

На правах рукописи



Аверина Галина Федоровна

**МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ СТРОИТЕЛЬНОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ОТХОДОВ  
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ  
И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Специальность 05.23.05 - Строительные материалы и изделия

Пенза – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Крамар Людмила Яковлевна**

Официальные оппоненты: **Лотов Василий Агафонович**,  
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО  
«Томский государственный архитектурно-  
строительный университет», профессор кафедры  
«Строительные материалы и технологии»

**Чулкова Ирина Львовна**

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО  
«Сибирский государственный автомобильно-  
дорожный университет (СибАДИ)», профессор  
кафедры «Организация, технологии и материалы  
в строительстве»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Белгородский государственный  
технологический университет им. В.Г. Шухова»,  
г. Белгород

Защита состоится “19” февраля 2021 года в 13:00 на заседании  
диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе Пензенского  
государственного университета архитектуры и строительства, по адресу:  
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и  
на сайте: <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/110-averina-galina-fedorovna>.

Автореферат разослан “ 18 “ декабря 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 212.184.01



Бакушев  
Сергей Васильевич

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** В связи с современными тенденциями строительного производства, заключающимися в рациональном использовании энергии и не возобновляемых природных ресурсов, наблюдается повышение интереса ученых и производителей к минеральным вяжущим на основе магнезиальных горных пород.

Большой интерес представляет получение магнезиальных вяжущих на основе отходов от добычи магнезита, являющихся смесью магнийсодержащих пород и сопутствующих минеральных примесей. Вопрос утилизации такого вида отходов на сегодняшний день актуален, так как они способствуют загрязнению грунтовых вод, воздушного бассейна и прилегающих территорий. В связи с типичным для побочной продукции непостоянством физико-химических характеристик, необходима разработка единого алгоритма использования такого вида сырья, включающего рекомендации по назначению оптимального режима обжига.

Магнезиальные вяжущие имеют огромный потенциал, так как изделия на их основе обладают способностью быстро набирать высокую прочность без тепловой обработки, высокой технологичностью, стойкостью к действию нефтепродуктов, грибов, бактерий, низкой истираемостью и безыскристостью. На сегодняшний день широкая номенклатура таких изделий представлена в основном отделочными материалами: фибролитом, ксилолитом, сухими строительными смесями и стекломagneзиальными листами.

В сравнении с наиболее используемым на сегодняшний день вяжущим – портландцементом и различными его разновидностями потребление магнезиальных вяжущих не велико, что можно объяснить узкой номенклатурой материалов конструкционного назначения на его основе. Разработка технологий высокоэффективных магнезиальных бетонов позволит существенно расширить область их применения в строительстве,

что увеличит объем потребления магнезиальных вяжущих и значительно ускорит процесс переработки отходов горнодобывающих производств.

**Степень разработанности темы.** Значимый вклад в изучение свойств магнезиальных композиций внесли отечественные и зарубежные ученые Ю. М. Баженов, П. И. Боженков, А. Я. Вайвад, А. А. Байков, Г. А. Бергман, И. П. Выродов, Р. З. Рахимов, В. И. Верещагин, Л. Б. Сватовская, Л. Я. Крамар, В. Н. Зырянова, Н. А. Митина, В. А. Гурьева, В. А. Лотов, В. Маткович, И. Рогич, Л. Б. Хорошавин, Н. С. Шелихов, В. В. Шелягин, О. П. Мчедлов-Петросян и др. Исследования П. П. Будникова, Е. В. Марчика и Б. В. Волконского посвящены усовершенствованию энергоэффективности производства магнезиальных вяжущих. Однако вышеперечисленные авторы в своих работах не рассматривают возможность разработки способов получения магнезиальных вяжущих на основе полиминерального техногенного сырья.

**Цель работы:** разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение из полиминеральных отходов огнеупорных производств магнезиального вяжущего строительного назначения и эффективных строительных материалов на его основе.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- исследование пригодности магнийсодержащих горных пород, составляющих отвалы горнодобывающих производств, в качестве сырья для получения вяжущего строительного назначения;
- исследование и разработка режимов обжига рассматриваемых пород для получения магнезиального вяжущего строительного назначения и исследование его свойств;
- разработка конструкционно-теплоизоляционных пенобетонов на основе магнезиального вяжущего с применением химико-технологических приемов, позволяющих влиять на процесс формирования структуры и свойств магнезиального камня;
- разработка на основе магнезиального вяжущего тяжелых бетонов

для полов отапливаемых промышленных помещений;

– оценка экономической эффективности разработанных способов получения вяжущего и строительных материалов на его основе, их промышленная апробация и внедрение результатов исследования.

**Научная новизна.** Установлено, что введение водного раствора хлорида натрия в смесь дробленых песчаных фракций полиминеральных магнийсодержащих горных пород (фракционный состав 4...1 мм) вследствие протекания ионно-обменных реакций способствует дестабилизации кристаллической решетки доломита в процессе обжига, понижая температуру термической диссоциации его магниевой составляющей. При этом температура диссоциации магнезита снижается незначительно – не более чем на 20 °С. Этот прием обеспечивает разложение магниевых составляющих в едином интервале температур (650 – 750 °С), что позволяет получать вяжущее с кристаллитами оксида магния оптимальной степени закристаллизованности.

Установлено, что введение 15%-й суспензии оксида магния в техническую пену позволяет исключить индукционный период начального структурообразования искусственного камня на основе магнезиального вяжущего (доказано при получении пенобетона), что способствует интенсификации набора его прочности в среднем на 25 %. Указанное достигается вследствие взаимодействия входящих в состав суспензии гидратированных ионов магния и ионов хлора в составе затворителя, что обеспечивает формирование преимущественно основной фазы магнезиального камня – пентаоксигидрохлорида магния.

**Теоретическая и практическая значимость.** Результаты, полученные при разработке магнезиальных вяжущих строительного назначения из полиминеральных отходов огнеупорных производств, дополняют и не противоречат теории гидратации и структурообразования магнезиальных вяжущих и теории композиционных строительных материалов.

Разработана система оценки пригодности полиминеральных

магнийсодержащих отвалов, являющихся отходами горнодобывающих производств, для использования в качестве сырья в технологии магнезиальных вяжущих с низким содержанием оксида магния.

Разработан энергоэффективный способ получения магнезиального вяжущего строительного назначения из низкосортных магнийсодержащих горных пород путем обжига шихты из песчано-гравийных фракций, пропитанных раствором добавки-интенсификатора.

Предложен способ получения магнезиальных пенобетонов марки по плотности D900, конструкционно-теплоизоляционного назначения, для устройства внутренних стен и перегородок.

Разработаны тяжелые магнезиальные бетоны для устройства полов в гражданских и промышленных отапливаемых помещениях. Высокая стойкость магнезиальных вяжущих к воздействию биодеструкторов обеспечивает эффективное использование данного вида материалов в строительстве лечебно-профилактических учреждений и животноводческих комплексов.

***Методология и методы исследования.*** Методологическая основа исследований состоит в использовании общепризнанного научного подхода, включающего математическое планирование эксперимента, системный анализ и обобщение его результатов. Применяемые методы исследования включают рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, оптическую или электронную микроскопию, а также стандартизированные государственные методики испытаний физико-механических показателей сырьевых и разрабатываемых материалов с применением поверенных приборов и оборудования.

***На защиту выносятся:***

- приемы оценки магнийсодержащих горных пород низких сортов для получения качественного вяжущего строительного назначения;
- закономерности влияния фракционного состава шихты и количества добавки-интенсификатора на физико-механические характеристики

магнезиального вяжущего из полиминеральных магнийсодержащих горных пород.

- физико-химические особенности влияния добавки-активатора роста основной структурной фазы магнезиального камня – пентаоксигидрохлорида магния на процесс набора прочности и физико-механические свойства магнезиального пенобетона;

- особенности влияния добавки пластификатора СП-3 на формирование пентаоксигидрохлорида магния в модифицированном магнезиальном камне;

- результаты внедрения.

***Внедрение результатов.*** По результатам диссертационной работы на ООО «МЦЗ» была выпущена опытная партия магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния (ВНСМ). Данный продукт использовали для получения опытной партии пенобетона на ООО ТСК «Новые технологии» и подвижной тяжелой бетонной смеси на ООО НТЦ «Строительство». Полученные материалы использовали при строительстве нескольких жилых домов на территории загородного жилого комплекса «Новая Прага» в г. Челябинск. Для внедрения результатов исследования разработан технологический регламент на производство строительных работ с использованием конструкционных материалов на основе ВНСМ.

***Степень достоверности и апробация результатов.*** Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена соблюдением требований действующих технических стандартов и регламентов, применением поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованных лабораторий ФГАОУ ВО «ЮУрГУ(НИУ)», использованием адекватных математических моделей и их анализом. Основные положения диссертационной работы были доложены на ежегодных научно-технических конференциях аспирантов и молодых ученых ЮУрГУ(НИУ), в 2015...2019 гг. и на шести Международных научных конференциях в Челябинске, Томске, Самаре и Пензе в 2015...2019 гг.

**Личный вклад автора.** Постановка цели и задач, выбор материалов и методов исследования, проведение экспериментов, обработка и интерпретация результатов, подготовка публикаций и промышленная апробация принадлежат автору или были проведены при ее непосредственном участии и/или руководстве.

**Публикации.** По теме диссертационного исследования опубликовано 10 научных работ, в том числе четыре – в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, три – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, основной части (шесть глав), заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 220 страницах машинописного текста, включающего 63 таблицы, 55 рисунков, список сокращений и условных обозначений, список литературы из 170 наименований и семь приложений.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и поставлены основные задачи, обеспечивающие ее достижение. Приведена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных в ходе исследования результатов.

**В первой главе** представлен анализ состояния магниезиальных вяжущих в условиях отечественного и мирового рынка строительных материалов. Обоснована необходимость развития технологии магниезиальных вяжущих как основного продукта производства. Исследована сырьевая база, включающая магниезиальные горные породы различного генезиса для производства магниезиальных вяжущих. Рассмотрены особенности термической диссоциации основных породообразующих магниесодержащих соединений и типичных сопутствующих им примесных минералов. Установлено, что наиболее привлекательным типом сырья для получения магниезиальных вяжущих классическим способом являются отходы



предприятий по добыче магнезита, в которых могут присутствовать сразу два магнийсодержащих компонента – магнезит  $\text{MgCO}_3$  и доломит  $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ . Показана необходимость внедрения дополнительного контроля при переработке горных пород, являющихся промышленными отходами, в связи с переменными качественными характеристиками сырья. Проведен анализ основных переделов классической технологии магнезиальных вяжущих, обосновано введение дополнительных мероприятий по классификации и модификации шихты в зависимости от контролируемых характеристик. Обобщены требования, предъявляемые к техническим характеристикам магнезиальных вяжущих строительного назначения, обозначены причины, ограничивающие их применение в отдельных областях строительства и способы их устранения. Предложены пути применения магнезиальных вяжущих в производстве востребованных конструкционных материалов – ячеистого и тяжелого бетонов. В связи со способностью к быстрому набору прочности показана эффективность использования магнезиальных вяжущих в технологии неавтоклавного ячеистого бетона. Предложен способ обеспечения высоких качественных характеристик неавтоклавного пенобетона, основывающийся на механизме активации роста структурных новообразований цементного камня путем введения активных минеральных добавок. Для магнезиального камня в качестве добавки-активатора предложена суспензия, содержащая гидратированные ионы магния, являющиеся первичной фазой взаимодействия активного оксида магния с водно-солевыми затворителями. Сформулирована проблема получения подвижных бетонных смесей и стойких к воздействию влаги тяжелых бетонов на основе вяжущих с низким содержанием оксида магния и намечены пути ее решения.

По результатам проведенного анализа отечественного и зарубежного опыта в сфере производства и применения магнезиальных вяжущих были сделаны выводы, послужившие основой для формирования цели и задач настоящего исследования.

*Во второй главе* приведены характеристики используемых в работе материалов, перечислены и описаны применяемые методы исследования, указаны способы оценки достоверности полученных результатов.

В работе использовали побочные отходы производств: горную породу из отвалов комбината ООО «Групп Магнезит» Саткинского месторождения, никелевый шлак производства ОАО «Уфалейникель». Для интенсификации обжига, активации процессов роста оксигидрохлоридов, подготовки раствора затворителя и проведения испытаний по определению сорбционной влажности использовали химические реактивы: хлорид натрия, оксид магния, сульфат калия и хлорид магния шестиводный. Для исследования свойств пенообразователей и разработки составов магнезиального пенобетона использовали протеиновый пенообразователь «Эталон», синтетический пенообразователь «ПБ Формула-2015» и смолу древесную омыленную СДО. В качестве легких заполнителей для разработки составов пенобетонов использовали вспученные перлит и вермикулит. Для обеспечения подвижности магнезиальной бетонной смеси применяли добавку-пластификатор на нафталинсульфоформальдегидной основе СП-3 производства ОАО «Полипласт».

Исследование физико-механических и физико-химических свойств сырьевых и разработанных материалов проводили с применением комплекса стандартных методов, изложенных в государственных стандартах, оптической и электронно-растровой микроскопии, а также дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

*В третьей главе* приводятся результаты исследования пригодности горной породы из отвалов комбината ООО «Групп Магнезит» г. Сатка для использования в качестве сырья в технологии магнезиальных вяжущих строительного назначения. Установлено, что минералогический состав породы включает карбонатные магнийсодержащие минералы – доломит и магнезит, а также потенциально вредную примесь карбоната кальция (рисунок 1,2).

Отмечен фактор высокой контрастности как фракционного, так и минералогического состава исследуемого сырья. Учитывая факт присутствия магнийсодержащих минералов во всех фракциях, предоставленных к анализу проб, в производстве вяжущего строительного назначения допускается задействовать все фракции исследуемого сырья.

Однако, с учетом высокого разброса по соотношению фракций в сырье и существенных колебаний минералогического состава проб, можно предположить, что добиться полного разложения карбоната магния без появления примеси оксида кальция и оксида магния низкой активности

классическим обжигом смеси фракций невозможно.

Предложен алгоритм назначения мероприятий по устранению влияния фактора контрастности на качество получаемых вяжущих, основанный на особенностях фракционного и минералогического состава сырья (рисунок 3).

**В четвертой главе** приведены результаты исследования возможности получения качественных магнезиальных вяжущих строительного назначения из рассмотренной ранее горной породы методами пофракционного обжига и комбинированного обжига шихты, модифицированной добавками-интенсификаторами в виде шламов низкой влажности.

С целью определения оптимального режима обжига и выявления влияния состава его продуктов на эксплуатационные свойства магнезиального вяжущего были реализованы многофакторные эксперименты, по результатам которых оценивали прочность образцов при сжатии в первые, третьи и 28 сутки, и равномерность изменения объема на образцах-лепешках.

Для пофракционного обжига основными факторами выбрали: температуру обжига шихты в диапазоне 800...1000 °С, его длительность в пределах от 1 до 3 часов и фракционный состав сырья <10, 10...20, 20...40 мм.

Анализируя полученные в ходе эксперимента данные, сделали вывод о том, что получение несклонного к растрескиванию вяжущего, имеющего высокую прочность, возможно только путем обжига шихты с фракционным составом 10...20 мм, что составляет примерно 15 % от общего объема исследуемой породы, в течение 3 часов при 800 °С или в течение 1 часа при 900 °С (рисунок 4).

Для вовлечения в производство некондиционной части породы использовали добавку, интенсифицирующую процессы обжига сырья, и подбирали рациональный фракционный состав шихты. Основными факторами эксперимента были выбраны: наибольший размер фракции шихты от 0,16 до 5 мм и количество добавки в диапазоне от 0 до 4 %.

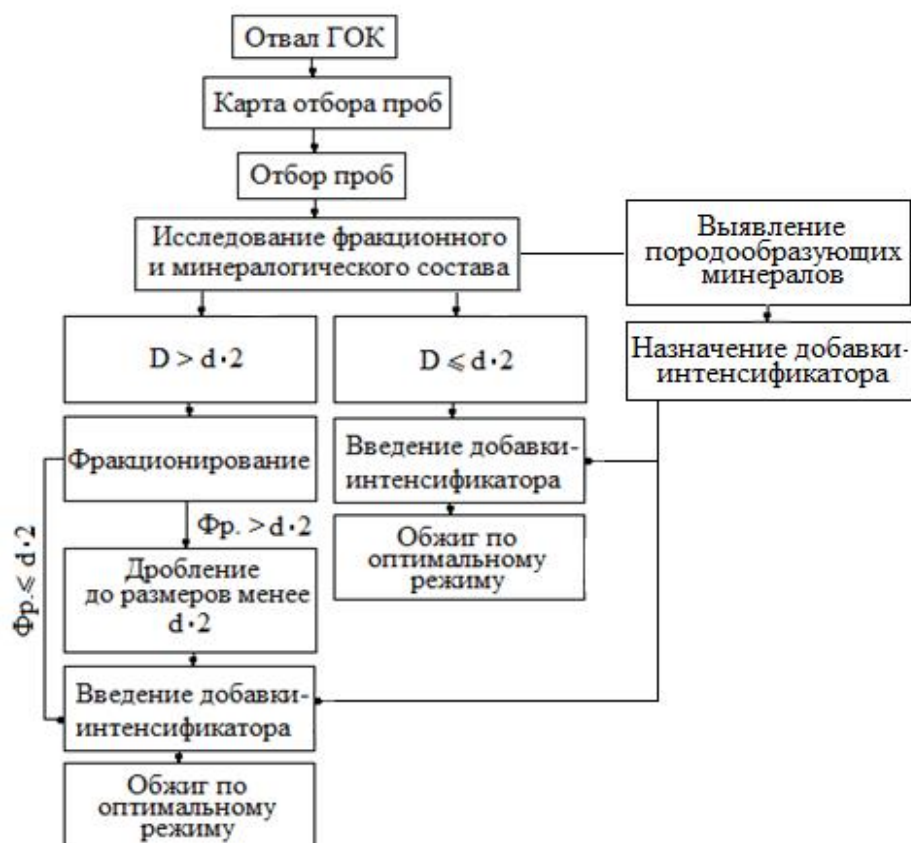


Рисунок 3 – Упрощенная схема назначения технологических мероприятий для проектирования производства магнезиальных вяжущих из отвалов магнийсодержащих пород

В качестве добавки-интенсификатора на основании литературных данных и по результатам предварительного исследования оценки эффективности был выбран хлорид натрия. Введение добавки производили путем пропитки шихты различных фракций ее водными растворами. Эффективность пропитки определяли косвенно, основываясь на показателях принятых в качестве откликов при проведении двухфакторного эксперимента (прочность при сжатии и равномерность изменения объема образцов вяжущего). Обжиг производили при температуре  $(750 \pm 25) ^\circ\text{C}$ . По результатам эксперимента было отмечено снижение количества образцов с трещинами, вызванными неравномерностью изменением объема магнезиального камня. На основании зависимости предела прочности при сжатии от количества добавки-интенсификатора и фракции шихты

(рисунок 5) установили, что область оптимальных значений количества добавки лежит в пределах от 2 до 4 % от массы горной породы, а область оптимальных максимальных размеров фракций от 1 до 4 мм.

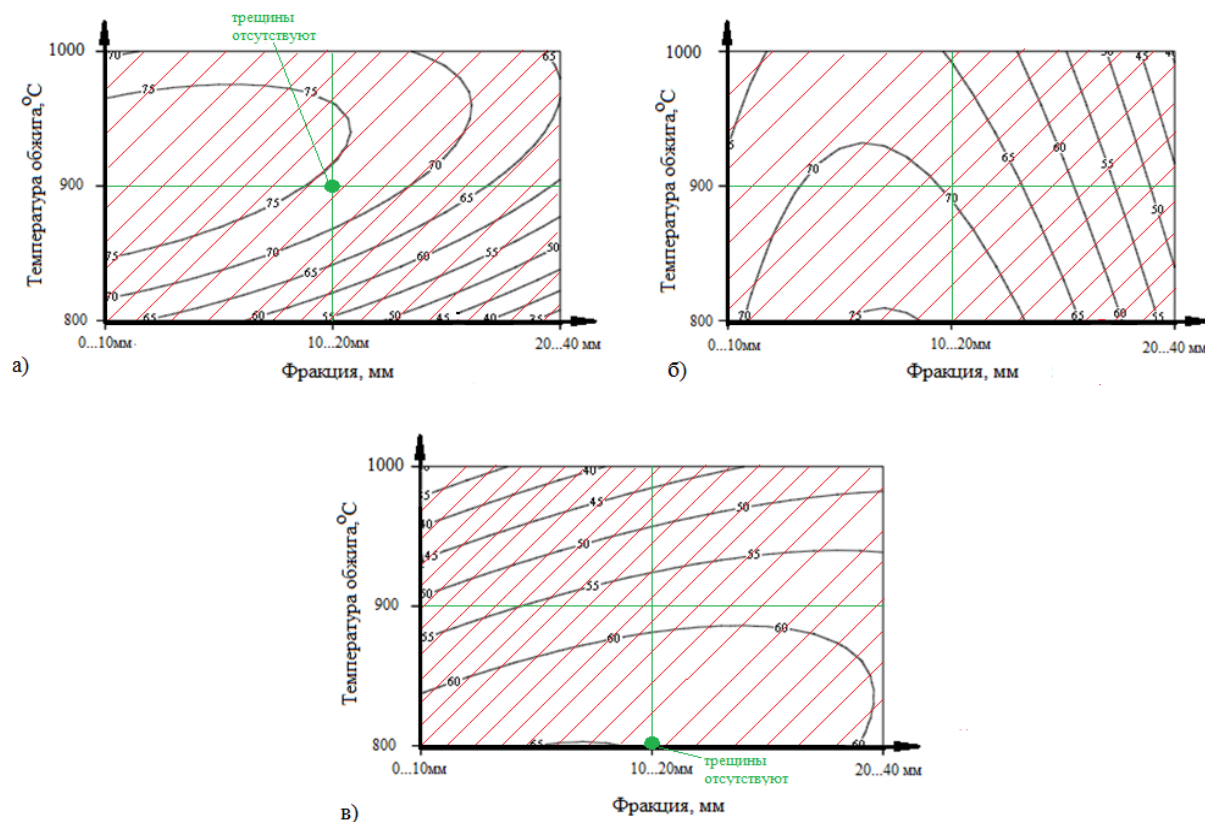


Рисунок 4 – Зависимость прочности магниального камня от размера обжигаемой фракции, температуры и продолжительности обжига, (в возрасте 28-ми суток), МПа: а) в течение 1-го часа, б) в течение 2-х часов, в) в течение 3-х часов

При указанных оптимальных параметрах был проведен обжиг пяти проб различного минералогического состава из отвалов вскрышных горных пород от добычи магнезита Саткинского месторождения. У полученных в процессе эксперимента вяжущих оценивали основные химические и физико-механические параметры. Результаты эксперимента приведены в таблице 1. Вяжущие, получаемые из отвальных пород добычи магнезита, отвечают требованиям ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия» и ТУ 5744- 001-60779432-

2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».



Рисунок 5 – Зависимость прочности магнелиального камня от фракции обжигаемой шихты и количества добавки-интенсификатора (в возрасте 28-ми суток), МПа

Таблица 1 – Основные технические характеристики разработанного вяжущего 1 категории

| Показатель                     | ТУ<br>5744-001-6077943<br>2-2009 | ТУ<br>7266-001-7266472<br>8-2014 | Разработанные вяжущие |         |         |         |         |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|
|                                |                                  |                                  | 1                     | 2       | 3       | 4       | 5       |
| Содержание оксида магния, %    | Не менее 75                      | Не менее 20                      | 21,40                 | 22,14   | 20,17   | 21,36   | 24,85   |
| Остаток на сите №008, %        | не более 15                      |                                  | 2 %                   | 7 %     | 12 %    | 11 %    | 9 %     |
| Начало схватывания             | не ранее 40 минут                |                                  | 70 мин.               | 95 мин. | 80 мин. | 85 мин. | 75 мин. |
| Конец схватывания              | не позднее 6 часов               |                                  | 4,5 ч.                | 5 ч.    | 5 ч.    | 4,5 ч.  | 4,5 ч.  |
| Равномерность изменения объема | Нет трещин                       |                                  | Трещины отсутствуют   |         |         |         |         |
| Рсж, 1 сут, МПа                | не менее 10                      |                                  | 27,40                 | 26,57   | 24,45   | 30,75   | 29,21   |
| Рсж, 28 сут, МПа               | не менее 40                      |                                  | 92,71                 | 94,00   | 91,85   | 89,95   | 96,80   |
| Ризг, 28 сут, МПа              | не менее 7                       |                                  | 10,00                 | 11,37   | 10,10   | 11,47   | 12,25   |

Из шихты с размером зерен от 0 до 4 мм можно получать вяжущие 2 категории с прочностью при сжатии в возрасте 28-ми суток не менее 60 МПа (что соответствует по портландцементу класса ЦЕМ 42,5). Из

фракционированной шихты с размером зерен, находящимся в пределах от 1 до 4 мм можно получать вяжущие первой категории с пределом прочности при сжатии в возрасте 28-ми суток не менее 85 МПа (что соответствует портландцементу класса ЦЕМ 52,5).

*В пятой главе* приведены исследования по разработке материалов конструкционного назначения на основе магнезиального вяжущего с низким содержанием активного оксида магния.

При разработке составов магнезиальных пенобетонов исследовали возможность повышения прочностных характеристик образцов и ускорение темпа набора прочности путем введения в состав хлормagneзиальной композиции водной суспензии оксида магния, содержащего гидратированные ионы магния, активирующие рост структурообразующих фаз магнезиального камня. На основании предварительных исследований, было установлено, что введение в ячеистобетонную смесь добавки, являющейся активатором образования фаз, формирующих магнезиальный камень, улучшает характеристики получаемых на ее основе пенобетонов. Оптимальная концентрация вводимой в систему водной суспензии оксида магния в первую очередь ограничена его растворимостью и не может превышать 30 %. Отмечено, что введение водной суспензии оксида магния в растворы исследуемых пеноконцентратов влияет на свойства получаемых на их основе пеномасс. Повышение концентрации суспензии оксида магния увеличивает плотность и стойкость модифицируемой пены. Также, введение суспензии оксида магния концентрации до 20 % способствует утолщению стенок пенных ячеек. Дальнейшее повышение концентрации приводит к постепенному снижению толщины стенок.

Подбор оптимальных составов ячеисто-бетонных смесей для получения магнезиального пенобетона был осуществлен посредством реализации двухфакторного эксперимента. Варьируемыми факторами были выбраны: концентрация суспензии оксида магния и плотность водного раствора бишофита, являющегося затворителем. В качестве откликов



принимали плотность и сорбционную влажность образцов в 28-е сутки твердения, их прочность при сжатии и количественное содержание основных структурообразующих минералов в первые сутки твердения. По результатам эксперимента было обнаружено, что большинство исследуемых образцов набирают прочность в третьи сутки твердения, а также установлена прямо пропорциональная зависимость прочностных характеристик исследуемых образцов от количественного содержания в них фазы пентаоксигидрохлорида магния (рисунок 6).

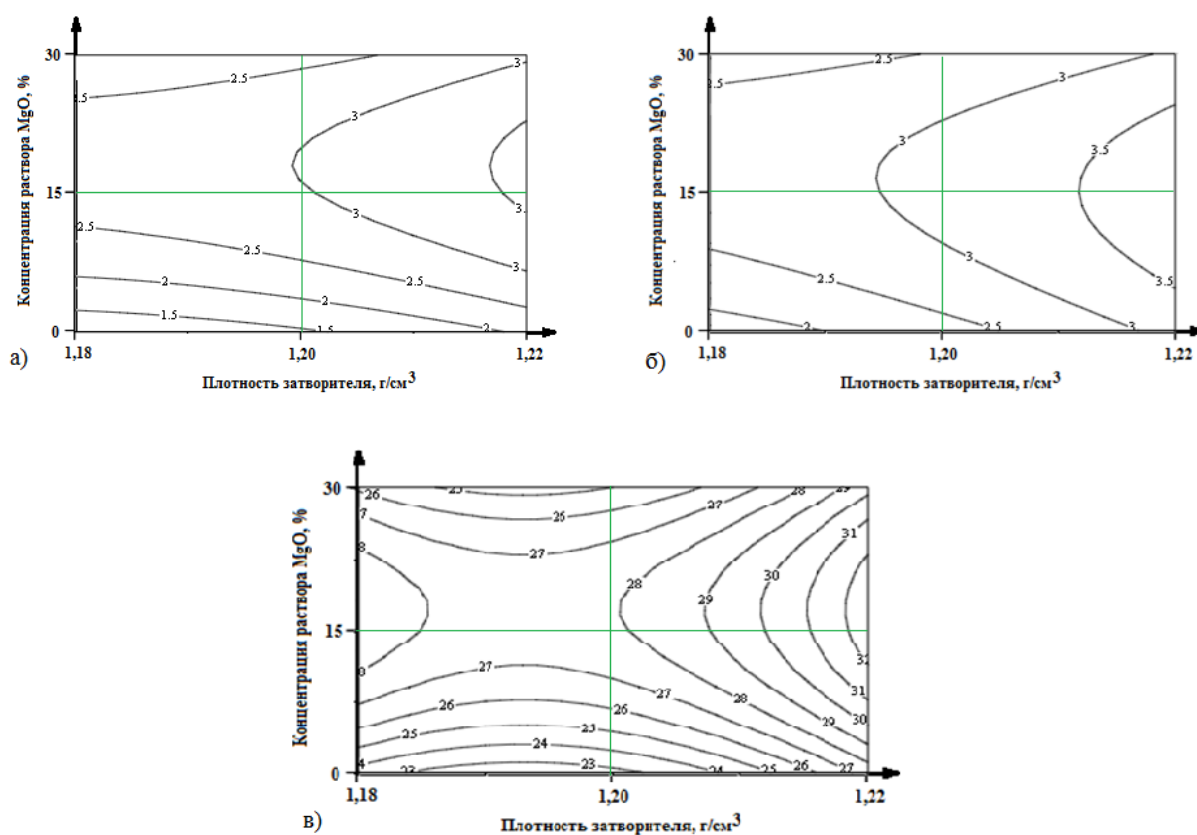


Рисунок 6 – Влияние плотности затворителя и концентрации добавки активатора на: а) прочности при сжатии в возрасте трех суток, МПа; б) прочности при сжатии в возрасте 28-ми суток, МПа; в) количественного содержания фазы пентаоксигидрохлорида магния, %

Исследование фазового состава контрольных образцов в седьмые и 28-е сутки позволяет сделать вывод, о том, что образование основной структурообразующей фазы – пентаоксигидрохлорида магния для составов с

добавкой-активатором происходит уже в первые сутки с момента затворения (таблица 2).

По кривым изменения плотности образцов магнезиального пенобетона с различными заполнителями в течение 28-ми суток установили, что плотность уменьшается в связи с потерей излишней влаги из хлормagneзиальной системы до седьмых суток твердения.

Таблица 2 – Количественное содержание типичных фаз магнезиального камня в образцах исследуемых неавтоклавных магнезиальных пенобетонов

| $R_{затв},$<br>г/см <sup>3</sup> | Концентрац<br>ия раствора<br>добавки-<br>активатора,<br>% | Содержание<br>гидроксида<br>магния, % |           |            | Содержание<br>5ОХГ магния,<br>% |           |            | Содержание<br>3ОХГ магния,<br>% |           |            |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------|------------|---------------------------------|-----------|------------|---------------------------------|-----------|------------|
|                                  |                                                           | 1<br>сут.                             | 7<br>сут. | 28<br>сут. | 1<br>сут.                       | 7<br>сут. | 28<br>сут. | 1<br>сут.                       | 7<br>сут. | 28<br>сут. |
| 1,22                             | 15                                                        | 11,3                                  | 15,4      | 16,2       | 31,8                            | 31,9      | 32,1       | 9,4                             | 12,7      | 11,5       |
| 1,2                              | 0                                                         | 16,2                                  | 14,1      | 14,8       | 23,8                            | 26,7      | 27,8       | 12,5                            | 11,2      | 11,5       |
| 1,2                              | 15                                                        | 17,2                                  | 16,7      | 18,0       | 28,0                            | 28,1      | 28,7       | 13,6                            | 9,9       | 8,5        |
| 1,2                              | 30                                                        | 9,7                                   | 13,2      | 14,5       | 23,8                            | 23,9      | 24,1       | 9,4                             | 12,3      | 11,5       |
| 1,18                             | 15                                                        | 11,3                                  | 11,1      | 11,3       | 29,3                            | 28,7      | 29,4       | 10,5                            | 10,4      | 10,1       |

Для разработанного неавтоклавного пенобетона назначили режимы сушки, позволяющие достигать показателей отпускной прочности и влажности во вторые сутки твердения.

Для снижения гигроскопичности разработанного пенобетона оптимальный состав модифицировали введением никелевого шлака. У модифицированных образцов отметили пониженные показатели сорбционной влажности по сравнению с бездобавочными составами. Характеристики разработанных магнезиальных пенобетонов оптимальных составов приведены в таблице 3.

При разработке составов подвижных тяжелых магнезиальных бетонных смесей исследовали возможность использования в качестве пластификатора добавки СП-3 на нафталинсульфоформальдегидной основе. Был спланирован и реализован двухфакторный эксперимент, варьируемыми

факторами которого выбрали: количество добавки-пластификатора, в процентах по отношению к массе вяжущего и плотность водного раствора бишофита, являющегося затворителем.

Таблица 3 – Свойства неавтоклавных магниезиальных бетонов, модифицированных структурообразующими добавками

| Параметры составов                                                                   | Кол-во Ni шлака, % от массы вяжущего | Марка по плотности | Класс прочности при сжатии | Сорбционная влажность при относительной влажности воздуха 75 % / 95 % | Коэфф. паропроницаемости, мг/(м·ч·Па) | Коэфф. теплопроводности $\lambda$ , Вт/(м·°C) |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\rho_{\text{затв}} = 1,22$ г/см <sup>3</sup> ,<br>Концентрация суспензии MgO – 15 % | 0                                    | D900               | B3                         | 15,9 / 21,7                                                           | 0,13                                  | 0,24                                          |
|                                                                                      | 20                                   | D900               | B3,5                       | 9,9 / 15,1                                                            | 0,12                                  | 0,22                                          |

Для бетонной смеси определяли плотность и подвижность по осадке стандартного конуса. Для тяжелого бетона определяли плотность и предел прочности при сжатии. По результатам эксперимента установили, что введение добавки в количестве до 0,5 % при плотности затворителя 1,22 г/см<sup>3</sup> способствует повышению прочности хлормagneзиального композита. Повышение количества добавки, вводимой в бетонную смесь сверх определенного значения, зависящего от плотности затворителя, способствует снижению прочностных характеристик затвердевшего бетона (рисунок 7).

Для выявления причин снижения прочности провели дополнительное исследование структуры модифицированного добавкой магниезиального камня. В качестве затворителя использовали водный раствор бишофита с плотностью 1,22 г/см<sup>3</sup>. Контрольные концентрации добавки-пластификатора принимали – 0, 0,4 и 0,8 % от массы вяжущего. По результатам эксперимента установили, что содержание и распределение основных фаз магниезиального камня в зависимости от наличия и количества добавки различно.

Выявлены также различия в структурной форме фазы пентаоксигидрохлорида магния (рисунок 8).

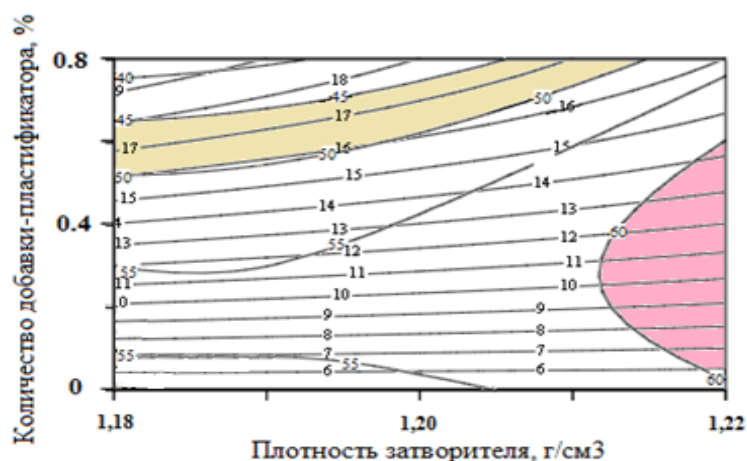


Рисунок 7 – Области оптимальных составов пластифицированных тяжелых бетонных смесей с указанием прочности при сжатии в возрасте 28-ми суток (МПа) и величины осадки конуса (см)

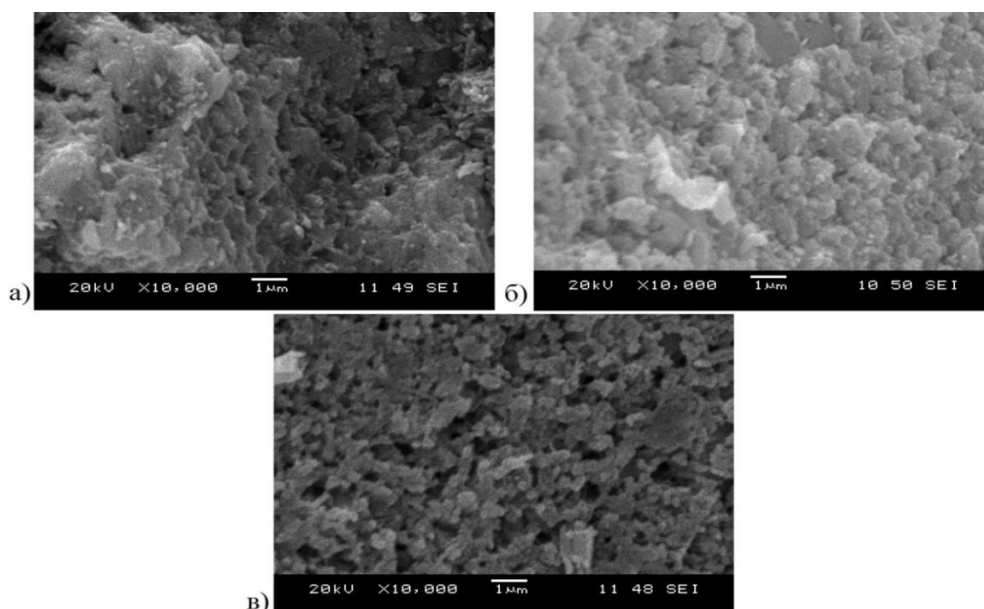


Рисунок 8 – Микрофотографии фазы пентаоксигидрохлорида магния в образцах магнезиального камня в возрасте 28-ми суток: а) без добавки-пластификатора, б) 0,4 % добавки-пластификатора, в) 0,8 % добавки-пластификатора

Оптимальное соотношение добавки СП-3 (0,4 % от массы вяжущего) и плотности хлорсодержащего затворителя ( $1,22 \text{ г/см}^3$ ) позволяет получать магнезиальный камень, образованный преимущественно плотным аморфизированным пентаоксигидрохлоридом магния (рис. 8 б), обеспечивающим затвердевшему композиту наивысшие прочностные

характеристики. Отсутствие или избыток данного типа добавки способствует образованию в системе менее прочного пентаоксигидрохлорида магния, склонного к кристаллизации (рис.8 а, в).

**В шестой главе** приведены расчеты экономической эффективности разработанных технологических решений и описаны результаты их промышленного внедрения.

**В заключении** приведены основные результаты диссертационной работы, включающие разработку эффективного способа использования магнийсодержащих пород низких сортов, являющихся побочной продукцией горнодобывающих и огнеупорных производств, в технологии магнезиальных вяжущих строительного назначения. В качестве технологического результата разработанных решений приведены повышение энергетической, экологической и экономической эффективности производства магнезиальных вяжущих за счет снижения уровня пыления, исключения ряда капиталозатратных технологических переделов, применения низких температур обжига (не более 750 °С) и вовлечения в производство многотоннажных маловостребованных горных пород из отвалов огнеупорных производств.

Перечислены технологические приемы, использованные при разработке составов магнезиальных композиций. Подведены итоги оценки экономической эффективности разработанных материалов, возможности их промышленного производства и применения в строительстве.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### ***Итоги выполненного исследования***

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения вяжущего с низким содержанием активного оксида магния из полиминеральных магнийсодержащих горных пород, составляющих отвалы огнеупорных производств, подразделяемого на две категории (с прочностью при сжатии не менее 85 и 60 МПа). На основе

полученных вяжущих разработаны конструкционные и конструкционно-теплоизоляционные материалы.

2. Разработан алгоритм назначения технологических мероприятий для проектирования производства магнезиальных вяжущих из полиминеральных магнийсодержащих отвалов.

3. Выявлено, что наиболее эффективным способом подготовки шихты является дробление породы до песчано-гравийных фракций: 1...4 мм для вяжущего 1 категории или 0...4 мм для вяжущего 2 категории, с последующей их пропиткой 2...4 % раствором добавки-интенсификатора.

4. Установлен оптимальный режим обжига для горных пород, составляющих отвалы комбината ООО «Групп Магнезит» в г. Сатка: температура обжига –  $(750 \pm 25)$  °С, добавка-интенсификатор – хлорид натрия в количестве 2...4 % от массы горной породы. Получаемые таким образом вяжущие соответствуют требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».

5. Выявлена эффективность использования водной суспензии, содержащей гидратированные ионы магния, в качестве добавки-активатора роста пентаоксигидрохлоридной фазы магнезиального камня. При получении пенобетонов введение такой добавки в раствор пенообразователя позволяет укреплять поверхность воздушных ячеек пены и за счет отсутствия индукционного периода при взаимодействии с ионами затворителя в составе хлормagneзиального теста способствует образованию фазы пентаоксигидрохлорида магния в поризованном магнезиальном камне в начальные сроки гидратации и твердения.

6. На основе вяжущего с низким содержанием оксида магния с применением добавок, активирующих направленное структурообразование и снижающих гигроскопичность, разработан магнезиальный пенобетон класса по прочности при сжатии В3,5 и маркой по плотности D900.

7. Разработаны составы тяжелой магнезиальной бетонной смеси с марками по подвижности от П1 до П3 и классами по прочности при сжатии

от В35 до В50. В качестве заполнителей использовали горные породы из отвалов Саткинского месторождения, что способствует повышению экологической эффективности технологии разработанных материалов.

8. Опытная партия вяжущего с низким содержанием активного оксида магния была получена на предприятии ООО «МЦЗ» (г. Сатка, Челябинская область). Опытные партии магнезиального пенобетона и товарного тяжелого магнезиального бетона были выпущены на производственных площадках ООО ТСК «Новые технологии» (г. Челябинск) и ООО НТЦ «Строительство» (г. Челябинск), соответственно. Полученные материалы были внедрены при строительстве частных коттеджей на территории ЖСК «Новая Прага» (г. Челябинск). Экономический эффект от использования 30 м<sup>3</sup> пенобетонных блоков и 12 м<sup>3</sup> бетонной смеси составил 33 тысячи рублей.

#### ***Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.***

Алгоритм назначения технологических мероприятий при проектировании производства магнезиальных вяжущих из магнийсодержащих горных пород низкого сорта может быть расширен для назначения конкретных интенсифицирующих добавок в зависимости от генезиса исходных пород. Перспективным направлением дальнейших разработок может являться повышение морозостойкости тяжелых магнезиальных бетонов путем использования эффективных морозостойких заполнителей.

#### **Основные положения и результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

*В рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук:*

1. **Аверина Г. Ф.** Исследование взаимосвязи объемных деформаций, состава и структурных характеристик магнезиальных вяжущих / Г. Ф. Аверина, Т. Н. Черных, А. А. Орлов, Л. Я. Крамар // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 40 – 47. (ИФ РИНЦ – 0,225; 0,97 печ. л. / 0,48 печ. л.)
2. **Аверина, Г. Ф.** Выявление возможности использования магнезиальных отходов ГОК для производства вяжущих / Г. Ф. Аверина, Т. Н. Черных, А. А. Орлов, Л. Я. Крамар // Строительные материалы. – 2017. – № 5. – С. 86 – 49. (ИФ РИНЦ – 0,768; 0,58 печ. л. / 0,23 печ. л.)
3. **Аверина, Г. Ф.** Исследование возможности использования отходов огнеупорных и горнодобывающих производств для получения тяжелого магнезиального бетона / Г. Ф. Аверина, Е. В. Лазаревич, К. Д. Владимиров, В. В. Зимич / Вестник Южно-Уральского

государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 51 – 55. (ИФ РИНЦ – 0,225; 0,58 печ. л. / 0,23 печ. л.)

4. Кошелев В. А. Разработка составов магнезиального пенобетона, модифицированного кристаллическими затравками / В. А. Кошелев, **Г. Ф. Аверина**, В. В. Зимич, Л. Я. Крамар // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – Т. 18. – №. 4. – С. 65 – 70. (ИФ РИНЦ – 0,225; 0,93 печ. л. / 0,46 печ.л.)

*В изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus:*

5. **Averina, G. F.** Unified assessment technique for magnesium production waste to be applied in construction / Averina G. F, Chernykh T. N., Trofimov B.Y., Kramar L.Y. // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2017. – Т. 1800. – №. 1. – С. 020003.

6. **Averina, G. F.** Identification of principles for calculating composition of heavy magnesia concrete / Averina G. F., Lazarevich E. V., Skopina E. S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – Т. 451. – №. 1. – С. 012033.

7. **Averina, G. F.** Combined roasting of raw materials modified by additives-intensifiers in form of low humidity sludge / G. F. Averina, V.A. Koshelev, L. Y. Kramar // // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 687. – №. 2. – С. 022038.

*В международных и всероссийских конференциях, периодических печатных изданиях:*

8. Черных, Т.Н. Исследование интенсификации разложения природных горных пород при получении магнезиальных вяжущих веществ / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, **Г.Ф. Аверина** // Перспективные материалы в технике и строительстве: ПМТС 2015. II Всероссийская научная конференция молодых ученых с международным участием. Томск, 2015. – С. 427-430.

9. **Аверина, Г.Ф.** Влияние фактора фракционной неоднородности магнезиального сырья на свойства получаемого вяжущего / Г.Ф. Аверина, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // XIII Международная конференция «Тенденции развития науки и образования»: Научно-информационный центр «Л-Журнал». – Самара, 2016. – С. 5 – 7.

10. Черных, Т.Н. Исследование влияния добавок-интенсификаторов на температуры обжига магнезиальных горных пород / Черных Т.Н., **Аверина Г.Ф.** // Строительство и экология: теория, практика, инновации: сборник докладов I Международной научно-практической конференции. – Челябинск: Изд-во «Пирс», 2015. – С. 168 – 175.

Аверина Галина Федоровна

## МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Подписано в печать 16.12.2020.

Формат 60х90/16. Бумага офсетная.

Печать лазерная. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 280.

Отпечатано в типографии «Активист»,

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, 74Б.

тел. +7 (351) 750-01-55