfaces / A.B.D. Cassie, S. Baxter // Trans. Faraday Soc. – 1944. – V. 40. – P. 546.
178. Air-trapping on biocompatible nanopatterns / E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan [et al.] // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 11230–11233.
179. Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography / J.Y. Shiu, C.W. Kuo, P.L. Chen [et al.] // Chem. Mater. – 2004. – V. 16. – P. 561–564.
180. Superliquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups / M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura [et al.] // Langmuir. – 2005. – V. 21. – P. 7299.
181. Superhydrophobic Films from Raspberry-Like Particles / W. Ming, D. Wu, R. van Benthem [et al.] // Nano Lett. – 2005. – V. 5. – P. 2298–2301.
182. Superhydrophobic Bionic Surfaces with Hierarchical Microsphere/SWCNT Composite Arrays / Y. Li, X.J. Huang, S.H. Heo [et al.] // Langmuir. – 2007. – V. 23. – P. 2169.
183. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles / J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu [et al.] // Langmuir. – 2007. – V. 23. – P. 7293–7298.

184. Создание биоцидных покрытий с использованием стабилизации наночастиц серебра в водных акриловых дисперсиях / В.В. Строкова, П.С. Баскаков, А.М. Айзенштадт, В.В. Нелюбова // Международный технологический журнал. – 2020. Т. 11. – Вып. 1. – С. 5–14.

185. Патент № 2524713 Российская Федерация, МПК С04В 41/68. Композиция для пропитки поверхностей гипсосодержащих изделий: № 2013112961/03: заявл. 22.03.2013: 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.

186. 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.

187. Патент № 2022111309 Российская Федерация, МПК С04В 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.

188. 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.

189. Шароховская, И.М. Система управления отходами в России. Анализ, проблемы, решение / И.М. Шароховская, Ф.И. Таран, Ю.Н. Ясаков // Рециклинг отходов. – 2008. – № 1. – С. 18–21.

190. Федорчук, Ю.М. Автоматизация системы управления сульфаткальциевыми отходами в ресурсосберегающей технологии получения профильных строительных изделий / Ю.М. Федорчук, О.Н. Русина, М.А. Саденова // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2015. – № 1. – С. 4–8.

191. Безотходная технология в промышленности / Б.Н. Ласкорин, Б.Н. Громов, А.П. Цыганов, В.Н. Сенин. – Москва: Стройиздат, 1986. – 155 с.
192. Гидрофобные материалы в строительстве / Н.Н. Дебелова, Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов [и др.]. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2016. – 180 с.
193. Плеханова, Т.А. Магнезиальные композиционные материалы, модифицированные сульфатными добавками: специальность 05.23.05: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Плеханова, Татьяна Анатольевна. – Казань, 2005. – 22 с.
194. Яковлев, Г.И. Магнезиальное вяжущее, модифицированное ангидритом / Г.И. Яковлев, Т.А. Плеханова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 3. – С. 34–35.
195. 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. – Т. 22. – № 1. – С. 106–117. – DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-1-106-117
196. Патент № 74385 Российская Федерация, МПК С04В 38/00 (2006.01). Строительное изделие из поризованного гипсобетона: № 2008107495/22: заявл. 26.02.2008; опубл. 27.06.2008 / Кудряков А.И., Аниканова Л.А., Редлих В.В. Бюл. № 18.
197. Патент № 2017110628 Российская Федерация, МПК С04В 38/02 (2006.01), С04В 28/14 (2006.01). Конструкционно-теплоизоляционный материал: № 2017110628: заявл. 29.03.2017; опубл. 07.05.2018 / Курмангалиева А.И., Аниканова Л.А., Кудряков А.И., Саркисов Ю.С., Волкова О.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет». Бюл. № 13.
198. Строительное материаловедение: учебное пособие / Г.С. Семеняк, Б.Я. Трофимов, М.Д. Бутакова, С.Н. Погорелов; под ред. Г.С. Семеняка. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008. – 450 с.

199. Загороднюк, Л.Х. Сухие теплоизоляционные смеси на композиционных вяжущих: монография / Л.Х. Загороднюк. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – 216 с.
200. Маркина, С.Г. Влияние поровой структуры неорганических материалов на процесс гидрофобизации кремнийорганическими водорастворимыми жидкостями / С.Г. Маркина // Труды НГАСУ. – Новосибирск: НГАСУ, 2001. – Вып. 4. – С. 180–184.
201. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – Москва: Изд-во АСВ, 2002. – 500 с.
202. Формирование пористых структур в технологии строительных материалов на основе строительного гипса / А.И. Курмангалиева, Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков [и др.] // Нанотехнологии в строительстве. – 2023. – Т. 15 (4). – С. 319–327. – DOI: 10.15828/2075 8545-2023-15-4-319-327
203. Технология производства гипсокерамического материала / Т.А. Плеханова, В.А. Крутиков [и др.] // Стекло и керамика. – 2003. – № 12. – С. 26–28.
204. Яковлев, Г.И. Жидкофазное спекание фторангидрита при синтезе гипсокерамических материалов / Г.И. Яковлев, В.И. Кодолов // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. – Вып. 1. – С. 97–100.
205. 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.
206. 112. Композиционное ангидритошлаковое вяжущее центробежно-ударного измельчения / М.С. Гаркави, А.В. Артамонов, Е.В. Колодяжная, А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 16–18.
207. Скрипникова, Н.К. Комплексное использование золошлаковых отходов Томской области для получения различных видов строительных материалов / Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 2. – С. 245–249.

208. Кузнецов, Л.В. Декоративный силикатный кирпич с добавкой шлама кислородно-конвертерного производства / Л.В. Кузнецов, Т.Н. Меньшикова // Строительные материалы. – 2007. – № 10. – С. 18–19.

209. Лесовик, В.С. Генетические основы энергосбережения в промышленности строительных материалов / В.С. Лесовик // Известия вузов. Строительство. – 1994. – № 7–8. – С. 96–100.

210. Семенов, А.А. Анализ состояния российского рынка силикатного кирпича / А.А. Семенов // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 4–5.

211. Володченко, А.Н. Силикатные автоклавные материалы с использованием нанодисперсного сырья / А.Н. Володченко, В.С. Лесовик // Строительные материалы. – 2008. – № 11. – С. 42–45.

212. Оптимизация расчетов составов известково-песчаной смеси для формования силикатного кирпича // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 20–23.

213. Mohammed, Feisal. Sustainability assessment of symbiotic processes for the reuse of phosphogypsum / Feisal Mohammed, K. Wahidul, Biswas, Hongmei Yao, Moses Tadé // Journal of Cleaner Production. - vol. 188. – 2018. - pp. 497-507.

214. Недосенко, И.В. Гипсовые и гипсошлаковые композиции на основе природного сырья и отходов промышленности / И.В. Недосенко, В.В. Бабков, С.С. Юнусова [и др.] // Строительные материалы. – 2012. – № 8. – С. 66–67.

215. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция / В.В. Белов, А.Ф. Бурьянов, Г.И. Яковлев [и др.]. – Москва: Де Нова, 2012. – 196 с.

216. Лосев, Ю.Г. Преимущества малоэтажного гипсобетонного строительства / Ю.Г. Лосев // Применение технологий переработки отходов промышленности: сборник материалов XI Международной научно-практической конференции. – Москва: Изд-во МИСИ – МГСУ, 2023. – С. 107–112.

217. Урханова, Л. Использование отходов авиационной промышленности Республики Бурятия для производства гипсовых вяжущих и изделий /

Л. Урханова, Я. Щукина, Н. Архинчеева // Материалы 2-й Веймарской гипсовой конференции. – Веймар, 2014. – С. 457–465.

218. Патент на изобретение № 2409529 Российская Федерация, МПК С04В 28/14 (2006.01), С04В 18/24 (2006.01), С04В 24/30 (2006.01). Теплоизоляционный композиционный материал: № 2009122275/03: заявл. 10.06.2009; опубл. 20.01.2011 / Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Пименова Л.Н., Редлих В.В. Бюл. № 2.

219. Ферронская, А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник / А.В. Ферронская. – Москва: Изд-во АСВ, 2004. – 488 с.

220. Ограждающие конструкции с использованием фторангидридных материалов / Л.А. Аниканова, О.В. Волкова, В.В. Редлих [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 2. – С. 144–152.

221. Остроухов, А.В. Анализ современного состояния автоматизации процесса производства сухих строительных смесей / А.В. Остроухов, П.А. Вэй, Н.Е. Суркова // Механизация строительства. – 2014. – № 7. – С. 59–63.

222. Петропавловская, В.Б. Малоэнергоемкие гипсовые строительные композиты: монография / В.Б. Петропавловская, В.В. Белов, Т.Б. Новиченкова. – Тверь: Редакционно-издательский центр Тверского государственного технического университета, 2014. – 136 с.

223. Горленко, Н.П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2011. – 263 с.

224. Гаркави, М.С. Формирование структуры композиционного цемента в процессе измельчения / М.С. Гаркави, С.А. Дергунов, С.В. Сериков // Строительные материалы. – 2021. – № 10. – С. 65–68.

225. Александрова, О.В. Методы исследования и контроля качества строительных материалов // О.В. Александрова, В.Г. Соловьев, О.Н. Староверова. – Москва: МГСУ, 2020. – 31 с.

226. Долгорёв, А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: Физико-химический анализ: справочное пособие / А.В. Долгорёв. – Москва: Стройиздат, 1990. – 456 с.

227. Погодина, Т.М. Современные строительные материалы для общестроительных работ: справочное пособие / Т.М. Погодина. – Санкт-Петербург: Профикс, 2003. – 512 с.

228. Саркисов, Ю.С. Синергетика и принципы неравновесного строительного материаловедения / Ю.С. Саркисов, Т.В. Кузнецова // Техника и технология силикатов. – 2009. – № 4. – С. 2–6.

229. Верещагин, В.И. Синергетические принципы создания строительных и композиционных материалов полифункционального назначения / В.И. Верещагин, Л.П. Рихванов, Ю.С. Саркисов // Известия ТПУ. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 12–15.

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

231. Александрова, О.В. Методы исследования и контроля качества строительных материалов // О.В. Александрова, В.Г. Соловьев, О.Н. Староверова. – Москва: МГСУ, 2020. – 31 с.

232. Долгорёв, А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: Физико-химический анализ: справочное пособие / А.В. Долгорёв. – Москва: Стройиздат, 1990. – 456 с.

233. Изучение влияния температуры обжига на природный гипсовый камень / А.Ф. Бурьянов, Х.Б. Фишер, Ю.А. Соколова, Н.А. Гальцева // Строительное материаловедение: настоящее и будущее: сборник научных трудов в рамках проведения II Всероссийской конференции. – Москва: Изд-во МИСИ – МГСУ, 2021. – С. 9–11.

134. Овсянников, С.Н. Фасадные системы для сибирского климата / С.Н. Овсянников. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2006. – 217 с.

235. Ступак, М.В. Критерии эффективности при проектировании составов сухих saniрующих смесей / М.В. Ступак // Вестник гражданских инженеров. – 2023. – № 2 (97). – С. 75–83.

236. Математическое планирование эксперимента при подборе оптимального состава композитного материала на основе гипсового вяжущего, наполненного древесными опилками / Т.И. Горохов, А.В. Ерофеев, Б.А. Бондарев, А.О. Корнеева // Научный журнал строительства и архитектуры. – 2022. – № 3. – С. 53–60.

237. Румянцев, Б.М. Декоративно-акустические гипсосодержащие материалы: монография / Б.М. Румянцев, А.Д. Жуков, А.В. Орлов. – Москва: МГСУ, 2014. – 256 с.

238. Потапова, Е.Н. История развития вяжущих материалов: учебное пособие для вузов / Е.Н. Потапова. – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 151 с.

239. Композиционный материал на основе фторангидрита и технической серы / А.Н. Гуменюк, И.С. Полянских, М.А. Ходырева [и др.] // Строительные материалы. – 2021. – С. 4–10.

240. Лесовик, В.С. Закон сродства структур в материаловедении / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.Л. Чулкова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 3. – Ч. 2. – С. 267–271.

241. Сухие смеси для отделочных работ на композиционных вяжущих / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, А.С. Коломацкий, Г.Г. Ильинская // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 4. – С. 15–19.

242. Бурьянов, А.Ф. Ангидритовое вяжущее для сухих строительных смесей, модифицированное комплексной добавкой / А.Ф. Бурьянов, Н.А. Лукьянова, Е.Н. Булдыжова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 81-й Международной научно-технической конференции. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2023. – С. 22.

243. Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: сборник трудов / под ред. А.В. Ферронской. – Москва: Изд-во АСВ, 2002. – 249 с.

244. Влияние гидрофобной эмульсии на поверхностные свойства покрытий из вододисперсионной акриловой краски / В.В. Строкова, М.В. Никулина, П.С. Баскаков [и др.] // Форум материаловедения. – 2021. – Т. 1040. – С. 165–171.

245. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение / И.А. Рыбьев. – Москва: Высшая школа, 2002. – 698 с.

246. Калашников, В.И. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения / В.И. Калашников, О.В. Тараканов // Строительные материалы. – 2017. – № 1 – 2. – С. 62 - 67

247. Physical and Chemical Peculiarities of Water-Repelling Surfacing of Cement and Concrete Products / N.P. Gorlenko, Y.S. Sarkisov, N.N. Debelova [et al.] // Russian Physics Journal. – 2024. – V. 67. P. 951–959. –DOI: 10.1007/s11182-024-03202-4

248. Использование отходов целлюлозно-бумажной промышленности в технологии вяжущих и цементных систем / Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, С.В. Самченко, М.Г. Бруяко // Нанотехнологии в строительстве. – 2024. – Т. 16. – № 4. – С. 301–309. – DOI: 10.15828/2075-8545-2024-16-4-301-309

249. Кудяков, А.И. Способы модифицирования вторичного ангидритового сырья для производства стеновых и отделочных материалов / А.И. Кудяков, О.В. Волкова, Л.А. Аниканова // Строительное материаловедение: настоящее и будущее: сборник материалов I Всероссийской научной конференции, посвящённой 90-летию выдающегося учёного-материаловеда, академика РААСН Юрия Михайловича Баженова. – Москва: Изд-во МГСУ, 2020. – С. 183–187.

250. Аниканова, Л.А. Способы модифицирования вторичного ангидритового сырья для производства стеновых и отделочных материалов / Л.А. Аниканова, О.В. Волкова, А.И. Кудяков // Сборник материалов II Всероссийской научной конференции, посвященной столетнему юбилею МИСИ – МГСУ. – Москва: Изд-во МИСИ – МГСУ, 2021. – С. 84–88.

251. Аниканова, Л.А. Структурообразование вяжущих и строительных материалов из фторангидритового сырья / Л.А. Аниканова, А.И. Кудяков, Д.М. Первушина // Качество. Технология. Инновации: материалы VII Международной научно-практической конференции. – Новосибирск, 2024. – С. 212–217.

252. Кудяков, А.И. Системный подход при разработке материалов для многослойных ограждающих конструкций / А.И. Кудяков, Н.О. Копаница // Строительные материалы. – 2005. – № 2. – С. 12–14.

253. Шорстов, Р.А. Технологии получения многослойных конструкций вариатропной структуры / Р.А. Шорстов, Л.А. Сулейманова, К.А. Кара // Вестник БГТУ. – 2019. – № 4. – С. 32–37.

254. Овсянников, С.Н. Повышение энергоэффективности жилых зданий в процессе реновации жилищного фонда / С.Н. Овсянников, Т.Ю. Овсянникова // Академия. Архитектура и строительство. – 2009. – № 5. – С. 313–318.

255. Ввод в действие жилых домов по регионам Российской Федерации // Росстат: [официальный сайт]. – URL: https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Vvod_jil_dom_RF_2023.xls

256. Прогноз социально-экономического развития Томской области на 2025 год и на плановый период 2026–2027 годов // Администрация Томской области: [официальный сайт]. – URL: <https://tomsk.gov.ru/>

257. Российская Федерация. Законы. Налоговый кодекс Российской Федерации (часть вторая) от 05.08.2000 № 117-ФЗ (ред. от 30.11.2024) // КонсультантПлюс. – URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_28165/

258. Меры государственной поддержки Томской области // Инвестиционный портал Томской области, 2024. – URL: http://www.investintomsk.ru/podderzka_biznesa/gosudarstvennaya_podderzhka_tomskoy_oblasti/gosudarstvennaya_podderzhka_1

259. Прогноз социально-экономического развития Российской Федерации на 2025 год и на плановый период 2026 и 2027 годов: Приложения //

Министерство экономического развития Российской Федерации: [официальный сайт]. – URL: <https://www.economy.gov.ru/material/file/6755461a3cc0a7ceeabf0e046aabb438/Attachments.7z>

260. Регионы России. Социально-экономические показатели. 2023: стат. сб. // Федеральная служба государственной статистики: [официальный сайт]. – Москва, 2023. – 1126 с. – URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/210/document/13204>

261. Томская область в цифрах. 2024: крат. стат. сб. // Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Томской области: [официальный сайт]. – Томск, 2024. – 109 с. – URL: [https://70.rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Томская%20область_сайт\(1\).pdf](https://70.rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Томская%20область_сайт(1).pdf)

262. Томская область в цифрах. 2021: крат. стат. сб. // Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Томской области: [официальный сайт]. – Томск, 2021. – 223 с. – URL: <https://70.rosstat.gov.ru/folder/227410/document/227411>

263. Томская область в цифрах. 2019: крат. стат. сб. // Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Томской области: [официальный сайт]. – Томск, 2019. – 236 с. – URL: <https://70.rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Статистический%20ежегодник%202019.pdf>

264. Индексы цен приобретения машин и оборудования инвестиционного назначения с 2017 г. // Единая межведомственная информационно-статистическая система. – URL: <https://fedstat.ru/indicator/57797>

265. Территория опережающего социально-экономического развития «Северск» // ООО «Атом-ТОР-Северск», 2024. – URL: http://tor-seversk.ru/plowadki_dlya_razmeweniya/

266. Об утверждении Положения «О переходе на взимание арендной платы за пользование земельными участками, находящимися в муниципальной собственности и предоставленными в аренду от имени муниципального образования «Город Томск», от кадастровой стоимости земельных участков (с изменениями на 5 сентября 2023 года) // АО «Кодекс», 2024. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/951843997>

267. Об утверждении среднего уровня кадастровой стоимости земель на территории Томской области: приказ Департамента по управлению государственной собственностью Томской области от 23.12.2022 № 54 // Департамент по управлению государственной собственностью Томской области. – URL: <https://dugs.tomsk.gov.ru/documents/front/view/id/83877>

268. Сведения о видах разрешенного использования сегментах земельных участков (Приложение № 1 к приказу Департамента по управлению государственной собственностью Томской области от 23.12.2022 № 54) // Администрация Томской области: [официальный сайт]. – URL: [https://admin.tomsk.ru/site/core.nsf/86e17c84f111581147257a87003b94c5/d73f02b4d4d935ad472588a2002777ae/\\$FILE/71847619.pdf/Сведения%20о%20видах%20разрешенного%20использования_сегментах_%20земельных%20участков.pdf](https://admin.tomsk.ru/site/core.nsf/86e17c84f111581147257a87003b94c5/d73f02b4d4d935ad472588a2002777ae/$FILE/71847619.pdf/Сведения%20о%20видах%20разрешенного%20использования_сегментах_%20земельных%20участков.pdf)

269. О ставках арендной платы за земельные участки, расположенные на территории муниципального образования «Город Томск», в случаях ее расчета от кадастровой стоимости земельного участка: решение Думы г. Томска от 05.07.2011 № 71 // Администрация Томской области: [официальный сайт]. – URL: [https://admin.tomsk.ru/site/core.nsf/86e17c84f111581147257a87003b94c5/3c216247844ecf554725807d002b05e9/\\$FILE/88972718](https://admin.tomsk.ru/site/core.nsf/86e17c84f111581147257a87003b94c5/3c216247844ecf554725807d002b05e9/$FILE/88972718)

270. Личный кабинет пользователя земельного участка // Администрация Томской области: [официальный сайт]. – URL: <http://rent.admin.tomsk.ru/>

271. Романюк, Т. Технология производства строительных материалов. Учебное пособие / Т.Ф.Романюк, Г.Г.Петров. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2008. – 263 с.

272. Комар, А.Г.Строительные материалы и изделия /А.Г. Комар. – М.: Высшая школа. – 1988. – 527с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Принятые условные обозначения и сокращения

ЖКХ – жилищно-коммунальное хозяйство

АО – акционерное общество

ОАО - открытое акционерное общество Сибирский химический комбинат

ООО «ГалоПолимер» - общество с ограниченной ответственностью «Пермское химическое объединение»

ООО «РусалАчинск» - общество с ограниченной ответственностью

ФТС – фторангидритовое сырье

ОАО – открытое акционерное общество

$S_{уд}$ – величина удельной поверхности

$K_T, K_{ж}, K_{г}$ – концентрации твердой, жидкой и газообразной фаз

ρ_m – средняя плотность образца, высушенного до постоянной массы

ρ_w – средняя плотность влажного образца

N – степень заполнения порового пространства продуктами гидратации

n - уплотнение структуры

$\alpha_{гт}$ - степень гидратации по твердой фазе

$\alpha_{гж}$ – степень гидратации по жидкой фазе

α_n – степень перестройки структуры

W_a - абсолютная влажность

ФТАВ – фторангидритовое вяжущее

$R_{сж}$ – предел прочности при сжатии

$R_{изг}$ – предел прочности при изгибе

$K_{разм}$ – коэффициент размягчения

ГКЛ и ГВЛ – гипсокартонные и гипсоволокнистые листы

ангидрит I – $CaSO_4$ (I)

ангидрит II - CaSO_4 (II), нерастворимый ангидрит
ангидрит III – CaSO_4 (III), растворимый ангидрит
КФВ – композиционное фторангидритовое вяжущее
ФВ – фторангидритовое вяжущее с повышенной прочностью (с использованием химических добавок)
ФГ – фторангидритогипсовое вяжущее (с добавкой строительного гипса)
КФВ – композиционное фторангидритовое вяжущее (с повышенной водостойкостью)
ФЦЗВ – фторангидритцементно-зольное вяжущее
ФЦКВ – фторангидритцементно-кирпичное вяжущее
Зола ТЭЦ – кислая зола ТЭЦ
ВСК – высококальциевая зола Барнаульской ТЭЦ
КФМТ - 15 – карбамидоформальдегидная малотоксичная смола
ССС – сухие строительные смеси

Приложение Б

Паспорт безопасности (ПБ) соответствует Рекомендациям ООН ST/SG/AC.10/30 «СГС (GHS)»

- IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry (Международный союз теоретической и прикладной химии)
- GHS (СГС)** – Рекомендации ООН ST/SG/AC.10/30 «Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС))»
- ОКПД 2** – Общероссийский классификатор продукции по видам экономической деятельности
- ОКПО** – Общероссийский классификатор предприятий и организаций
- ТН ВЭД
ЕАЭС** – Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности Евразийского экономического союза
- № CAS** – номер вещества в реестре Chemical Abstracts Service
- № EC** – номер вещества в реестре Европейского химического агентства
- ПДК р.з.** – предельно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны, мг/м³
- Сигнальное слово** – слово, используемое для акцентирования внимания на степени опасности химической продукции и выбираемое в соответствии с ГОСТ 31340-2013



| | | |
|---|--|-----------------|
| Фторангидрит ТУ 5744-132-05807960-98 | РПБ № 05807960.20.69279 Действителен до 2 августа 2026 г. | стр. 3 из 12 |
|---|--|-----------------|

1 Идентификация химической продукции и сведения о производителе и/или поставщике

1.1 Идентификация химической продукции

| | |
|--|--|
| 1.1.1 Техническое наименование | Фторангидрит [1]. |
| 1.1.2 Краткие рекомендации по применению (в т.ч. ограничения по применению) | Фторангидрит применяют в цементной промышленности как регулятор сроков схватывания цемента, заменителя природного гипса; в строительстве в качестве составной части бетонных смесей [1,2,3]. |

1.2 Сведения о производителе и/или поставщике

| | |
|--|--|
| 1.2.1 Полное официальное название организации | Акционерное общество «ГалоПолимер Пермь» |
| 1.2.2 Адрес (почтовый и юридический) | 614042, г. Пермь, ул. Ласьвинская, 98 |
| 1.2.3 Телефон, в т.ч. для экстренных консультаций и ограничения по времени | (342) 282-85-45 (круглосуточно) |
| 1.2.4 Факс | нет |
| 1.2.5 E-mail | info@halopolymer-perm.com |

2 Идентификация опасности (опасностей)

| | |
|--|---|
| 2.1 Степень опасности химической продукции в целом (сведения о классификации опасности в соответствии с законодательством РФ (ГОСТ 12.1.007-76) и СГС (ГОСТ 32419-2013, ГОСТ 32423-2013, ГОСТ 32424-2013, ГОСТ 32425-2013)) | По ГОСТ 12.1.007 умеренно опасная продукция по степени воздействия на организм, 3 класс опасности [1,10,21]. Классификация опасности в соответствии с СГС: - химическая продукция, вызывающая поражение (некроз)/раздражение кожи: класс 3 - химическая продукция, вызывающая серьезное повреждение/раздражение глаз: класс 2(B) [26]. |
| 2.2 Сведения о предупредительной маркировке по ГОСТ 31340-2013 | |
| 2.2.1 Сигнальное слово | Осторожно [27] |
| 2.2.2 Символы опасности | Отсутствует [27] |
| 2.2.3 Краткая характеристика опасности (Н-фразы) | H316: При попадании на кожу вызывает слабое раздражение H320: При попадании в глаза вызывает раздражение [3,27]. |

3 Состав (информация о компонентах)

3.1 Сведения о продукции в целом

| | |
|---|---|
| 3.1.1 Химическое наименование (по ИУПАС) | Отсутствует (смесевая продукция) [36]. |
| 3.1.2 Химическая формула | Отсутствует (смесевая продукция) [1]. |
| 3.1.3 Общая характеристика состава (с учетом марочного ассортимента; способ получения) | Фторангидрит – порошкообразный продукт сухой нейтрализации кислого отвала реакционных печей разложения плавикового шпата известковой пылью или известняковой мукой. Основой фторангидрита является сульфат кальция [1,2]. |

3.2 Компоненты

Акционерное общество «Сибирский химический комбинат»
АО «СХК»

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор АО «СХК»

С.А. Котов
2019



ФТОРАНГИДРИТОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ
Технические условия

ТУ 2362-045-07622928-2019

Дата введения 15 мая 2019г

Приказ от 15.05.2019 № 253-19

СОГЛАСОВАНО:

Главный инженер СЗ АО «СХК»

Ю.Е. Пешкичев

Разработчики:

Директор НИИ СМ ТГАСУ,

д.т.н., профессор

Н.О. Копаница

Зав. лабораторией НИИ СМ ТГАСУ,

к.т.н., доцент

Л.А. Анканова

СНС НИИ СМ ТГАСУ

О.В. Волкова

г. Северск

Документ от 13.12.2019 № 11-60/02-41-дсп/107066-ВК
Подписан простой электронной подписью

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер
 ООО"СЗ" Карьероуправление"

А.В. Логунов



АКТ

о проведении лабораторных испытаний штукатурных растворов на основе фторангидритового вяжущего

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог ООО"СЗ"Карьероуправление" Рыхнова Наталья Ивановна, д.т.н. профессор Национального исследовательского Томского политехнического университета Федорчук Юрий Митрофанович, доцент кафедры «Строительные и материалы и технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета Аниканова Любовь Александровна и аспирант Национального исследовательского Томского политехнического университета Нарыжный Денис Валерьевич составили настоящий акт о том, что в период с 01.07.2021 года по 20.08.2021 года проведены лабораторные испытания штукатурных растворов смесей и раствора с использованием фторангидритового вяжущего. При приготовлении растворов смесей использовались фторангидритовое вяжущее (ТУ 23.52.20-093-00884306-2019) и кварцевый песок с M_k 1,62. Растворные смеси готовили, перемешиванием отдозированных компонентов в лабораторном смесителе. в течение пяти минут. Свойства растворов смесей и раствора приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства растворов смесей и растворов

| Основные показатели качества | Результаты лабораторных испытаний штукатурной растворной смеси и раствора | Требования по ГОСТ Р 57957-2017 |
|---|---|---------------------------------|
| Средняя плотность растворной смеси, кг/м ³ | 2015 | - |
| Подвижность растворной смеси, см | 12,3 | 8,0 - 15,0 |
| Прочность раствора на сжатие в возрасте 7 суток, МПа | 4,4 | не менее 2 |
| Прочность раствора на сжатие в возрасте 28 суток, МПа | 11,8 | не менее 2 |

Рекомендуемый состав штукатурных растворов представлен в таблице 2

Таблица 2. Состав штукатурной растворной смеси

| Вид компонентов | Расход компонентов на 1 м ³ смеси, кг |
|--------------------------|--|
| Фторангидритовое вяжущее | 558,0 |
| Песок | 1167,0 |
| Вода | 290,0 |

По результатам проведенных испытаний по прочности на сжатие штукатурный раствор соответствует требованиям ГОСТ Р 57957-2017.

Главный технолог ООО "СЗ"Карьероуправление"
 Профессор НИ ТПУ, д-р техн. наук
 Доцент кафедры СМиТ ТГАСУ, к.т.н., доцент
 Аспирант НИ ТПУ



Н.И. Рыхнова
 Ю.М. Федорчук
 Л.А. Аниканова
 Д.В. Нарыжный




 УТВЕРЖДАЮ
 Директор ООО «Сухие смеси ТДСК»
 Ю.А. Дворянкина

АКТ

о проведении производственных испытаний сухой строительной смеси для керамзитобетона на основе фторангидритового вяжущего

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог ООО «Сухие смеси ТДСК» Волков Александр Анатольевич, доцент кафедры «Строительные и материалы и технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета Аниканова Любовь Александровна, ассистент кафедры «Строительные и материалы и технологии» Курмангалиева Анна Ильясовна составили настоящий акт о том, что в период с 01.07.2023 г. по 25.08.2023 г. были проведены производственные испытания керамзитобетона с применением фторангидритового вяжущего. Составы керамзитобетонной сухой строительной смеси разработаны сотрудниками ТГАСУ и приведены в таблице 1. При приготовлении керамзитобетонной сухой строительной смеси использовались следующие сырьевые материалы: фторангидритовое композиционное вяжущее - ТУ 23.52.20-093-00884306-2019, керамзитовый песок фракции 0,315-5 мм, активатор твердения (сульфат натрия) – ГОСТ 6318-77. CCC получали предварительным дозированием и равномерным перемешиванием всех компонентов в двухвальном смесителе в течение десяти минут. Масса приготовленной CCC составила 500 кг.

Таблица 1. Состав керамзитобетонной сухой строительной смеси

| Расход материалов на одну тонну сухой строительной смеси, кг | | |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Фторангидритовое композиционное вяжущее (КФВ) | Керамзитовый песок фракции 0,315-5 мм | Активатор твердения (сульфат натрия) |
| 768,0 | 230,5 | 1,5 |

Для проведения стандартных испытаний приготовлена растворная керамзитобетонная смесь с подвижностью по осадке конуса 4 см. Из растворной смеси изготовлены образцы кубы с ребром 10,0 см и проведены испытания в лаборатории ООО «Сухие смеси ТДСК». Результаты испытаний керамзитобетонной смеси представлены в таблице 2.

Таблица 2 Свойства сухой строительной смеси для керамзитобетона

| Основные эксплуатационные показатели | ССС для керамзитобетона | ТУ 23.62.10-094-02069295-2022 |
|---|-------------------------|-------------------------------|
| Сухая строительная смесь | | |
| Влажность, % | | не более 0,5 |
| Керамзитобетонная смесь | | |
| Подвижность, ОК, см | 4 | не более 10 |
| Начало схватывания, мин | 30 | не менее 30 |
| Водоудерживающая способность, % | 95 | не менее 95 |
| Керамзитобетон из сухих строительных смесей | | |
| Средняя плотность, кг/м ³ | 1450 | Не более 1800 |
| Класс прочности на сжатие в возрасте 28 суток | В 7,5 | В 1,5 – В 10 |
| Теплопроводность, Вт/м ⁰ С | 0,53 | Не более 0,75 |

По результатам проведенных испытаний сухая строительная смесь для керамзитобетона по основным показателям соответствуют ТУ 23.62.10-094-02069295-2022 и рекомендуются для использования в строительных технологиях.

Главный технолог ООО «Сухие смеси ТДСК»
 Доцент кафедры СМиТ ТГАСУ, к.т.н., доцент
 Ассистент кафедры СМиТ ТГАСУ

А.А. Волков
 Л.А. Аниканова
 А.И. Курмангалиева



 УТВЕРЖДАЮ
 Директор ООО «Сухие смеси ТДСК»
 «Сухие смеси ТДСК» Ю.А. Дворянкина

АКТ

о проведении производственных испытаний сухой строительной смеси для поризованного гипсобетона

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог ООО «Сухие смеси ТДСК» Волков Александр Анатольевич, доцент кафедры «Строительные материалы и технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета Аниканова Любовь Александровна, ассистент кафедры «Строительные материалы и технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета Курмаигалнева Анна Ильясовна составили настоящий акт о том, что в 01.07.2023 г. по 25.08.2023 г. проведены производственные испытания сухой строительной смеси (ССС) для поризованного гипсобетона с применением фторангидритового сырья. Составы СССР разработаны сотрудниками ТГАСУ и приведены в таблице 1. При приготовлении СССР использовались следующие сырьевые материалы: строительный гипс марки Г-5АП (ГОСТ 125-2018); карбонат кальция (карбонатная мука) – ГОСТ 32802-2014; фторангидрит – ТУ 23.52.20.-093-00884306-2019. Масса приготовленной СССР составила 500 кг. СССР получали предварительным дозированием и равномерным перемешиванием всех компонентов в двухвальном смесителе в течение десяти минут. Количество воды для приготовления растворной смеси требуемой подвижности составила 0,6 л на 1 кг сухой смеси.

Таблица 1. Состав сухой строительной смеси для поризованного гипсобетона

| Расход материалов на одну тонну сухой строительной смеси, кг | | |
|--|------------------|--------------|
| Гипсовое вяжущее | Карбонатная мука | Фторангидрит |
| 586 | 198 | 216 |

Для проведения стандартных испытаний приготовлена растворная гипсобетонная смесь с подвижностью по расплыву конуса 150 мм (ГОСТ Р 58279-2018), изготовлены образцы кубы с ребром 7,0 см и проведены испытания в лаборатории ООО «Сухие смеси ТДСК». Результаты лабораторных испытаний гипсобетонной смеси представлены в таблице 2.

Таблица 2 Свойства сухой строительной смеси для поризованного гипсобетона

| Основные эксплуатационные показатели | ССС для поризованного гипсобетона | Требования ТУ 23.62.10-094-02069295-2022 |
|---|-----------------------------------|--|
| Сухая строительная смесь | | |
| Влажность, % | | не более 0,5 |
| Гипсобетонная смесь | | |
| Подвижность, мм | 150 | не более 160 |
| Начало схватывания, мин | 30 | не менее 30 |
| Водоудерживающая способность, % | 95 | не менее 95 |
| Гипсобетон из сухих строительных смесей | | |
| Средняя плотность, кг/м ³ | 1130 | 1200 |
| Прочность на сжатие в возрасте 7 суток, МПа | 3,5 | 2,5 |
| Теплопроводность, Вт/м ⁰ С | 0,53 | 0,75 |

По результатам проведенных испытаний сухая строительная смесь по основным показателям соответствует требованиям ТУ 23.62.10-094-02069295-2022 «Блоки стеновые гипсовые поризованные. Технические условия» и рекомендуются для использования в строительных технологиях.

Главный технолог ООО «Сухие смеси ТДСК»
 Доцент кафедры СМиТ ТГАСУ, к.т.н.
 Ассистент кафедры СМиТ ТГАСУ

А.А. Волков
 Л.А. Аниканова
 А.И. Курмангалиева

ОКПД2 23.62.10

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по НР ТГАСУ
 С.В. Ефименко
 « / » 2022 г.



БЛОКИ СТЕНОВЫЕ ГИПСОВЫЕ ПОРИЗОВАННЫЕ

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 23.62.10-094-02069295-2022

(вводятся впервые)

Введены в действие
 Без ограничения срока действия

Разработано:

д.т.н., профессор ТГАСУ
 _____ А.И. Кудяков
 " / " 2022 г.

к.т.н., доцент ТГАСУ
 _____ Л.А. Аниканова

Ассистент ТГАСУ
 _____ А.И. Курмангалиева
 " " 2022 г.

Томск 2022

**АКТ**

о проведении производственных испытаний сухих строительных смесей на основе фторангидритового вяжущего

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог ООО «Сухие смеси ТДСК» Волков Александр Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры «Строительные и материалы и технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета Кудяков Александр Иванович, доцент кафедры «Строительные и материалы и технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета Аниканова Любовь Александровна составили настоящий акт о том, что в период с 01.07.2022 г. по 20.08.2022 г. проведены производственные испытания ремонтной и штукатурной сухих строительных смесей (ССС) с применением фторангидритового вяжущего. Составы СССР разработаны сотрудниками ТГАСУ и приведены в таблицах 1 и 2. При приготовлении ремонтной СССР использовались следующие сырьевые материалы: фторангидритовое вяжущее - ТУ 23.52.20-093-00884306-2019; известь гидратная - ГОСТ 9179-2018; сульфат натрия – ГОСТ 6318-77; кирпичная пыль с удельной поверхностью 300 м²/кг; портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н – ГОСТ 31108-2020. При приготовлении штукатурной СССР использовались следующие сырьевые материалы: фторангидритовое вяжущее - ТУ 23.52.20-093-00884306-2019; строительный гипс марки Г-5 АП – ГОСТ 125-2018; водоудерживающая добавка - Meilose GMC 5220, релаксифицируемый полимерный порошок - Daigen DA 1400 для повышения адгезионной прочности к бетонному основанию, отвалный фторангидрит фракции 0,16-2,5 мм со временем хранения в отвале в течение одного года, кварцевый песок с М_к 1,62. Масса каждой приготовленной СССР составила 500 кг. СССР получали предварительным дозированием и равномерным перемешиванием всех компонентов в двухвальном смесителе в течение десяти минут.

Таблица 1. Состав ремонтной сухой строительной смеси

| Расход материалов на одну тонну сухой строительной смеси, кг | | | | |
|--|-------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| Фторангидритовое вяжущее | Известь гидратная | Сульфат натрия | Кирпичная пыль | Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н |
| 457 | 151 | 4 | 310 | 78 |

Таблица 2. Состав штукатурной сухой строительной смеси

| Расход материалов на одну тонну сухой строительной смеси, кг | | | | | |
|--|--------------------------|------------------|----------------|---|-------------------------|
| Фторангидритовое вяжущее | Строительный гипс Г-5АII | Meilose GMC 5220 | Dairen DA 1400 | Отвальный фторангидрит фракции 0,16 –2,5 мм | Кварцевый песок Мк 1,62 |
| 626,9 | 51,1 | 1,5 | 7,5 | 200 | 113 |




Для проведения стандартных испытаний приготовлены растворные смеси ручного способа нанесения с подвижностью по расплыву конуса 150 мм (ГОСТ Р 58279-2018). Расход воды составляет 0,6 л на 1 кг сухой смеси. Из растворной смеси изготовлены образцы кубы с ребром 7,0 см и проведены производственные испытания в лаборатории ООО «Сухие смеси ТДСК». Результаты испытаний растворов из сухих строительных смесей представлены в таблице 3.

Таблица 3. Свойства сухих строительных смесей и растворов

| Основные эксплуатационные показатели растворов | Ремонтные растворы | Штукатурные растворы | Требования ГОСТ Р 58279-2018 |
|--|--------------------|----------------------|------------------------------|
| Сухие строительные смеси | | | |
| Влажность, % | 0,3 | 0,4 | не более 0,5 |
| Растворные смеси | | | |
| Подвижность, мм | 150 | 150 | не более 160 |
| Начало схватывания, мин | 40 | 35 | не менее 30 |
| Водоудерживающая способность, % | 95,6 | 98,5 | не менее 95 |
| Растворы из сухой строительной смеси | | | |
| Средняя плотность раствора, кг/м ³ | 1860 | 2000 | - |
| Прочность на сжатие в возрасте 7 суток, МПа | 3,8 | 4,0 | не менее 2 |
| Прочность на сжатие в возрасте 28 суток, МПа | 4,5 | 5,0 | не нормируется |
| Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа | 0,65 | 1,0 | не менее 0,3 |

По результатам проведенных испытаний сухие строительные смеси по основным показателям соответствуют требованиям ГОСТ Р 58279-2018 «Смеси сухие строительные штукатурные на гипсовом вяжущем. Технические условия» и рекомендуются для использования в строительных технологиях.

Главный технолог ООО «Сухие смеси ТДСК»
Профессор кафедры СМиТ ТГАСУ, д-р техн. наук
Доцент кафедры СМиТ ТГАСУ, к.т.н., доцент

 А.А. Волков
 А.И. Кудяков
 Л.А. Аниканова

Окончание Приложения Ж

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Профикс»

О.А. Тарзимьянов



АКТ

**О проведении опытно-промышленных испытаний и внедрении
сухих строительных смесей**

Комиссия в составе директора со стороны ООО «Профикс» Тарзимьянов О.А., зав. кафедрой СМиТ, д.т.н. Кудякова А.И., доцента кафедры СМиТ, к.т.н. Анникановой Л.А. со стороны ГОУ ВПО «Томский государственный университет» составила настоящий акт о том, что в период с 01.06.15 по 31.07.15 на базе ООО «Профикс» (г.Томск) были изготовлены: реставрационная, колеровочная и отделочная сухие строительные смеси на фторангидритовых вяжущих, разработанные Волковой О.В., аспиранткой кафедры СМиТ ТГАСУ.

Для приготовления сухих смесей использованы следующие сырьевые материалы:

- фторангидрит ООО «ГалоПолимер», г.Пермь;
- фторангидрит отвалный Ачинского ГК;
- кирпичная пыль с удельной поверхностью 4000 см²/г;
- гипс строительный Г-5;
- песок строительный Томской судоходной компании;
- добавки, обеспечивающие повышение адгезии к основанию (Винавил 5515 P, Винапас RI 551 Z, Глиоксаль кристаллический);
- водоудерживающая добавка (КМЦ).

Составы для получения 1т сухих строительных смесей представлены в таблице 1. Технология приготовления приведена в разработанном технологическом регламенте. Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Сухую смесь готовили в циклическом смесителе принудительного действия ВСЕЛУГ Торнадо™ К, перемешивание осуществлялось в течение 5 минут. По ГОСТ 31356-2007 от каждой партии сухой строительной смеси отобраны пробы и проведены испытания на соответствие требованиям национальных стандартов. Испытания проводились в испытательном центре

«Стромтест» ТГАСУ (аттестат аккредитации РОСС RU. 0001.21.СМ69). Результаты испытаний, представленные в таблицах 2, 3, подтверждают достоверность предложений по составам и технологии приготовления ССС, приведенных в технологическом регламенте. Полученные сухие строительные смеси с представленными в таблице характеристиками соответствуют требованиям национальных стандартов и использованы при проведении отделочных работ на строительных объектах.

Таблица 1. Оптимальные составы разработанных сухих строительных смесей на 1 т

| Вид компонентов | Расход, кг |
|---|------------|
| 1. Реставрационная сухая строительная смесь | |
| Цемент | 8 |
| Кирпичная пыль | 45,6 |
| Известь-пушонка | 15 |
| ФТА | 31 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,4 |
| 2. Колеровочная сухая строительная смесь | |
| Цемент | 9 |
| Кирпичная пыль | 27 |
| Известь-пушонка | 18 |
| Сурик железный | 13,8 |
| Охра | 13,8 |
| ФТА | 18 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,4 |
| 3. Отделочная сухая строительная смесь | |
| ФТА | 63,7 |
| Песок | 20,28 |
| Гипс | 16 |
| Винавил | 0,013 |
| МЦ | 0,007 |

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики растворов из разработанных реставрационных сухих строительных смесей

| № | Эксплуатационные характеристики | | | | | | |
|---|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------------|--|
| | K _{разм} | W _m ,% | ρ _m , кг/м ³ | Прочность при сжатии, МПа | Прочность при изгибе, МПа | Прочность сцепления с основанием, МПа | Коэффициент паропроницаемости, мг/м·ч·Па |
| 1 | 0,8 | 28 | 1640 | 12,5 | 3,8 | 0,65 | 0,09 |
| 2 | 0,63 | 35 | 1211 | 12,0 | 1,6 | 0,6 | 0,07 |

Таблица 3. Эксплуатационные характеристики растворов из отделочных сухих строительных смесей

| № | Эксплуатационные характеристики | | | |
|---|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| | Прочность сцепления с основанием, МПа | Прочность при сжатии, МПа | Прочность при изгибе, МПа | Коэффициент паропроницаемости, мг/м·ч·Па |
| 1 | 1,0 | 5,0 | 1,8 | 0,04 |


Таблица 4. Эксплуатационные характеристики ССС и растворов из ССС

| № | Измеряемый показатель (ИП), единица измерения | Реставрационный состав | Колеровочный состав | Отделочный состав | Нормативные показатели по ГОСТ 31377-2008 |
|---|---|------------------------|---------------------|-------------------|---|
| 1 | <u>Для сухой смеси</u> | | | | |
| | Внешний вид | | | | |
| | Влажность, %, не более | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | Остаток на сите, %: с сеткой диаметром 5 мм, не более, % | - | - | - | 0 |
| | с сеткой диаметром 1,25 мм, не более | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 1,0 |
| | с сеткой диаметром 0,2 мм, не более, % | - | | | 12,0 |
| | с сеткой диаметром 0,125, не более, % | - | | | 15,0 |
| 2 | <u>Для растворной смеси</u> | | | | |
| | Время начала схватывания не ранее, мин | 50 | | 66 | 45 |
| | Подвижность, диаметр расплыва, мм | 160 | 163 | 168 | 165 ± 5 |
| | Водоудерживающая способность: с водоудерживающими добавками, не менее % | - | - | 97 | 95 |
| | без водоудерживающих добавок, не менее, % | 93 | 95 | - | 90 |
| 3 | <u>Для раствора</u> | | | | |
| | Прочность на сжатие в возрасте 28 сут., МПа, не менее | 12,5 | 12,0 | 5,0 | 2,0 |
| | Прочность на изгиб в возрасте 28 сут., МПа, не менее | | | | 1,0 |
| | Прочность сцепления с основанием в возрасте 28 сут., МПа, не менее | 0,65 | 0,6 | 1,0 | 0,3 |
| | Плотность, кг/м ³ | | | | При необходимости |
| | Морозостойкость | F50 | F35 | - | - |
| | Коэффициент паропроницаемости, мг/м·ч·Па | 0,09 | 0,07 | 0,05 | - |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные опытно-промышленные испытания подтвердили достоверность разработанных предложений по получению реставрационной, колеровочной и отделочной

сухих строительных смесей на основе фторангидритовых вяжущих. Предложенная технология получения сухих смесей внедрена в ООО «Профикс».




Гарзимьянов О.А.

Кудяков А.И.

Аниканова Л.А.

Волкова О.В.


СОГЛАСОВАНО
Директор ООО "Профикс"

 О.А. Гарзиянов

31 июля 2015



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР ТГАСУ,
д.т.н., профессор
В.А. Клименов

 31 июля 2015



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на изготовление сухих строительных смесей

Разработано сотрудниками кафедры строительных материалов и технологий ГОУ ВПО ТГАСУ:

зав. кафедрой, д.т.н., профессор



А.И. Кудяков

к.т.н., доцент



Л.А. Аниканова

аспирант



О.В. Волкова

ОКП 57 4500

Группа Ж 13

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО
«Пенобетонсервис»
_____ Д.А.Киселев
8 ноября 2012 г.

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор НИИСМ ТГАСУ
_____ Н.О. Копаница
8 ноября 2012 г.



**СМЕСИ СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ
ДЛЯ РЕСТАВРАЦИОННЫХ РАБОТ.**

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ – 5745 – 080 – 00884306 – 2012

/введен впервые/

Дата введения 08.11.2012

РАЗРАБОТАНО:

заведующий отделом композиционных
материалов НИИ СМ ТГАСУ,
д.т.н., профессор

_____ А.И. Кудяков
зав. лабораторией ИЦ «Стромтест»
ТГАСУ, к.т.н., доцент

_____ Л.А.Аниканова
Аспирант ТГАСУ

_____ О.В.Никитина
" 8 " ноября 2012

Томск 2012

ОКП 5832

Группа Ж35

УТВЕРЖДАЮ
Исполнительный директор ООО «Регион-СК»



А.С. Колегов

"___" июня 2013 г.

СОГЛАСОВАНО

Директор НИИ СМ ТГАСУ



Н.О.Копаница

"___" июня 2013 г.

СУХАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ СМЕСЬ УКП-500

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 5832-001-88201054-2013

(вводятся впервые)

Введены в действие с 17. 06. 2013
Без ограничения срока действия

Разработано:

Зав. лабораторией НИИСМ ТГАСУ,
к.т.н., доцент

Л.А.Аниканова

Аспирант ТГАСУ

О.В.Никитина

Зав. лабораторией НИИ СМ ТГАСУ,
к.т.н., профессор

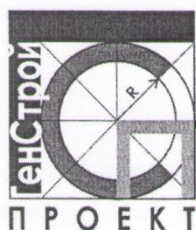
С.А. Лукьянчиков

Главный инженер ООО «Регион-СК»

И.А. Шмаков

"___" июня 2013 г.

Томск
2013



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«ГенСтройПроект»

Россия, 634009, г. Томск, пер. Дербышевский, 22

Тел.: (3822) 72-44-70 Факс: (3822) 72-44-70

ИНН 7017051221 КПП 701701001

Исх. № 238 от 16.06.2014 г.

АКТ внедрения результатов научных исследований

г.Томск

16.06.2014 г.

Разработанные на кафедре «Строительные материалы и технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета (руководитель к.т.н., доцент Л.А.Аниканова, аспирант Никитина О.В.) составы для восстановления утраченных мест кирпичной кладки зданий старой застройки в период с 06.06.2014 г.- 14.06.2014 г. использовались при реконструкции фасада здания, расположенного по адресу: г.Томск, пр.Ленина, д.44.

Для реконструкции фасада изготовлены три вида сухих строительных смесей в количестве 50 кг каждой.

Для получения сухих строительных смесей использовались следующие компоненты:

1. Нейтрализованный фторангидрит – отход производства плавиковой кислоты, представляющий собой тонкодисперсный порошок, состоящий в основном из нерастворимого и растворимого ангидрита, свойства фторангидритового вяжущего представлены в таблице 1;

Таблица 1. – Технические характеристики фторангидритового вяжущего

| Характеристики фторангидритового вяжущего | Показатели |
|---|------------|
| Нормальная густота, % | 45 |
| Прочность в возрасте 28 суток, МПа | 5,4 |
| Сроки схватывания: | |
| Начало, ч | 9 |
| Конец, ч | 15,2 |

2. Кирпичная пыль, полученная измельчением боя керамического кирпича до удельной поверхности $2000 \text{ см}^2/\text{г}$ и представляющая собой смесь частиц с диаметром от 2-120 мкм. Химический состав представлен в таблице 2;

3. Известь-пушонка - тончайший белый порошок, полученный гашением извести небольшим количеством воды. При гашении в пушонку известь увеличивается в объеме в 2-2,5 раз. Гидратная известь соответствует ГОСТ 9179-93.

4. Портландцемент - гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе. Он представляет собой порошок серого цвета, получаемый тонким помолом клинкера с добавкой гипса. В работе использован Топкинский портландцемент без добавок ПЦ 400. Физико-механические свойства портландцемента представлены в таблице 3. Цемент соответствует требованиям ГОСТ 30515-97.

Таблица 3-Физико-механические свойства портландцемента

| Завод изготовитель | Марка цемента | Истинная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, час-минут | | Предел прочности, МПа | |
|--------------------|---------------|--|-----------------------|------------------------------|-------|-----------------------|-------|
| | | | | Начало | Конец | Сжатие | Изгиб |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Топки | 400 | 3000 | 25,9 | 0-55 | 2-45 | 41,2 | 5,4 |

5. Сернокислый натрий (Na_2SO_4) представляет собой бесцветный кристаллический порошок, растворимый в воде. Молекулярная масса-142,04. Сульфат натрия соответствует ГОСТ 6318-77.

Таблица 4-Физико-химические показатели сернокислого натрия

| Наименование показателя | Норма для марки и сорта | | | |
|---|--------------------------------------|--------|--------|-----|
| | А | | | Б |
| | Высший | Первый | Второй | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 Внешний вид | кристаллический порошок белого цвета | | | |
| 3 Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более | 0.4 | 0.9 | 1.2 | 4.5 |
| 4 Массовая доля хлоридов в пересчете на хлористый натрий (NaCl), %, не более | 0.2 | 0.7 | 1.2 | 2.0 |
| 5 Массовая доля сернокислого кальция (CaSO_4), %, не более | - | - | - | 1.0 |
| 6 Массовая доля ионов магния (Mg_2^+), %, не более | 0.02 | 0.10 | 0.20 | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 7 Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более | 0.010 | 0.015 | 0.030 | 0.030 |
| 8 Массовая доля воды, %, не более | 0.1 | 1.0 | 4.0 | 7.0 |

6. Пигменты. Сурик железный соответствует ГОСТ 8135-74*. Основные характеристики представлены в таблице 5.

Таблица 5-Основные характеристики железного сурика

| Наименование параметра | Показатель, % |
|--|---------------|
| 1 | 2 |
| оксид железа | не менее 65 |
| вода и летучие вещества | не более 1,0 |
| вещества, растворимые в воде | не более 1,0 |
| соединения хлора в пересчете на Cl | не более 0,3 |
| соединения серы в пересчете на SO_4 общей серы | не более 0,1 |
| сернокислые соли | не нормир |
| pH водной вытяжки | 6,5-7,5 |
| Укрывистость, $г/м^2$ | не более 20 |
| Маслоемкость, $г/100 г$ | 15-25 |

При проведении реконструкции применялась сухая строительная смесь с соотношением компонентов и эксплуатационными характеристиками, представленными в таблице 6.

Таблица 6

Оптимальные составы и технические характеристики реставрационных растворов смесей

| № | Соотношение масс, % | | | | | | Технические характеристики | | |
|---|---------------------|------------|-----------------|----------------|------|----------|----------------------------|------------------------|-------|
| | ФТА | Na_2SO_4 | Известь-пушонка | Кирпичная пыль | ПЦ | Пигменты | В/Т | Сроки схватывания, час | |
| | | | | | | | | начало | конец |
| 1 | 22,1 | 0,5 | 22,1 | 44,2 | 11,1 | - | 0,48 | 4,2 | 8,4 |
| 2 | 31 | 0,4 | 15,1 | 45,7 | 7,8 | - | 0,50 | 5,3 | 9,1 |
| 3 | 18,1 | 0,4 | 18,1 | 27,2 | 9,0 | 27,2 | 0,52 | 5,3 | 9,1 |

Таблица 7

Эксплуатационные характеристики затвердевших реставрационных растворов

| № | Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте | | | Коэффициент размягчения, $K_{разм}$ | Водопоглощение, $W_m, %$ | Средняя плотность, $\rho_m, кг/м^3$ |
|---|--|--------|--------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | 7 сут | 14 сут | 28 сут | | | |
| 1 | 2,0 | 2,5 | 7,5 | 0,68 | 30 | 1410 |
| 2 | 2,5 | 3,5 | 12,5 | 0,85 | 28 | 1640 |
| 3 | 2,0 | 3,1 | 12,3 | 0,80 | 35 | 1500 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам внедрения сухих строительных смесей получена марка раствора М35, М75, М100. Растворные смеси с М35 использованы в качестве подмазочных паст для выравнивания и затирки мелких неровностей, высотой до 2 мм. Высокопрочные растворные смеси М75, М100 использованы для восстановления утраченных мест кирпича глубиной до 1/3 размера кирпича.

Зам.генерального директора
ООО «ГенСтройПроект»



О.М. Лоскутов

К.т.н. доцент каф. «СМиТ» ТГАСУ

Л.А. Аниканова

Аспирант каф. «СМиТ» ТГАСУ

О.В. Никитина

Скриншот расчетов по программе Wolfram Mathematica

Khimia_str_mat_10_aprelya.nb - Wolfram Mathematica 13.0

File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

```

In[ ] := RemPrint["начальная температура, в Кельвинах"];
T = 293; Print["Начальная температура T = ", T];
RemPrint["частота Дебая в с-1"]; v = 1013; RemPrint["постоянная Больцмана в Дж/К"]; k = 1.38066 × 10-23;
RemPrint["число Авогадро в моль-1"]; NA = 6.02214076 × 1023; RemPrint["универсальная газовая постоянная моль-1"]; R = k NA;
RemPrint["постоянная планка Дж·с"]; h = 6.62607015 × 10-34; k0 =  $\frac{k T}{h}$ ;
RemPrint["плотности веществ при комнатной температуре, в граммах на кубический сантиметр, [г/см3]"];
dmA = 2.96; RemPrint["плотность сульфата кальция=ангидрид] CaSO4 (кальциевая соль серной кислоты) "];
dmB = 3.37; RemPrint["плотность оксида кальция CaO (негашёная известь) "];
dmK = 1.84; RemPrint["плотность серной кислоты H2SO4"];
dmH2O = 1.; RemPrint["плотность воды"];
dmP = 1.0183; RemPrint["плотность трёхпроцентного раствора серной кислоты"];
dmD = 2.32; RemPrint["плотность двухводного гипса=дигидрата] CaSO4(2H2O) 2.32 г/см3"];
dmG = 2.65; RemPrint["плотность полуводного гипса=алебастра] CaSO4(0.5H2O) 2.75 г/см3"];
dmS = 2.68; RemPrint["плотность сульфата натрия Na2SO4 2.68 г/см3"];
dmN = 2.68;
RemPrint["растворимости в воде - концентрации веществ, в безразмерных величинах или в процентах"];
cAmax = 0.00202; cBmax = 0; cKmax = 1; cDmax = 0;
RemPrint["M, молярные массы веществ при комнатной температуре, в граммах на моль"];
mmA = 136.1406; RemPrint["CaSO4"]; mmB = 56.0774; RemPrint["CaO"];
mmK = 98.0785; RemPrint["серная кислота H2SO4"]; mmH2O = 18.0153; RemPrint["вода"];
mmD = 172.1742; RemPrint["CaSO4(2H2O) г/моль"]; mmP = mmH2O + mmK;
mmG = 372.24; RemPrint["CaSO4(2H2O)"];
mmS = 142.04;
mmN = 142.04;
RemPrint["m(0), исходные массы веществ при комнатной температуре, в граммах"];
mA0 = 40;
RemPrint["масса CaSO4 в граммах"];

```

Панель задач Windows: Поиск, Paint, Mail, Photos, File Explorer, Edge, Chrome, Word, OneDrive, Settings, Task View, Start Menu, Taskbar.

Khimia_str_mat_10_aprelya.nb - Wolfram Mathematica 13.0
 File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

```

RemPrint["m(0), исходные массы веществ при комнатной температуре, в граммах"];
mA0 = 40;
RemPrint["масса CaSO4 в граммах"];
mB0 = 10;
RemPrint["масса CaO в граммах"];
mP0 = 50;
RemPrint["масса трёхпроцентного раствора серной кислоты в граммах"];
mK0 = mP0*0.03; mH2O = mP0*0.97; mD0 = 0; mG0 = 0; mN0 = 0;
mS0 = 0 * 2;

RemPrint["объёмы веществ в начальный момент времени, в кубических сантиметрах"];
VA0 =  $\frac{mA0}{dmA}$ ; VB0 =  $\frac{mB0}{dmB}$ ; VK0 =  $\frac{mK0}{dmK}$ ; VH2O =  $\frac{mH2O}{dmH2O}$ ; VP0 =  $\frac{mP0}{dmp}$ ; VG0 =  $\frac{mG0}{dmg}$ ; VD0 =  $\frac{mD0}{dmd}$ ; VS0 =  $\frac{mS0}{dms}$ ; VN0 =  $\frac{mN0}{dmn}$ ;
V0 = VA0 + VB0 + VP0 + VS0 + VN0;

RemPrint["количества веществ в начальный момент времени, в молях"];
mA0 =  $\frac{mA0}{mmA}$ ; mB0 =  $\frac{mB0}{mmB}$ ; mK0 =  $\frac{mK0}{mmK}$ ; mH2O =  $\frac{mH2O}{mmH2O}$ ; mP0 =  $\frac{mP0}{mmp}$ ; mG0 =  $\frac{mG0}{mmG}$ ; mD0 =  $\frac{mD0}{mmd}$ ; mS0 =  $\frac{mS0}{mms}$ ; mN0 =  $\frac{mN0}{mmn}$ ;
μA0 =  $\frac{VA0}{V0}$ ; μB0 =  $\frac{VB0}{V0}$ ; μK0 =  $\frac{VK0}{V0}$ ; μH2O =  $\frac{VH2O}{V0}$ ; μP0 =  $\frac{VP0}{V0}$ ; μG0 =  $\frac{VG0}{V0}$ ; μD0 =  $\frac{VD0}{V0}$ ; μS0 =  $\frac{VS0}{V0}$ ; μN0 =  $\frac{VN0}{V0}$ ;

RemPrint["молярные концентрации веществ в начальный момент времени, в молях на кубический сантиметр"];
CA0 =  $\frac{mA0}{V0}$ ; CB0 =  $\frac{mB0}{V0}$ ; CK0 =  $\frac{mK0}{V0}$ ; CH2O =  $\frac{mH2O}{V0}$ ; CP0 =  $\frac{mP0}{V0}$ ; CG0 =  $\frac{mG0}{V0}$ ; CD0 =  $\frac{mD0}{V0}$ ; CS0 =  $\frac{mS0}{V0}$ ; CN0 =  $\frac{mN0}{V0}$ ;

RemPrint["концентрации веществ в начальный момент времени, безразмерные величины или в процентах"];
VA0 =  $\frac{VA0}{V0}$ ; VB0 =  $\frac{VB0}{V0}$ ; VK0 =  $\frac{VK0}{V0}$ ; VH2O =  $\frac{VH2O}{V0}$ ; VP0 =  $\frac{VP0}{V0}$ ; VG0 =  $\frac{VG0}{V0}$ ; VD0 =  $\frac{VD0}{V0}$ ; VS0 =  $\frac{VS0}{V0}$ ; VN0 =  $\frac{VN0}{V0}$ ;
cA0 =  $\frac{CA0}{V0}$ ; cB0 =  $\frac{CB0}{V0}$ ; cK0 =  $\frac{CK0}{V0}$ ; cH2O0 =  $\frac{CH2O0}{V0}$ ; cP0 =  $\frac{CP0}{V0}$ ; cG0 =  $\frac{CG0}{V0}$ ; cD0 =  $\frac{CD0}{V0}$ ; cS0 =  $\frac{CS0}{V0}$ ; cN0 =  $\frac{CN0}{V0}$ ;

RemPrint["исходные средние размеры частиц для каждого вещества в нанометрах"];
RA0 = 5000; RemPrint["средний размер частиц сульфата кальция (ангидрид) CaSO4 в нанометрах, 5 микрон"];
RemPrint["средний размер частиц сульфата кальция (ангидрид) CaSO4 в нанометрах=", RA0];
RB0 = 5000; RemPrint["средний размер частицы оксида кальция CaO в нанометрах, 5 микрон"];

RemPrint["число частиц для каждого вещества сохраняется в процессе"];
nA =  $\frac{3 \cdot VA0 \cdot 10^{21}}{V0}$ ; Print["число частиц вещества A=", nA]; nB =  $\frac{3 \cdot VB0 \cdot 10^{21}}{V0}$ ; Print["число частиц вещества B=", nB];

```

Поиск

Khimia_str_mat_10_aprelya.nb - Wolfram Mathematica 13.0

File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

```

RemPrint["число частиц для каждого вещества сохраняется в процессе"];
nA =  $\frac{3 \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}{4 \pi \text{ R}A0^3}$ ; Print["число частиц вещества A="]; nA]; nB =  $\frac{3 \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}{4 \pi \text{ R}B0^3}$ ; Print["число частиц вещества B="]; nB];
RemPrint["исходные средние размеры (диаметры) диффундирующих частиц для каждого вещества в нанометрах видимо"];
dA = 200; RemPrint["средний размер частиц сульфата кальция (ангидрид) CaSO4 в нанометрах полугидрит?"];
dB = 200; RemPrint["средний размер частиц оксида кальция CaO в нанометрах, дигидрат?"];
dH2O = 0.28; RemPrint["размер молекулы воды в нанометрах"];
dK = 163; RemPrint["размер молекулы серной кислоты H2SO4 в нанометрах"];
dG = 200; RemPrint["размер молекулы плуводного гипса в нанометрах"];
RemPrint["Энергии активации реакций"];
QAN2O = 41408; RemPrint["реакция растворения ангидрита"]; QAN2O = (121408 - 40193) 1.11;
QGH2O = 51408; RemPrint["реакция образования дигидрата"]; QGH2O = (91408 - 40193) 1.11;
QVK = 38000; RemPrint["реакция взаимодействия оксида кальция CaO с кислотой"];
QAS = 58000; RemPrint["реакция растворения ангидрита"];
QAN = 18000;
tmin = 0; tmax = 28 * 24 * 60 * 60; KAN2O = 1; KGH2O = 1; KBK = 0.55; KRA = 8.5; KRB = 4.45; KAS = 0; KAN = 0; tmax = 10 * 60 * 60;
sol = NDSolve[

$$\partial_t cN[t] == \text{KAS } k0 \text{ Exp}\left[-\frac{QAS}{R T}\right] \frac{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21} - nA \frac{dA}{3} (RA[t] - dA)^3}{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}$$

[показательная функция]

$$- cA[t] \times cS[t] - \text{KAN } k0 \text{ Exp}\left[-\frac{QAN}{R T}\right] \frac{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21} - nA \frac{dA}{3} (RA[t] - dA)^3}{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}$$

[показательная функция]

$$- \text{KAS } k0 \text{ Exp}\left[-\frac{QAS}{R T}\right] \frac{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21} - nA \frac{dA}{3} (RA[t] - dA)^3}{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}$$

[показательная функция]

$$- \text{KAN2O } k0 \text{ Exp}\left[-\frac{QAN2O}{R T}\right] \frac{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21} - nA \frac{dA}{3} (RA[t] - dA)^3}{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}$$

[показательная функция]

$$- \text{KGH2O } k0 \text{ Exp}\left[-\frac{QGH2O}{R T}\right] \times cG[t] \times cH2O[t], cG[tmin] == cG0,$$

[показательная функция]

$$\partial_t cA[t] == \text{KAS } k0 \text{ Exp}\left[-\frac{QAS}{R T}\right] \frac{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21} - nA \frac{dA}{3} (RA[t] - dA)^3}{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}$$

[показательная функция]

$$- cA[t] \times cS[t] - \text{KAN } k0 \text{ Exp}\left[-\frac{QAN}{R T}\right] \frac{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21} - nA \frac{dA}{3} (RA[t] - dA)^3}{cA[t] \text{ V}0 \text{ 10}^{21}}$$

[показательная функция]

```

Поиск

Khimia_str_mat_10_aprelya.nb - Wolfram Mathematica 13.0

File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

Plot[Evaluate[{cH2O[t] /. sol], {t, tmin, tmax}], PlotStyle -> {{Thickness[0.005]}}, PlotRange -> All]

Plot[Evaluate[
$$0.7 \times 6 \frac{cA[0] - cH2O[t]}{cD[t] - 0.5} /. sol], {t, tmin, tmax}], PlotStyle -> {{Thickness[0.005]}}, PlotRange -> All]$$

ParametricPlot[Evaluate[
$$0.7 \times 6 \frac{cA[0] - cH2O[t]}{cD[t] - 0.5} /. sol], {t, tmin, tmax}], PlotStyle -> {{Thickness[0.005]}}, PlotRange -> All, AspectRatio -> 1 / 2]$$

ParametricPlot[Evaluate[
$$0.7 \times 6 \frac{cA[0] - cH2O[t]}{cD[t] - 0.5} /. sol], {t, tmin, tmax}], PlotStyle -> {{Thickness[0.005]}}, PlotRange -> All, AspectRatio -> 1 / 2]$$

сH2O[tmax] /. sol

RA[tmax] /. sol

Начальная температура T= 293

число частиц вещества A= 2.58089×10^{18}

число частиц вещества B= 5.66724×10^9

сульфат натрия

Поиск



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

пл. Соляная, 2, г. Томск, 634003, телефон (3822) 65-32-61, факс (3822) 65-24-22, e-mail: canc@tsuab.ru
ОКПО 02069295690001, ОГРН 1027000882888 ИНН/КПП 702000080/701701001



УТВЕРЖДАЮ:

И.о. проректора по учебной работе

Н.А. Студенкова

03 2026 г.

СПРАВКА

О внедрении результатов диссертационной работы
доцента Аникановой Л.А. в учебный процесс

Выдана доценту кафедры «Строительные материалы и технологии» ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно - строительный университет» Л.А. Аникановой для представления в диссертационный совет 24.2.414.01. Диссертационная работа Л.А. Аникановой на тему: «Композиционные строительные материалы на основе активированного фторангидритового сырья» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия посвящена изучению закономерностей процессов структурообразования активированного фторангидритового сырья различного фазового и гранулометрического состава, разработке конструктивных строительных материалов на его основе с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Разработки и рекомендации автора имеют большое теоретическое значение для развития строительного материаловедения России и практическое, в том числе при подготовке специалистов строительного профиля. Научные и практические результаты работы Л.А. Аникановой, в виде разработанных технологических регламентов на изготовление сухих строительных смесей и стеновых блоков с использованием активированных фторангидритовых вяжущих, внедрены в учебный процесс и используются при чтении лекций по курсам «Современные отделочные материалы», «Вяжущие вещества», «Строительные материалы», «Малознергоемкие и эффективные строительные материалы» при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство» на строительном факультете.