

## НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691.311

А. Ф. Гордина, аспирант  
И. С. Полянских, кандидат технических наук, доцент  
Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор  
М. О. Мазитов, студент  
М. Р. Бекмансуров, магистрант  
Ю. А. Балобанова, студентка  
ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

### КОМПЛЕКСНАЯ АКТИВАЦИЯ ФТОРАНГИДРИТА ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

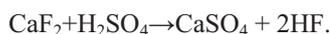
*Изучено влияние комплексной активации на структуру и свойства техногенного ангидрита (фторангидрита) при введении хлорида натрия и многослойных углеродных нанотрубок. Определено, что при введении 0,7 % хлорида натрия и 0,005 % углеродных наноструктур наблюдается рост прочностных характеристик, увеличивается средняя плотность и уменьшается водопоглощение композиционных материалов. Проведенные дифференциально-сканирующая калориметрия и инфракрасная спектроскопия показали изменение в составе композиций и выявили формирование новообразований. Таким образом, совместное введение добавок в состав фторангидрита ведет к формированию плотной матрицы с повышенной прочностью за счет создания благоприятных условий гидратации и твердения сульфата кальция.*

**Ключевые слова:** фторангидрит, хлорид натрия, многослойные углеродные нанотрубки, дифференциально-сканирующая калориметрия, ИК-спектральный анализ.

Одно из важных направлений развития строительного материаловедения – это утилизация и вторичное использование отходов строительной промышленности. Переработка вторичного сырья позволяет не только существенно уменьшить вред, наносимый окружающей среде, но и параллельно сократить расходы при производстве новых композиционных строительных материалов и изделий на их основе.

Материалы на основе сульфата кальция обладают рядом достоинств, таких как экологичность, экономичность и низкая энергоёмкость при производстве, долговечность, быстрый набор прочностных характеристик, хорошие тепло- и звукоизолирующие свойства [1, 2]. В то же время применение гипсосодержащих отходов позволит способствовать решению проблем ресурсосбережения и улучшения состояния окружающей среды [3].

Известно [4], что производство плавиковой кислоты, в результате которого образуется значительное количество техногенного ангидрита – фторангидрита, утилизация которого является актуальной проблемой в настоящее время. Фторангидрит – это отход производства, образующийся в результате реакции флюорита с 98%-й серной кислотой:



Данный гипсосодержащий отход производства может быть использован как в качестве вяжущего вещества с целью получения сухих строительных смесей [5, 6], так и в качестве модифицирующей добавки.

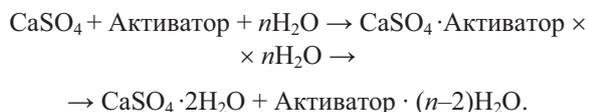
Одним из основных недостатков гипсовых материалов является высокая пористость изделий, которая

приводит к снижению механических показателей и повышению водопоглощения. Наиболее простой способ повышения физико-механических характеристик – это уменьшение воды затворения. Для полной гидратации сульфата кальция достаточно 18,5 % воды [7, 8], в то время как водопотребность ангидритовых растворов колеблется в диапазоне 33–35 %, а при использовании гипсосодержащих отходов (фторангидрит) этот показатель снижается до 22–25 %. Таким образом, вода затворения, не участвующая в процессе структурообразования, испаряется в результате твердения композиций, приводя к образованию сетки соосажающихся пор в структуре материала.

Полаком [9] была предложена модель формирования структуры гипсового камня негидратационного твердения за счет создания пересыщенной системы и сближения частиц вяжущего на расстояние действия межкристаллических сил. Дальнейшие исследования авторов [10] установили, что применение техногенного гипса совместно со щелочами металлов позволяет значительно повысить прочностные характеристики композиционных материалов, изготовленных методом полусухого прессования. Рост механических показателей матрицы связан с увеличением прочности контактов между кристаллами дигидрата сульфата кальция, поскольку щелочная активация усиливает полярность молекул воды.

В то же время повышения прочности техногенных материалов на основе сульфата кальция можно достичь за счет увеличения его растворимости. С этой целью применяют различные ускорители твердения [11], которые классифицируют по способу активации на сульфатные, щелочные и комбинированные. Однако, согласно исследованиям [12], наи-

более эффективной добавкой является хлорид натрия (NaCl). Автор утверждает, что действие активатора твердения ангидритового вяжущего заключается в образовании с водой неустойчивого соединения, формирующегося на промежуточном этапе и улучшающего условия протекания гидратации:



При этом оптимальной является концентрация хлорида натрия от 0 до 3 %.

Таким образом, внедрение активатора твердения ускоряет процесс гидратации фторангидрита, приводя к снижению количества ангидрита и формированию двухводного сульфат кальция в кристаллической форме.

Введение наноразмерных частиц в состав композиционных материалов позволяет направленно воздействовать на процессы структурообразования, в том числе создавать кристаллизационные центры при гидратации, организовывать наноармирование структуры матрицы [13, 14]. Была исследована возможность модификации вяжущих на основе сульфата кальция различными наносистемами [15]. Было показано [16], что сверхмалые концентрации углеродных наноструктур (0,0024 %) способствуют значительному росту прочности ангидритовой матрицы. Также отмечается в работах авторов [17, 18], что введение в состав газобетона на основе фторангидритового вяжущего углеродных наносистем приводит к повышению прочностных показателей матрицы, к снижению теплопроводности за счет изменения характера пористости и улучшения условий гидратации ангидрита. Повышение физико-механических характеристик материалов в приведенных работах при использовании наноструктур объясняется структурирующим влиянием добавки, приводящей к формированию плотной, малодефектной матрицы кристаллогидратов [19].

Таким образом, на основании проведенного анализа исследований, с целью улучшения физико-механических характеристик была предложена комплексная активация композиционного материала на основе фторангидрита добавкой хлорида натрия в сочетании с многослойными углеродными нанотрубками.

В исследованиях в качестве вяжущего использовался фторангидрит – порошкообразный отход производства ПО «Галоген», который согласно [20] в своем составе содержит более 92 % безводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ , включая также фтористый кальций  $\text{CaF}_2$  до 5 % и карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Удельная поверхность фторангидрита сухой нейтрализации составляет 60–80 м<sup>2</sup>/кг, плотность 2250–2920 кг/м<sup>3</sup>. В экспериментах использовалась водная дисперсия многослойных углеродных нанотрубок на основе «Masterbatch CW2-45», диспергированных в среде карбоксиметилцеллюлозы. В качестве активатора твердения использовался хлорид натрия, соответствующий ГОСТ 13830–97.

Для проведения физико-механических испытаний изготавливались образцы цилиндрической формы с диаметром и высотой равными 70 мм. При формировании образцов применялся гидравлический пресс, который равномерно уплотнял образцы в течение 15 секунд при действии нагрузки 10 тс. Образцы хранились при температуре  $T = 20$  °С в течение 7 дней в условиях нормальной влажности.

Испытания образцов на прочность проводились на гидравлическом прессе ПГМ-100 с допустимой нагрузкой 100 кН и скоростью нагружения 0,5 МПа/с в соответствии с требованиями стандарта. Дифференциально-сканирующая калориметрия была проведена на приборе DSC/TGA-1 компании Mettler Toledo, съемка производилась в диапазоне температур 60–1100 °С при скорости нагрева образца 10 °С/мин. Для анализа материалов методом инфракрасной спектроскопии применялся ИК-Фурье-спектрометр «IRAffinity-1» в области частот 4000÷400 см<sup>-1</sup> в проходящем свете.

Результаты физико-механических исследований образцов композиций фторангидрита с активатором твердения (возраст которых составляет 7 суток твердения в нормальных условиях) показали, что введение хлорида натрия в состав вяжущего позволяет повысить предел прочности на сжатие до 41 % в сравнении с контрольным образцом. Введение хлорида натрия приводит к формированию неустойчивых соединений, которые способствует более полному и быстрому переходу сульфата кальция в двугидрат. При этом уменьшение водовязущего отношения и дополнительное уплотнение при пресовании позволяет получить плотную структуру. Данное предположение подтверждают результаты определения физико-технических свойств материала, представленные в таблице.

**Физико-технические свойства композиций**

Содержание хлорида натрия, %	В/Г отношение	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %		Коэффициент размягчения
			4 ч	48 ч	
0	18,5	1835	10,5	11,1	0,9
0,5	18,5	1868	10,4	11	0,76
0,6	18,5	1836	8,6	9,9	0,8
0,7	18,5	1857	9,8	10,8	0,76
0,8	18,5	1876	9,6	10,5	0,72
0,9	18,5	1864	7,8	10	0,59
1,0	18,5	1890	8,8	10,1	0,56

При введении активатора твердения происходит увеличение средней плотности образцов, уменьшается коэффициент размягчения и водопоглощение материалов.

Комплексная активация твердения фторангидрита хлоридом натрия в сочетании с многослойными углеродными нанотрубками приводит к росту предела прочности на сжатие до 9 МПа и увеличению средней плотности до 1917 кг/м<sup>3</sup>. Это свидетельствует об уплотнении структуры матрицы и уменьшении объема порового пространства материала.

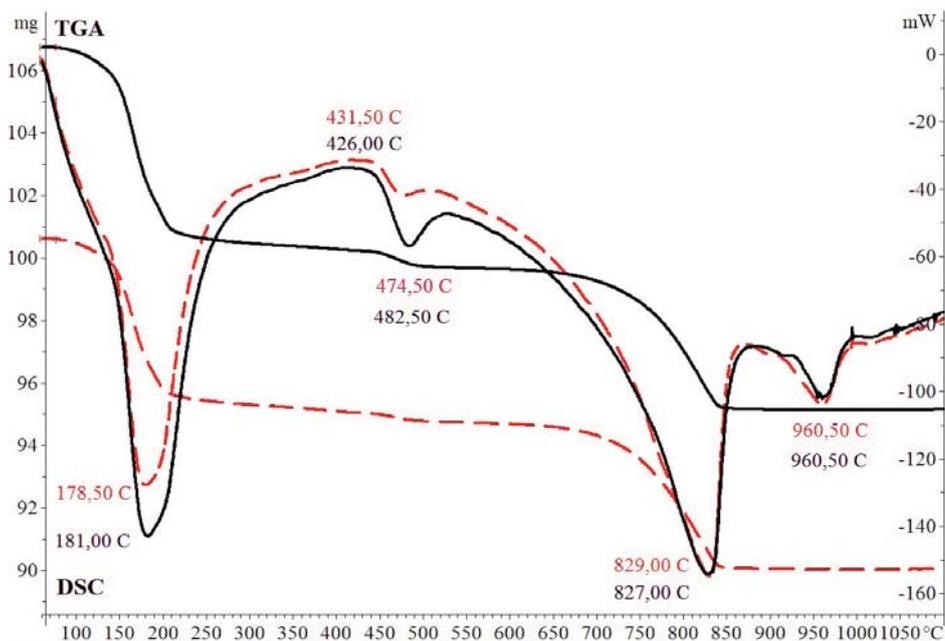
Для объяснения полученных результатов физико-механических исследований были проведены физико-химические исследования образцов композиций на основе техногенного ангидрита при оптимальном содержании добавок.

На полученных ДСК- и ТГА-спектрах наблюдались следующие тепловые эффекты (рис. 1):

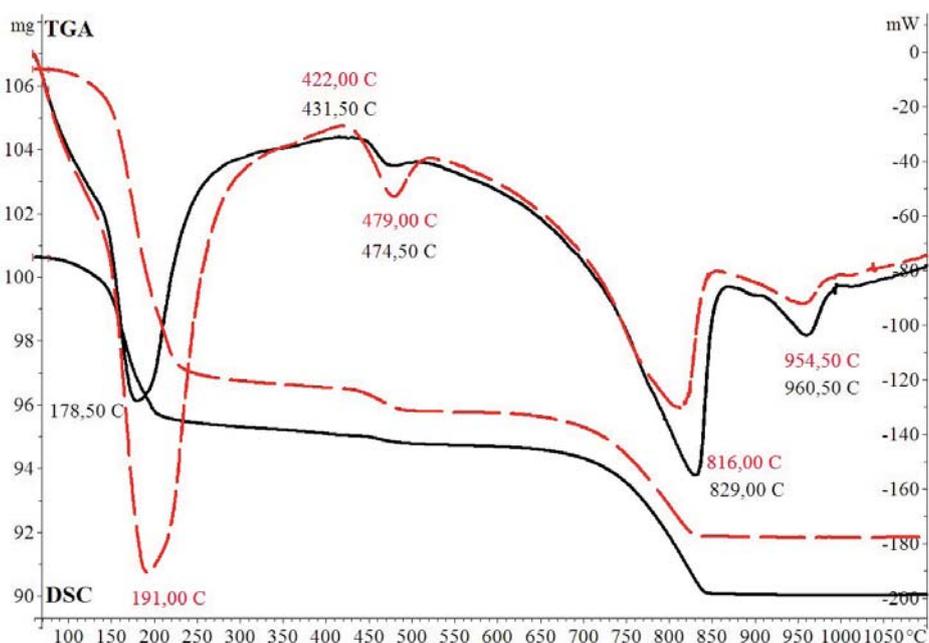
- при температурах 180–190 °С наблюдается сильный эндотермический эффект, связанный с удалением воды из композиционного материала;
- при температурах 425–430 °С происходит перекристаллизация ангидрита с превращением не-

растворимого ангидрита  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> в растворимый  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub>;

- при температурах 475–480 °С прослеживается эндотермический эффект, связанный с перестройкой кристаллической решетки карбоната кальция;
- сильный эндотермический эффект в диапазоне температур от 815 до 830 °С отвечает за диссоциацию карбоната кальция;
- эндотермический эффект, проявляющийся при температуре 960 °С, отражает перекристаллизацию силикатов кальция, которые находятся в качестве примесей в составе техногенного ангидрита.



a



b

Рис. 1. Дериватогаммы гипсовой матрицы: а – контрольный образец (спл. линия), образец с введением 0,7% NaCl (пункт. линия), б – образец с добавлением 0,7 % NaCl (спл. линия), образец с введением 0,7 % NaCl и 0,005 % углеродных нанотрубок (пункт. линия)

При сравнении спектров контрольного и модифицированного составов видно, что введение многослойных углеродных нанотрубок и хлорида натрия приводит к улучшению условий гидратации и более полному переходу сульфата кальция в двугидрат. Данный вывод подтверждает потеря массы образцов при дегидратации, которая для фторангидрита составила 5,9 %, при введении NaCl – 5,4 %, а при комплексной активации – 9,2 %. В то же время содержание CaCO<sub>3</sub> уменьшается с 4,2 % (контрольный состав) до 3,6 % (состав при комплексном введении МУНТ и NaCl).

ИК-спектральный анализ (рис. 2) образцов фторангидритового вяжущего показал на спектре поло-

сы поглощения с волновыми числами, обуславливающими наличие различных группировок:

- в интервале 1145–1143, 680,87 и 611,43 см<sup>-1</sup> отражено наличие иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- полоса поглощения в интервале 1116–1118 см<sup>-1</sup> отражает наличие группы SiO<sub>2</sub><sup>4-</sup>;
- полосы поглощения в интервале 1419–1430 и 873,75 см<sup>-1</sup>, обусловлены наличием группировки CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;
- две полосы поглощения в интервале 1600–1700 см<sup>-1</sup>, вызваны деформационными колебаниями молекул воды;
- колебания в интервале частот 3400–3600 см<sup>-1</sup>, связаны с симметричными и ассиметричными валентными колебаниями ОН-групп в молекулах воды.

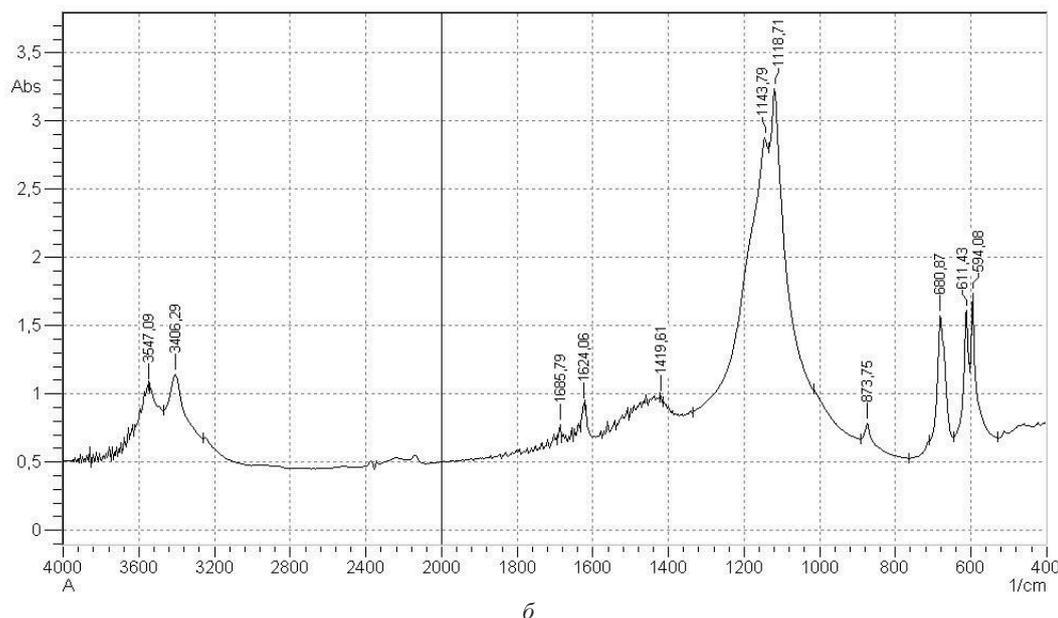
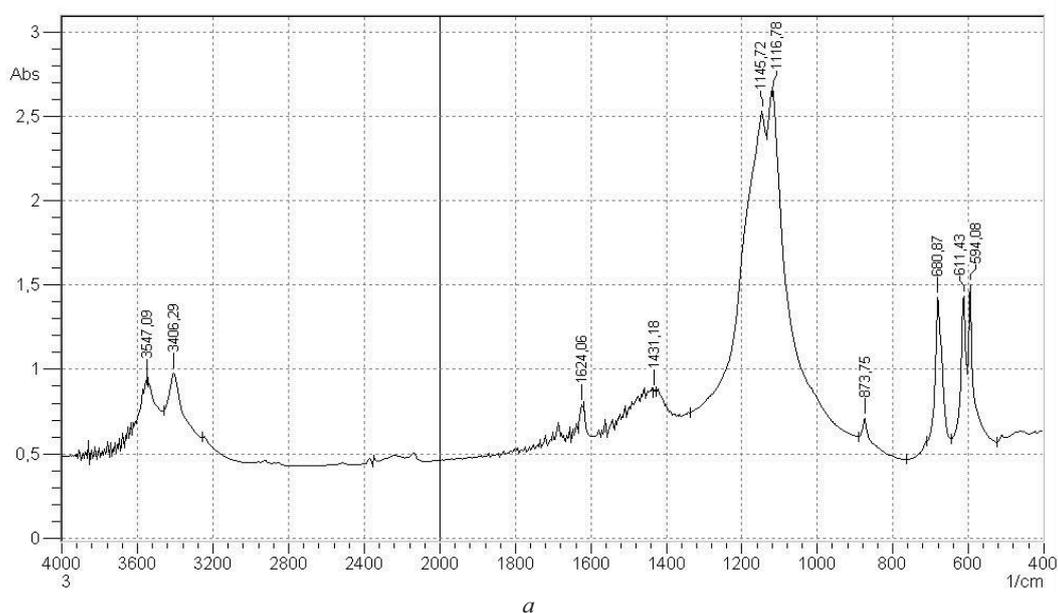


Рис. 2. ИК-спектры композиций: а – контрольный образец; б – образец с добавлением NaCl (начало, окончание на с. 100)

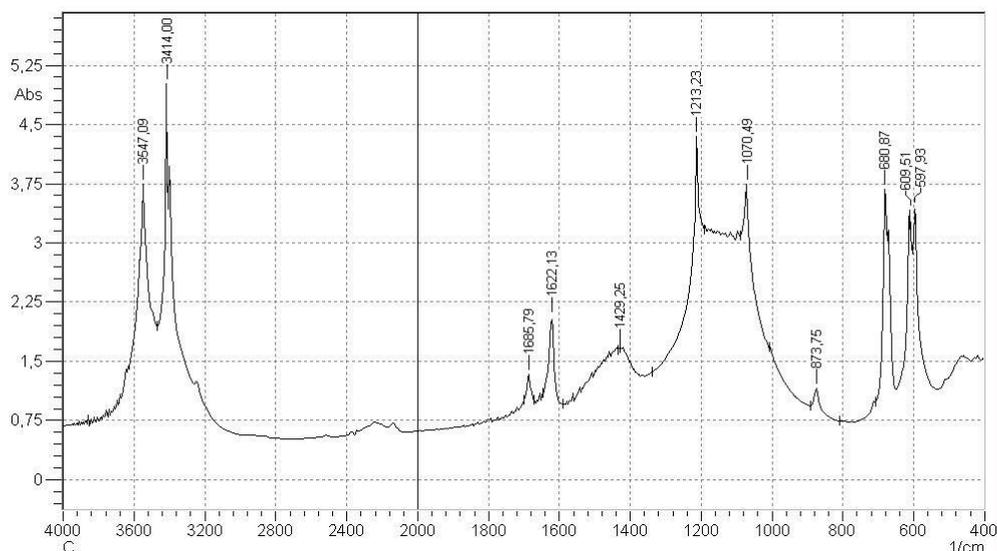


Рис. 2. Окончание: *в* – образец при сочетании NaCl и углеродных нанотрубок (начало на с. 99)

Анализ ИК-спектров образцов при комплексном введении хлорида натрия и дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в состав фторангидрита (рис. 2, *в*) показал, что интенсивность линий поглощения, соответствующих сульфатам ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и воде (ОН группы и  $\text{H}_2\text{O}$ ), увеличивается. В то же время отмечаются сильные сдвиги частот, соответствующих ионам  $\text{SO}_4^{2-}$  (1118,71 на 1070,49  $\text{см}^{-1}$  и 611,43 на 609,51  $\text{см}^{-1}$ ), которые объясняются тем, что добавка принимает непосредственное участие в формировании кристаллогидратов в структуре образующегося гипсового камня. Также на спектре фторангидритовой композиции при комплексной модификации появляется линия поглощения 1213,23  $\text{см}^{-1}$ , что позволяет говорить об изменении в окружении группировки  $\text{SO}_4^{2-}$  с формированием новообразований, отличных от двухводного сульфата кальция.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при комплексной активации твердения фторангидрита хлоридом натрия и многослойными нанотрубками создаются благоприятные условия для гидратации и твердения двухводного сульфата кальция, что подтверждают результаты дифференциально-сканирующей калориметрии и ИК-спектральный анализ. Введение модификаторов обеспечивает формирование плотной и прочной структуры матрицы с меньшим объемом пор, что, в конечном итоге, приводит к повышению механических показателей, к увеличению средней плотности, снижению водопоглощения.

#### Библиографические ссылки

1. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов, Г. И. Яковлев, В. Б. Петропавловская, Х.-Б. Фишер, И. С. Маева, Т. Б. Новиченкова ; под общ. ред. А. Ф. Бурьянова. – М. : Изд-во Де Нова, 2012. – 196 с.
2. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). – М. : Стройиздат, 1979. – 477 с.

3. Бессонов И. В., Ялунина О. В. Экологические аспекты применения гипсовых строительных материалов // Строительные материалы. – 2004. – № 2. – С. 11–13.

4. Федорчук М. Ю. Техногенный ангидрит, его свойства, применение. – Томск : ТГУ, 2003. – 108 с.

5. Бурьянов А. Ф., Колкатаева Н. А. Перспективы использования гипсовых и ангидритовых вяжущих для устройства стяжек полов // Стройкомплекс-2008 : труды Международной научно-технической конференции. – Ижевск, 2008. – С. 160–163.

6. Пат. 2016872 Российская Федерация С04В 28/14 (1990.01), С04В 11/06 (1990.01). Композиция для изготовления строительных материалов / Баталин Б. С., Москалец Н. Б., Сеньков А. Н., Овчинникова В. Ф. ; заявитель и патентообладатель Пермский политехнический институт. Заявл.: 27.06.1991; опубл.: 30.07.1994.

7. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Указ. соч. – 477 с.

8. Ферронская А. В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. – М. : Издательство АСВ, 2004. – 488 с.

9. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе двуводного сульфата кальция / А. Ф. Полак, И. М. Ляшкевич, В. В. Бабков и др. // Известия вузов. – 1987. – № 10. – С. 60.

10. Петропавловская В. Б., Новиченкова Т. Б., Доманская И. К. К вопросу упрочнения пресованных гипсовых материалов // Вестник ЮУрГУ. – 2010. – № 15. – С. 46–48.

11. Будников П. П., Зорин П. С. Ангидритовый цемент – М. : Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1954. – 92 с.

12. Бондаренко С. А., Трофимов Б. Я., Черных Т. Н., Крамар Л. Я. Применение фторангидрита в производстве пазогребневых перегородок // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 116.

13. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов, Г. И. Яковлев, В. Б. Петропавловская, Х.-Б. Фишер, И. С. Маева, Т. Б. Новиченкова ; под общ. ред. А. Ф. Бурьянова. – М. : Изд-во Де Нова, 2012. – 196 с.

14. Королев Е. В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. – 2014. – № 11. – С. 47–79.

15. Бурьянов А. Ф. Модификация структуры и свойств материалов на основе гипса и ангидрита ультра- и нанодисперсными добавками // Сухие строительные смеси. – 2012. – № 2. – С. 37–39.

16. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками / И. С. Маева, Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин и др. // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 4–5.

17. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, В. А. Крутиков и др. // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 70–72.

18. Яковлев Г. И., Плеханова Т. А., Макарова И. С. Поризованные ангидритовые композиции, модифицированные углеродными наноструктурами // Технология бетонов. – 2007. – № 6. – С. 20–22.

19. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, И. С. Маева и др. // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 25–27.

20. ТУ 6-00-05807960-88-92. Нейтрализованный отход производства фтористого водорода (фторангидрит). Технические условия.

\*\*\*

A. F. Gordina, Post-graduate, Kalashnikov ISTU

I. S. Polyanskikh, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov ISTU

G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU

M. O. Mazitov, Student, Kalashnikov ISTU

M. R. Bekmansurov, Master's degree student

Yu. A. Balabanova, Student, Kalashnikov ISTU

#### Complex activation of acid fluoride additives on the basis of multilayered carbon nanotubes

*Influence of complex activation on structure and properties of technogenic anhydrite (acid fluoride) at introduction of sodium chloride and multilayered carbon nanotubes was studied. It was determined that at introduction of 0.7% of sodium chloride and 0.005% of carbon nanostructures, the growth of structural characteristics is observed, the average density is increased and absorption of water of composite materials is decreased. The carried-out differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy showed the change in structure of compositions and revealed formation of new growths. In this way, mutual introduction of additives to structure of acid fluoride leads to formation of a fully-populated matrix with the increased strength due to creation of favorable conditions of calcium sulfate hydration and solidification.*

**Keywords:** acid fluoride, sodium chloride, multilayered carbon nanotubes, differential scanning calorimetry (DSC), IR spectroscopy.

Получено: 16.05.16