

Особенности формирования структуры и свойств природного ангидрита при комплексной активации

Анастасия Федоровна Гордина, Ирина Сергеевна Полянских,
Александр Николаевич Гуменюк, Татьяна Анатолиевна Плеханова
*Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (ИжГТУ);
г. Ижевск, Россия*

АННОТАЦИЯ

Введение. Предмет исследования — повышение физико-механических характеристик вяжущего на основе природного ангидрита Ергачевского месторождения, применение которого обеспечит производство строительных материалов на базе безобжиговых, малоэнергозатратных вяжущих. Для улучшения характеристик предлагается комплексная активация твердения. Оптимизированы составы от количества и содержания химического активатора. Предложено использование металлургической пыли в качестве дополнительного компонента комплексной добавки, обеспечивающего улучшение гидрофизических характеристик.

Материалы и методы. Для изготовления вяжущего природный ангидритовый камень дробили в щековой дробилке, измельчали в лабораторной дисковой мельнице. Определение прочностных параметров и установление оптимального активатора проводились с помощью гидравлического лабораторного пресса. Анализ химического состава металлургической пыли выполнен на рентгеновском флуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией. Характер структурообразования и наличие новообразований определяли с использованием растровых электронных микроскопов и дифференциально-сканирующего калориметра.

Результаты. Проведен сравнительный анализ влияния активаторов твердения на прочностные характеристики вяжущего на основе природного ангидрита. Проанализирована активация сульфатом железа (мелантерит) и гидросульфитом натрия; гидроксидом натрия и калия; воздушной известью и цементом. Установлено, что применение химических активаторов приводит к повышению прочностных характеристик и изменению морфологии кристаллогидратов, оптимальным является мелантерит. Однако комплексное воздействие модификаторов достигается только при сочетании химических и минеральных активаторов твердения и обеспечивает не только повышение прочностных характеристик, но и водостойкости. Определено, что сочетание металлургической пыли и гидросульфита натрия обеспечивает формирование сульфата железа, которое при совместном введении с портландцементом способствует улучшению физико-механических характеристик.

Выводы. Комплексная активация твердения природного ангидрита обеспечивает формирование матрицы повышенной плотности, сложенной из кристаллогидратов гипса оптимальной морфологии, дополнительно связанных аморфными новообразованиями на основе гидросиликатов, гидросульфаталюмосиликатов или гидроферритов кальция, что обеспечивает физико-механические характеристики на уровне, достаточном для производства стеновых строительных блоков.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: природный ангидрит, комплексная активация, металлургическая пыль, повышение водостойкости, активаторы твердения

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-3391.2022.4).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Гордина А.Ф., Полянских И.С., Гуменюк А.Н., Плеханова Т.А. Особенности формирования структуры и свойств природного ангидрита при комплексной активации // Вестник МГСУ. 2023. Т. 18. Вып. 11. С. 1791–1801. DOI: 10.22227/1997-0935.2023.11.1791-1801

Автор, ответственный за переписку: Александр Николаевич Гуменюк, gumeniuk.an@gmail.com.

Structure formations and properties of natural anhydrite at complex activation

Anastasia F. Gordina, Irina S. Polyanskikh, Aleksandr N. Gumeniuk,
Tatiana A. Plekhanova
Kalashnikov Izhevsk State Technical University (ISTU); Izhevsk, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The subject of the research is the improvement of physical and mechanical characteristics of binder based on natural anhydrite from the Ergachevskoye deposit. The application of natural anhydrite will provide the production of construction materials on the basis of nonfired, low-energy-cost binders. Complex activation of hardening is offered for

improvement of physical and mechanical characteristics. The compositions from quantity and content of chemical activator are optimized. The use of metallurgical dust as an additional component of the complex additive, providing improvement of hydrophysical properties is proposed.

Materials and methods. For the production of binder natural anhydrite stone was crushed in a jaw crusher and ground in a laboratory disc mill. Determination of strength parameters and establishment of the optimum activator were carried out using a hydraulic laboratory press. The chemical composition of metallurgical dust was analyzed using X-ray fluorescent spectrometer with wave dispersion. The nature of structure formation and the presence of neoplasms were determined using scanning electron microscopes and a differential-scanning calorimeter.

Results. A comparative analysis of the influence of hardening activators on the strength characteristics of natural anhydrite-based binder was carried out. Activation by iron sulfate (melanterite) and sodium hydrosulfite; sodium and potassium hydroxide; air-setting lime and cement was analyzed. However, the complex effect of modifiers is achieved only with the combination of chemical and mineral hardening activators and provides not only an increase in strength characteristics, but also water resistance.

Conclusions. Complex activation of natural anhydrite hardening provides the formation of a matrix with increased density. The matrix is composed of gypsum crystalline hydrates of optimal morphology, additionally bonded by amorphous new formations based on hydrosilicates, hydrosulfoaluminosilicates or calcium hydroferrites. Such a structure provides physical and mechanical characteristics at a level sufficient for the production of wall building blocks.

KEYWORDS: natural anhydrite, complex activation, metallurgical dust, water resistance improvement, hardening activators

Acknowledgements. This work was supported by a grant from the President of the Russian Federation (МК-3391.2022.4).

FOR CITATION: Gordina A.F., Polyanskikh I.S., Gumeniuk A.N., Plekhanova T.A. Structure formations and properties of natural anhydrite at complex activation. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2023; 18(11):1791-1801. DOI: 10.22227/1997-0935.2023.11.1791-1801 (rus.).

Corresponding author: Aleksandr N. Gumeniuk, gumeniuk.an@gmail.com.

ВВЕДЕНИЕ

Производство строительных материалов и изделий различного назначения сопряжено с дополнительным образованием и накоплением сопутствующих отходов, загрязнением окружающей среды, высокими затратами энергии, выделением существенного количества углекислого газа. В связи с этим актуальным становится широкое применение исходного природного сырья, переработка которого не требует значительных технологических переделов, сопровождающихся высокими расходами энергии и выбросами загрязняющих веществ. С этой точки зрения особый интерес вызывают экологически чистые природные ресурсы, при незначительной переработке которых возможно получение качественных материалов и изделий строительного назначения, такие как сульфатсодержащие вяжущие.

Российская Федерация обладает большими запасами природного гипса и ангидрита, образованных путем осаждения из природных вод, гидратации и дегидратации сульфата кальция [1, 2]. Номенклатура подобных вяжущих отличается разнообразием химического и минералогического состава, зависящих от расположения месторождения, условий формирования породы. Разнообразие состава и свойств определяет вариативность применения сырьевых ресурсов.

Имеется возможность использования природного ангидрита не только как вяжущего, но и в качестве компонента сложных смесей, для регулирования скорости гидратации, например механоактивированного мусковита. Введение природного ангидрита в количестве 5, 10, 15 % от массы мусковита снижает количество стратлингита, гидротальцита и гидросуль-

фоалюминатного геля, при этом увеличивается объем этtringита [3].

При высокой степени белизны вяжущего, более 90 %, возможно применение природного ангидрита в качестве наполнителя для отделочных покрытий, красок, отбеливания бумаги и картона. Пагиряйское месторождение в Литве отличается высокой чистотой ангидритовой породы. Природный ангидрит данного месторождения при преимущественно сульфатной активации за счет введения сульфата калия, гидросульфата калия совместно с сульфатом меди или сульфатом железа II на 7-е сутки показывает прочность от 20 до 60 МПа, что позволяет рассматривать его дополнительное применение в виде альтернативы высокообжиговым вяжущим [4].

Снижение энергоёмкости производства — основная из важнейших задач, с которой сталкивается производство строительных материалов и изделий. Неоспоримым преимуществом является внедрение производств малой энергоёмкости, так, например, на производство гипсового вяжущего расход топлива и электроэнергии в 4–5 раз ниже, чем на производство портландцемента, при этом производство гипсового вяжущего сопряжено с необходимостью дополнительных этапов, включающих обработку при повышенных температурах. Возможность снижения или полное исключение данного этапа из производственного процесса позволит дополнительно снизить производственные затраты.

Среди несомненных преимуществ сульфатсодержащих вяжущих и изделий на их основе следует отметить невысокую плотность, обеспечивающую легкость изделий, низкую тепло- и звукопроводность, достаточную прочность. Эти параметры определяют перспективность производства

стенowych изделий на основе сульфатсодержащих вяжущих.

Применение вяжущих на основе природного ангидрита отличается экономической эффективностью и привлекательностью для потенциальных инвесторов. Определение рентабельности производства и показателей коммерческой эффективности инвестиций в технологическую линию по производству стеновых камней на основе вяжущего из природного ангидрита показало окупаемость в течение 5 лет, рентабельность — в пределах 15–20 % и уровень безубыточности — 32–47 %.

При этом ключевыми проблемами, препятствующими широкому внедрению данного вяжущего, определены низкие гидрофизические характеристики [5], необходимость подбора оптимальной активации реакции гидратации для обеспечения набора необходимой прочности.

В целях обеспечения полноты протекания реакции предлагается использование преимущественно сульфатной, щелочной; щелочной и смешанной активации (сочетание щелочного и сульфатного компонентов) [6].

Также установлена возможность использования ультрадисперсного магнезита в виде магнезитового каустического порошка ПМК-75 с содержанием оксида магния 75 %. При применении этой добавки в количестве 2 % от массы вяжущего отмечены повышение прочностных характеристик с 7,5 до 14 МПа, значительные изменения морфологии ангидритовой матрицы, характеризующейся уплотнением новообразований, повышением площади контактов срастания кристаллов [7].

Одним из подходов к оптимизации физико-механических характеристик и повышению водостойкости сульфатсодержащих вяжущих служит регулирование скорости гидратации и условий кристаллизации новообразований, что позволяет достичь требуемых прочности и долговечности. Направления, обеспечивающие оптимизацию структуры и свойств, включают модификацию химическими добавками, дисперсное армирование неорганическими и органическими волокнами [8], применение дисперсных отходов производств.

Так, для активации природного ангидрита месторождения Аликанте (Испания) предлагается использовать доменный гранулированный шлак, молотое стекло, сульфат железа II, гидроксид кальция и цемент. Гранулированный доменный шлак, молотое стекло и природный гипс не изменяют степень гидратации природного ангидрита, использование двухвалентного железа приводит к значительному изменению цвета образцов. Установлено ускорение реакции гидратации при введении 3 % цемента и 1 % сульфата натрия, что обеспечивает прочность на сжатие до 27 МПа [9].

Одним из подходов является создание комплексных активаторов, представляющих многоком-

понентные добавки преимущественно сульфатной природы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $CuSO_4$, $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Указанные активаторы позволяют направленно регулировать свойства природного ангидрита, способствуя увеличению степени гидратации, однако положительное влияние многокомпонентных активаторов на прочностные характеристики обеспечивается только при низких и средних концентрациях добавок [10, 11].

Также возможна комплексная активация твердения природного ангидрита. Для этого используют сочетание растворимого и дисперсного минерального компонентов, например сочетание сульфата натрия и портландцемента в количестве до 5 % от массы вяжущего [12].

Для природного ангидрита Порецкого месторождения (Чувашия), содержание сульфата кальция в породе которого достигает 85,47 %, предлагается применение комплексной активации в виде сочетания щелочного компонента (воздушной извести) в количестве от 1–5 % и коротковолокнистого асбеста в количестве от 10–30 %. Сочетание обеспечивает прирост прочности на 57 % до 17 МПа. Установлено, что добавки для ангидритового вяжущего должны обладать высокой удельной поверхностью и повышенной концентрацией положительно заряженных активных центров для обеспечения роли центров кристаллизации и наличием дефектов для облегчения кристаллизации новой фазы [13].

Известно, что, помимо низкой скорости гидратационного процесса, материалы на основе природного ангидрита характеризуются низкими показателями водостойкости [14]. Причины этого заключаются в высокой растворимости компонентов вяжущего, расклинивающим действии водных пленок, адсорбирующихся на внутренних полостях, наличие которых предопределяется высокой пористостью материалов на основе сульфатов. Увеличение параметров гидрофизических свойств возможно путем повышения плотности изделий гидрофобизацией, модифицирующими добавками, снижением растворимости сульфата кальция за счет направленного формирования нерастворимых соединений по поверхности растворимых новообразований.

Совместное введение в состав вяжущего на основе природного ангидрита 4 % микрокремнезема марки МК-85 и 5 % портландцемента обеспечивает рост прочности вяжущего Ергачевского месторождения (Кунгурский район, Пермский край) в 2 раза, приводя к повышению водостойкости до параметра 0,51, отмечено изменение условий гидратации ангидрита в сторону полноты протекания реакции [15].

Обожженный при температуре 800 °С гальванический шлак способствует повышению прочностных характеристик и увеличению коэффициента размягчения до 0,67 при введении в количестве 5 %, при этом его использование сокращает сроки начала и конца схватывания вяжущего [16, 17].

Альтернативный способ активации природного ангидрита — механическая активация дополнительным помолотом [18].

Совместный помол природного ангидрита с отвальным глиноземистым шлаком в количестве 10 и 30 %, содержащим преимущественно оксиды алюминия и кальция, приводит к значительным улучшениям прочностных характеристик материала. При 10 % шлак выполняет роль микронаполнителя, который служит центром кристаллизации в процессе гидратации; при содержании 30 % процесс твердения происходит по механизму кристаллизации на подложке, такой способ позволяет отказаться от использования химических активаторов [19], однако представляется ресурсозатратным.

Таким образом, природный ангидрит является оптимальным материалом строительного назначения, применение которого способствует снижению экологической нагрузки и углеродного следа.

Цель работы — исследование влияния комплексной модификации природного ангидрита, включающей дисперсные отходы промышленного производства, на изменение условий гидратации, особенности структурообразования и формирования свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения композиционного материала на минеральной основе в качестве основного компонента использовалась ангидритовая порода Ергачевского месторождения. Для изготовления образцов ангидритовый камень предварительно дробился в щековой дробилке ЩД-6, затем измельчался в лабораторной дисковой мельнице ИД-200 до удельной поверхности 3000 см²/г. В составе породы наряду с безводным сульфатом кальция присутствует двугидрат до 15 %, а также кварц менее 1 % (SiO₂) и доломит (CaMg(CO₃)₂) около 2 %.

В качестве техногенной добавки использовалась металлургическая пыль — отход производства стали, который скапливается на циклонах на предприятии ОАО «Ижсталь» (г. Ижевск). Анализ химического состава металлургической пыли был проведен на рентгеновском флуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Axios mAX (фирма PANalytical). В состав добавки входят следующие оксиды металлов: оксид железа (III) (Fe₂O₃) — 54 %, оксид магния (MgO) — 14 %, оксид кальция (CaO) — 12 %, оксид кремния (SiO₂) — 6 %. В качестве примесей (1–2 %) содержатся оксиды хрома (III), алюминия, марганца и цинка. Однако в процессе хранения часть оксидов металлов переходит в соответствующие гидроксиды, формируется аморфная фаза. Дисперсионный анализ добавки показал, что средний размер частиц составляет 50–80 мкм, однако более 50 % частиц порошка находится в диапазоне с размером частиц менее 35 мкм.

Микроструктура образцов исследовалась с помощью растровых электронных микроскопов Phenom G2 Pure и JSM-7500F фирмы JEOL с использованием ускоряющего напряжения 4 кВ и максимальным увеличением до 20 000 раз. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы выполнены с применением дифференциально-сканирующего калориметра TGA/DSC1 компании Mettler Toledo в диапазоне температур 60–1100 °C со скоростью нагрева 30 °C/мин.

Для определения физико-механических характеристик исследуемых составов изготавливались образцы-балочки размерами 40 × 40 × 160 мм. Распалубка образцов производилась через 24 ч, образцы до момента испытания хранились при $T = 20$ °C и относительной влажности воздуха 60 %. Испытания на прочность проводились в возрасте 7 и/или 28 дней на лабораторном прессе ПГМ-100МГ4. Для установления параметров водостойкости материалов использовались серии образцов балочек, испытания осуществлялись в соответствии с ГОСТ 23789–2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведен сравнительный анализ влияния активаторов твердения на физико-механические свойства ангидритового вяжущего. Активаторы в зависимости от механизма воздействия были разделены на 3 группы: сульфатные (сульфат железа (мелантерит) FeSO₄·7H₂O и гидросульфит натрия NaHSO₃); щелочные (гидроксид натрия и калия); преимущественно щелочного действия (воздушная известь и ЦЕМ I 42,5Н производства ОАО «Искитимцемент»). Концентрация активаторов твердения с учетом ранее проведенных исследований [6, 10, 11] варьировалась от 1 до 3 % с шагом 1 %.

Улучшение прочностных параметров и характеристик водостойкости материалов возможно при введении комплексных добавок, которые не только способствуют формированию матрицы повышенной плотности, но и инициируют процесс образования малодиссоциирующих в воде продуктов гидратации. К модификаторам, отвечающим приведенным требованиям, можно отнести металлургические отходы производства в виде пыли и шлаков.

Установлено, что процессы структурообразования природного ангидрита протекают медленно и переход в двугидрат сульфата кальция осуществляется частично, не в полном объеме матрицы. Одним из основных способов ускорить и интенсифицировать процессы гидратации и твердения являются активаторы твердения различной природы.

В исследовании выполнен сравнительный анализ прочностных характеристик ангидритового вяжущего при введении различных активаторов твердения после 28 сут твердения материала (рис. 1).

Проведенные исследования позволили установить, что наибольший рост прочностных характери-

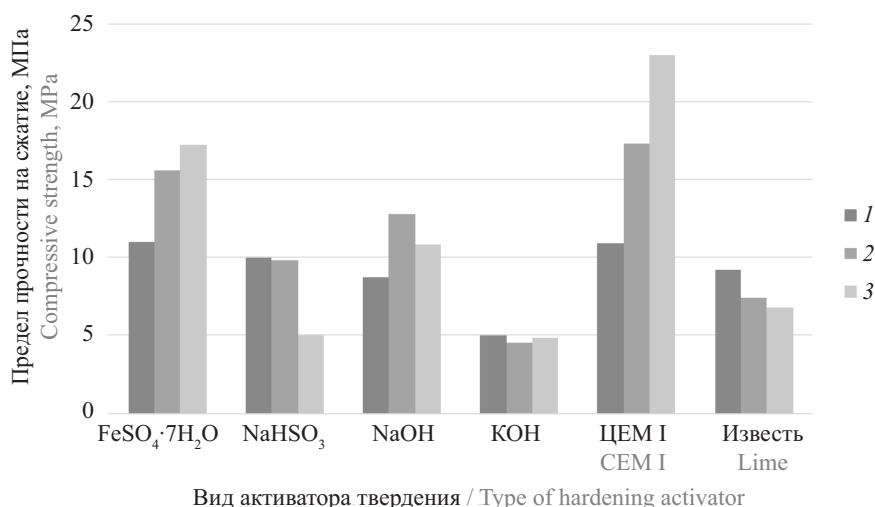


Рис. 1. Прочность на сжатие ангидритового вяжущего при введении различных активаторов твердения на 28 сут твердения: 1, 2, 3 — соответствуют прочностным характеристикам материала при введении активаторов твердения в количестве 1, 2, 3 % от массы вяжущего соответственно

Fig. 1. Compressive strength of anhydrite binder with different hardening activators after 28 days of hardening: 1, 2, 3 — compressive strength of composites with hardening activators in the amount of 1, 2, 3 % of the binder weight, respectively

стик обеспечивается при введении портландцемента и сульфата железа. Сульфатная активация природного ангидрита дает возможность значительно сократить сроки схватывания материала, однако при повышении концентрации на поверхности образцов наблюдается формирование высолов. Щелочная активация вяжущего в виде гидроксида натрия, калия и кальция улучшает растворимость сульфатов и стабилизирует объем матрицы при твердении, вместе с тем новых продуктов гидратации не формируется и водостойкость материала практически не изменяется. Добавление портландцемента обеспечивает увеличение механических параметров природного ангидрита, не только способствуя более полному переходу ангидрита в двухводный гипс, но и создавая благоприятные условия для формирования малодиссоциирующих в воде продуктов на основе гидросиликатов и гидросульфатоалюминатов кальция. В то же время, когда концентрация активатора не превышает 5 %, внутренних напряжений при длительном выдерживании в матрице не возникает.

Анализ микроструктуры природного ангидритового камня при введении различных активаторов твердения представлен на рис. 2. Морфология контрольного состава, затворенного водой без активаторов, отличается неоднородностью, большим количеством пор и пустот в объеме матрицы. Можно отметить, что таблитчатых кристаллов гипса в структуре материала незначительное количество, размер кристаллов не превышает 10–20 мкм, при этом отмечены крупные кристаллы ангидрита. Элементы структуры мало связаны между собой, что свидетельствует о неполноте прохождения процессов гидратации и объясняет низкие значения прочностных параметров (не более 2,5–3 МПа на сжатие в возрасте 28 дней).

При введении активаторов в состав природного ангидрита формируются благоприятные условия для гидратации, в структуре матрицы наблюдается образование таблитчатых кристаллов гипса, размеры которых варьируются в широком диапазоне от 5–10 мкм и достигают до 30 мкм в поперечном сечении. Нужно отметить, что в сравнении с контрольным составом в структуре материала при введении химических добавок значительно меньше кристаллов сульфата кальция, морфология камня более плотная и снижается количество пор. При этом добавление портландцемента способствует формированию аморфных продуктов на основе гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция, игольчатых кристаллов гидросульфатоалюмосиликатов кальция, которые дополнительно связывают элементы матрицы и заполняют поровое пространство.

Дифференциально-термический анализ проводился для ангидритовых составов, полученных с использованием в качестве активатора твердения портландцемента и сульфата железа, при введении которых наблюдается наибольший прирост прочностных характеристик. Полученные термограммы представлены на рис. 3.

Анализ полученных данных позволил установить следующие термические процессы:

- эндотермический эффект в диапазоне температур 100–300 °С, обусловленный процессами дегидратации компонентов матрицы. При сульфатной активации отмечен двойной эндотермический эффект, что свидетельствует о большом содержании гипса в составе матрицы, потеря массы составляет более 15 %. При введении цемента потеря массы в рассматриваемом диапазоне температур — 7,2 %, виден один эндоэффект, что обусловлено формиро-

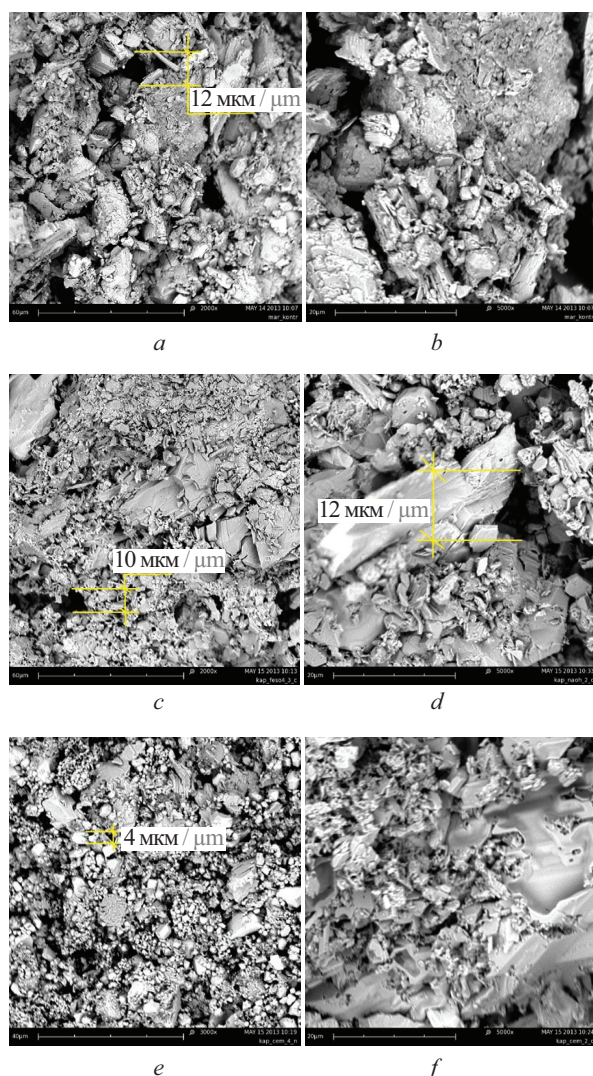


Рис. 2. Микроструктура материала на основе природного ангидрита: *a, b* — контрольный состав при увеличении $\times 2000$ и $\times 5000$; *c* — образец с введением 3 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при увеличении $\times 2000$; *d* — образец с введением 2 % NaOH при увеличении $\times 5000$; *e, f* — образец с введением 3 % ЦЕМ I при увеличении $\times 3000$ и $\times 5000$

Fig. 2. Microstructure of natural anhydrite-based composites: *a, b* — control composition under magnification $\times 2,000$ and $\times 5,000$; *c* — sample with 3 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ under magnification $\times 2,000$; *d* — sample with 2 % NaOH under magnification $\times 5,000$; *e, f* — sample with 3 % CEM I under magnification $\times 3,000$ and $\times 5,000$

ванием новообразований на основе гидросиликатов и гидросульфаталюминатов кальция;

- экзотермический эффект при температуре $387,5/418,5$ °C связан с перекристаллизацией ангидрита;
- эндотермический эффект при температуре свыше 750 °C обусловлен процессами диссоциации карбоната кальция, а при введении цемента также и аморфных продуктов.

Таким образом, проведенные физико-химические исследования подтвердили благоприятное

влияние активаторов твердения на состав и структуру ангидритовой матрицы, способствующих значительному повышению физико-механических свойств материала. При этом параметры водостойкости ангидритовых материалов при введении активаторов незначительны: коэффициент размягчения увеличился при введении портландцемента до 0,5, при добавлении других химических добавок изменения незначительны.

В исследовательских работах авторов о влиянии дисперсных минеральных добавок на структуру и свойства гипсовых композиций определен оптимальный техногенный модификатор — металлургическая пыль. При введении металлургической пыли в состав гипсового вяжущего достигается повышение прочности на сжатие до 65 % и увеличение водостойкости материала до 0,8, поэтому было принято решение о совместной, комплексной активации твердения природного ангидрита металлургической пылью с активаторами.

Для сульфатной активации твердения природного ангидрита выбран гидросульфит натрия NaHSO_3 в концентрации 1 %, поскольку в составе техногенного модификатора преобладают оксиды железа в процессе структурообразования будет формироваться сульфат железа, оказывающий наиболее благоприятное воздействие на процессы гидратации вяжущего (рис. 1). Для сравнения был использован преимущественно щелочной активатор твердения ангидрита — портландцемент (ЦЕМ I 42,5Н) в количестве 3 %.

Результаты испытаний физико-механических свойств ангидритовых композиций с добавлением дисперсной техногенной добавки и разных видов активаторов приведены на рис. 4.

При комплексной активации природного ангидрита гидросульфитом натрия и металлургической пылью происходит увеличение прочности на сжатие образцов на 72 %, а при щелочной активации на 54 %. Повышение механических показателей может происходить по двум механизмам: добавка повышает растворимость ангидритового вяжущего или оказывает структурирующее воздействие на матрицу, способствуя увеличению площади межфазной поверхности, формированию более прочных контактов или инициируя процесс образования новых продуктов гидратации. Судя по улучшению показателей прочности с увеличением возраста образцов, структурирующий механизм более предпочтителен, так как действие гидроксида кальция со временем прекращается, а дисперсные частицы оксида железа способствуют дальнейшему уплотнению матрицы за счет образования сульфата железа (III), который активизирует гидратацию природного ангидрита с заполнением пор и дефектов структуры продуктами твердения.

Микроструктурный анализ контрольных составов (рис. 2, *a, b*) показал, что формируется рыхлая



Рис. 3. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ ангидритового вяжущего с использованием в качестве активатора твердения ЦЕМ I (а) и сульфата железа (b) в количестве 3 % от массы вяжущего

Fig. 3. DTA and TG of natural anhydrite with CEM I as a hardening accelerator (a) and ferrous sulphate (b) 3 % by binder mass

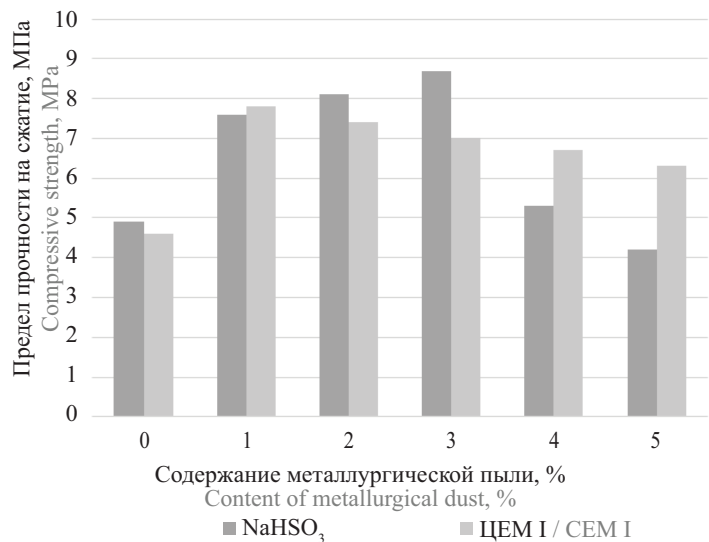


Рис. 4. Зависимость прочности ангидритового вяжущего при комплексной активации твердения от содержания металлургической пыли в возрасте 7 дней

Fig. 4. Dependence of anhydrite binder strength at complex hardening activation on the content of metallurgical dust after 7 days of hardening

и неупорядоченная структура, состоящая из кристаллов различной морфологии и размера, что приводит к значительной пористости, уменьшению межфазных контактов и снижению физико-механических характеристик. При введении техногенной добавки совместно с гидросульфитом натрия образуется более плотная мелкокристаллическая структура (рис. 5), которая обеспечивает увеличение площади контактов между кристаллическими новообразованиями, что приводит к повышению прочности ангидритовой матрицы. Известно, что прочность материала определяется не только количеством кристаллогидратов, но и количеством и прочностью контактов между ними [20].

В структуре матрицы с добавлением металлургической пыли, кроме мелких кристаллов, присутствуют крупные, хорошо оформленные кристаллы двуводного сульфата кальция призматической фор-

мы (рис. 5, b). На поверхности кристаллогидратов гипса присутствует большое количество высокодисперсных продуктов твердения, которые дополнительно связывают и уплотняют структуру материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что оптимальный прирост прочности вяжущего на основе природного ангидрита обеспечивается на 28 сут твердения при раздельной активации портландцементом и сульфатом железа в диапазоне 1–3 % от массы вяжущего, при превышении данного диапазона при сульфатной активации инициируется образование высолов, щелочная активация приводит к повышению прочностных характеристик, не влияя на гидрофизические параметры, введение портландцемента комплексно воздействует на матрицу из природного ангидрита, способствуя повышению плотности, прочности и водостойкости.

При введении комплексного модификатора в виде портландцемента и сульфатов железа, образующихся при взаимодействии гидросульфита натрия и дисперсного техногенного отхода производства, обеспечивается рост механических показателей природного ангидрита. Благоприятные условия при гидратации и твердении ангидритового вяжущего обеспечивают формирование матрицы повышенной плотности, сложенной из кристаллогидратов гипса призматической или таблитчатой формы, дополнительно связанных аморфными новообразованиями на основе гидросиликатов, гидросульфатоалюмосиликатов или гидроферритов кальция, которые способствуют улучшению гидрофизических характеристик.

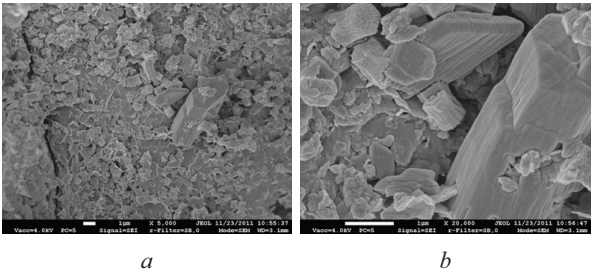


Рис. 5. Микроструктура ангидритовой композиции при совместной активации твердения металлургической пылью и гидросульфитом натрия при увеличениях: a — ×5000; b — ×20 000

Fig. 5. Microstructure of anhydrite composition at complex hardening activation by metallurgical dust and sodium hydrosulphite under magnification: a — ×5,000; b — ×20,000

Данные дифференциально-термического и термогравиметрического анализа подтвердили благоприятное влияние активаторов на состав ангидритовых материалов, так при введении сульфатного активатора наблюдается появление термических эффектов (двойной эндотермический эффект в диапазоне температур 100–300 °С), обусловленных большим содержанием двухводного сульфата кальция в структуре матрицы, а введение портландцемента обеспечивает формирование продуктов на основе

гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция, наличие которых подтверждено изменением характера пиков диссоциации в диапазонах температур 100–300 °С и 700–900 °С, способствующих улучшению физико-механических параметров материала.

Предполагается дальнейшая оптимизация составов, расширение линейки возможных изделий за счет введения заполнителей для производства теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных изделий на основе безобжигового ангидритового вяжущего.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Попов К.Н. Строительные материалы и изделия : учебник. М. : Высшая школа, 2001. 366 с.
2. Ферронская А.В. Гипс — эколого-экономические аспекты его применения в строительстве // Строительные материалы. 1999. № 4. С. 13–15.
3. Yao G., Cui T., Jia Z., Sun S., Anning C., Qiu J. et al. Effect of anhydrite on hydration properties of mechanically activated muscovite in the presence of calcium oxide // Applied Clay Science. 2020. Vol. 196. P. 105742. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105742
4. Žvironaitė J., Kizinievič V. Researches into possibility of application of Lithuanian anhydrite // Modern Building Materials, Structures and Techniques : 10th International Conference. 2010. Pp. 346–350.
5. Каклюгин А.В., Трищенко И.В., Козлов А.В., Чижов А.В. Стеновые камни на основе безобжигового ангидритового вяжущего // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2016. № 3 (18). С. 70–77. DOI: 10.21285/2227-2917-2016-3-70-77. EDN WMNBVP.
6. Фишер Х.-Б., Второв Б. Влияние активаторов твердения на свойства природного ангидрита // II Междунар. совещание по химии и технологии цемента. Т. 2. 2000. С. 53–61.
7. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф. Ангидритовые композиции, модифицированные ультрадисперсной добавкой на основе MgO // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 17–19.
8. Коровяков В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII. № 4. С. 18–25.
9. Lillo-Polo C. Optimization of the activation process for natural anhydrite. ZKG 1. 2021.
10. Фишер Х.Б., Второв Б.Б., Бурьянов А.Ф. Исследование влияния многокомпонентных активаторов твердения на свойства природного ангидрита // Строительные материалы. 2023. № 1–2. С. 63–68. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-810-1-2-63-68. EDN ANOOUЕ.
11. Бурьянов А.Ф., Фишер Х.Б., Гальцева Н.А., Махортов Д.Н., Хасанишин Р.Р. Исследование влияния различных активизирующих добавок на свойства ангидритового вяжущего // Строительные материалы. 2020. № 7. С. 4–9. DOI: 10.31659/0585-430X-2020-782-7-4-9. EDN ZTOEJI.
12. Gazdič D., Stachová J., Magrla R. Modification of natural anhydrite by mixed exciter // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1100. Pp. 56–59. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1100.56
13. Трунилова Д.С., Гаркави М.С., Шленкина С.С. Особенности твердения ангидрита в присутствии извести и асбеста // Вестник ЮУрГУ. Серия: строительство и архитектура. 2010. № 15 (191). С. 54–55. EDN MNJOMT.
14. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. М. : Стройиздат, 1951. 418 с.
15. Рузина Н.С., Чулкин Н.Н., Холмогоров М.Е. Композиционное вяжущее на основе природного ангидрита с техногенной добавкой // Современные научные исследования и разработки. 2018. Т. 1. № 11 (28). С. 614–617. EDN YULARV.
16. Sychugov S., Tokarev Y., Plekhanova T., Kazantseva A., Gaynetdinova D. Binders based on natural anhydrite and modified by finely-dispersed galvanic and petrochemical waste // Procedia Engineering. 2013. Vol. 57. Pp. 1022–1028. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.129
17. Sychugov S., Tokarev Y., Plekhanova T., Mikhailova O., Pudov I., Faizullin R. et al. Line of approach to a problem of water resistance of anhydrite cements // Procedia Engineering. 2017. Vol. 172. Pp. 982–990. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.124
18. Sievert T., Wolter A., Singh N.B. Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄·II) in a ball mill // Cement and Concrete Research. 2005. Vol. 35. Issue 4. Pp. 623–630. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.02.010
19. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодяжная Е.В., Бурьянов А.Ф. Композиционное ангидритово-шлаковое вяжущее центробежно-ударного измельчения // Строительные материалы. 2014. № 7. С. 16–18. EDN SHPHPR.
20. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. Л. : Стройиздат, 1974. 80 с.

Поступила в редакцию 19 июня 2023 г.

Принята в доработанном виде 18 сентября 2023 г.

Одобрена для публикации 19 сентября 2023 г.

ОБ АВТОРАХ: Анастасия Федоровна Гордина — кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов, механизации и геотехники; **Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (ИжГТУ);** 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7; РИНЦ ID: 6196-8655, Scopus: 55987955900, ResearcherID: F-5320-2017, ORCID: 0000-0001-8118-8866; afspirit@rambler.ru;

Ирина Сергеевна Полянских — кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов, механизации и геотехники; **Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (ИжГТУ);** 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7; SPIN-код: 604708, Scopus: 56789978800, ResearcherID: M-7100-2015, ORCID: 0000-0003-1331-9312; irina_maeva@mail.ru;

Александр Николаевич Гуменюк — старший преподаватель кафедры строительных материалов, механизации и геотехники; **Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (ИжГТУ);** 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7; РИНЦ ID: 1005232, Scopus: 57204363802, ResearcherID: AАН-1846-2021, ORCID: 0000-0002-2880-8103; aleksandrmenyuk2017@yandex.ru;

Татьяна Анатольевна Плеханова — кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов, механизации и геотехники; **Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (ИжГТУ);** 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7; РИНЦ ID: 409717, ORCID: 0000-0002-5344-3409; tatyana-plekhanova2016@yandex.ru.

Вклад авторов:

Гордина А.Ф. — научное руководство, концепция исследования, анализ результатов.

Полянских И.С. — написание исходного текста, итоговые выводы.

Гуменюк А.Н. — изготовление образцов, проведение физико-технических испытаний, научное редактирование.

Плеханова Т.А. — обработка результатов физико-химических исследований, доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Popov K.N. *Construction and buildings : textbook*. Moscow, Higher School, 2001; 366. (rus.).
2. Ferronskaya A.V. Gypsum-environmental and economic aspects of its application in construction. *Construction and Building Materials*. 1990; 4:13-15. (rus.).
3. Yao G., Cui T., Jia Z., Sun S., Anning C., Qiu J. et al. Effect of anhydrite on hydration properties of mechanically activated muscovite in the presence of calcium oxide. *Applied Clay Science*. 2020; 196:105742. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105742
4. Žvironaitė J., Kiziničevič V. Researches into possibility of application of Lithuanian anhydrite. *Modern Building Materials, Structures and Techniques : 10th International Conference*. 2010; 346-350.
5. Kakliugin A.V., Trischenko I.V., Kozlov A.V., Chizhov A.V. Wall stones based on unburnt synthanite. *Proceedings of Universities. Investment. Construction. Real estate*. 2016; 3(18):70-77. DOI: 10.21285/2227-2917-2016-3-70-77. EDN WMNBBP. (rus.).
6. Fischer H.-B., Vtorov B. Impact of hardening accelerators on properties of natural anhydrite. *II International meeting about chemistry and cement processing. Vol. 2*. 2000; 53-61. (rus.).
7. Tokarev Yu.V., Yakovlev G.I., Buryanov A.F. Anhydrite based composites with ultradispersed MgO additive. *Construction and Building Materials*. 2012; 7:17-19. (rus.).
8. Korovyakov V.F. Gypsum based binders and its application in construction. *Russian Chemical Journal*. 2003; XLVII(4):18-25. (rus.).
9. Lillo-Polo C. *Optimization of the activation process for natural anhydrite*. ZKG 1. 2021.
10. Fisher H.B., Wtorov B.B., Buryanov A.F. Study of the effect of multicomponent hardening activators on the properties of natural anhydrite. *Construction Materials*. 2023; 1-2:63-68. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-810-1-2-63-68. EDN ANOUE. (rus.).
11. Buryanov A.F., Fisher H.B., Galtseva N.A., Machortov D.N., Hasanshin R.R. Research in the influence of various activating additives on the properties of anhydrite binder. *Construction Materials*. 2020; 7:4-9. DOI: 10.31659/0585-430X-2020-782-7-4-9. EDN ZTOEJI. (rus.).
12. Gazdič D., Stachová J., Magrla R. Modification of natural anhydrite by mixed exciter. *Advanced Materials Research*. 2015; 1100:56-59. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1100.56
13. Trunilova D.S., Garkavi M.S., Shlenkina S.S. Peculiarities of maturing of anhydrite in the lime and mountain flax presence. *Bulletin of SUSU. Series: Construction Engineering and Architecture*. 2010; 15(191):54-55. EDN MNJOMT. (rus.).
14. Budnikov P.P. *Gypsum, its research and application*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1951; 418. (rus.).

15. Ruzina N.S., Chulkin N.N., Kholmogorov M.E. Composite material based on natural anhydrite with a by-product additive. *Modern Research and Design*. 2018; 1(11):614-617. EDN YULARV. (rus.).

16. Sychugov S., Tokarev Y., Plekhanova T., Kazantseva A., Gaynetdinova D. Binders based on natural anhydrite and modified by finely-dispersed galvanic and petrochemical waste. *Procedia Engineering*. 2013; 57:1022-1028. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.129

17. Sychugov S., Tokarev Y., Plekhanova T., Mikhailova O., Pudov I., Faizullin R. et al. Line of approach to a problem of water resistance of anhydrite ce-

ments. *Procedia Engineering*. 2017; 172:982-990. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.124

18. Sievert T., Wolter A., Singh N.B. Hydration of anhydrite of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$) in a ball mill. *Cement and Concrete Research*. 2005; 35(4):623-630. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.02.010

19. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodyazhnaya E.V., Buryanov A.F. Anhydrite-slag binder made by centrifugal-impact grinding. *Construction Materials*. 2014; 7:16-18. EDN SHPHPR. (rus.).

20. Sychev M.M. *Process of hardening of binders*. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1974; 191. (rus.).

Received June 19, 2023.

Adopted in revised form on September 18, 2023.

Approved for publication on September 19, 2023.

Bionotes: **Anastasia F. Gordina** — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Construction Materials, Mechanization and Geotechnics; **Kalashnikov Izhevsk State Technical University (ISTU)**; 7 Studencheskaya st., Izhevsk, 426069, Russian Federation; SPIN-code: 6196-8655, Scopus: 55987955900, ResearcherID: F-5320-2017, ORCID: 0000-0001-8118-8866; afspirit@rambler.ru;

Irina S. Polyanskikh — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Construction Materials, Mechanization and Geotechnics; **Kalashnikov Izhevsk State Technical University (ISTU)**; 7 Studencheskaya st., Izhevsk, 426069, Russian Federation; ID RSCI: 604708, Scopus: 56789978800, ResearcherID: M-7100-2015, ORCID: 0000-0003-1331-9312; irina_maeva@mail.ru;

Aleksandr N. Gumeniuk — senior lecturer of the Department of Construction Materials, Mechanization and Geotechnics; **Kalashnikov Izhevsk State Technical University (ISTU)**; 7 Studencheskaya st., Izhevsk, 426069, Russian Federation; ID RSCI: 1005232, Scopus: 57204363802, ResearcherID: AAH-1846-2021, ORCID: 0000-0002-2880-8103; aleksandrgumenyuk2017@yandex.ru;

Tatiana A. Plekhanova — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Construction Materials, Mechanization and Geotechnics; **Kalashnikov Izhevsk State Technical University (ISTU)**; 7 Studencheskaya st., Izhevsk, 426069, Russian Federation; ID RSCI: 409717, ORCID: 0000-0002-5344-3409; tatiana-plekhanova2016@yandex.ru.

Contribution of the authors:

Anastasia F. Gordina — scientific supervision, conceptualization, data processing.

Irina S. Polyanskikh — writing of the article, final conclusion.

Aleksandr N. Gumeniuk — sample production, conducting physical and technical tests, scientific editing of the text.

Tatiana A. Plekhanova — processing the results of physicochemical tests, text revision.

The authors declare that there is no conflict of interest.