

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»**

На правах рукописи



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

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



**Научный руководитель:
Д-р техн. наук, проф. Крамар Людмила Яковлевна**

Челябинск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ПРОИЗВОДСТВО МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	13
1.1 Состояние отрасли магнезиальных вяжущих	13
1.2 Возможность получения магнезиального вяжущего в качестве основного продукта производства	15
1.3 Сырье для производства магнезиальных вяжущих.....	16
1.3.1 Кристаллические магнезиты как основное сырье для производства магнезиальных вяжущих	16
1.3.2 Пелитоморфные магнезиты как основное сырье для производства магнезиальных вяжущих	17
1.3.3 Гидромагнезиты как сырье для производства магнезиальных вяжущих.....	18
1.3.4 Бруситы как основное сырье для производства магнезиальных вяжущих	19
1.3.5 Низкосортные магнийсодержащие породы как сырье для производства магнезиальных вяжущих	20
1.3.5.1 Доломиты.....	20
1.3.5.2 Серпентиниты.....	22
1.4 Технология производства.....	22
1.4.1 Общая схема производства магнезиальных вяжущих	22
1.4.2 Обжиг высокомагнезиальных горных пород	23
1.4.3 Обжиг низкосортных магнийсодержащих горных пород	25
1.4.4 Особенности получения вяжущих на основе побочных продуктов промышленности.....	27
1.5 Требования к магнезиальным вяжущим и их техническим характеристикам.....	29
1.6 Применение магнезиальных вяжущих.....	31
1.6.1 Ячеистые бетоны на основе магнезиальных вяжущих	32

1.6.1.1 Требования к ячеистым бетонам и их характеристики.....	33
1.6.1.2 Методы ускорения схватывания вяжущих систем путем введения добавок-активаторов структурообразующих процессов	34
1.6.2 Тяжелые бетоны на основе магнезиальных вяжущих.....	37
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1.....	38
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1 Исходные материалы	41
2.1.1 Магнийсодержащая порода	41
2.1.2 Добавка-интенсификатор разложения магнийсодержащих минералов.....	42
2.1.3 Затворитель для магнезиального вяжущего.....	43
2.1.4 Добавка-активатор гидратации магнезиального вяжущего	44
2.1.5 Добавка, применяемая для понижения сорбционной влажности и повышения водостойкости.....	45
2.1.6 Добавка-пластификатор для магнезиальных бетонных смесей.....	46
2.1.7 Пенообразователи	47
2.1.8 Легкий заполнитель для неавтоклавных магнезиальных пенобетонов.....	48
2.1.9 Сульфат калия	49
2.2 Физико-механические методы исследования	50
2.3 Физико-химические методы исследования.....	53
2.3.1 Рентгенофазовый анализ	53
2.3.2 Дифференциально-термический анализ и термогравиметрия.....	54
2.3.3 Электронная растровая микроскопия	54
2.3.4 Микроскопия в проходящем свете.....	55
2.4 Математическое планирование эксперимента.....	55
ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ИЗ ОТВАЛОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩЕГО СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	60
3.1 Определение фракционного состава магнийсодержащих горных пород, залегающих в отвалах горнодобывающих производств	60

3.2 Изучение особенностей минералогического состава в зависимости от фракций сырья	61
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	67
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ НИЗКОСОРТНОГО МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	68
4.1 Исследование возможности получения вяжущих бездобавочным обжигом фракционированного сырья	68
4.2 Получение магнезиальных вяжущих методом комбинированного обжига шихты, модифицированной добавками-интенсификаторами в виде шламов низкой влажности.....	77
4.3 Сравнение свойств разработанного магнезиального вяжущего	83
4.4 Технологическая схема производства вяжущего с низким содержанием активного оксида магния	87
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	89
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АКТИВНОГО ОКСИДА МАГНИЯ	90
5.1 Легкие ячеистые бетоны на основе магнезиальных вяжущих с низким содержанием активного оксида магния	90
5.1.1 Исследование эффективности и возможности модифицирования различных пенообразователей в технологии магнезиального пенобетона.....	91
5.1.2 Исследование образования и распределения гидроксида магния по поверхности раздела фаз в модифицированной пеномассе.....	96
5.1.3 Исследование возможности введения легких заполнителей для получения пенобетонов на основе магнезиальных вяжущих с низким содержанием оксида магния (ВНСМ).....	100
5.1.4 Разработка составов магнезиально-перлитового пенобетона на основе вяжущих с низким содержанием активного оксида магния	103

5.1.5 Исследование структурообразования магниезиального неавтоклавного пенобетона, модифицированного добавками-активаторами, в первые сутки твердения.....	109
5.1.6 Исследование изменения фазового состава магниезиального неавтоклавного пенобетона, модифицированного добавками-активаторами, в процессе твердения	114
5.1.7 Подбор условий твердения для ускоренного набора прочности магниезиального ячеистого бетона	118
5.1.8 Разработка магниезиального ячеистого пенобетона с низкой сорбционной влажностью	120
5.1.9 Технология производства магниезиального пенобетона с низкой гигроскопичностью	128
5.2 Тяжелые бетоны на основе магниезиальных вяжущих с низким содержанием активного оксида магния	130
5.2.1 Исследование возможности использования фракционированных магниесодержащих горных пород, составляющих отвалы Саткинского месторождения, в качестве заполнителей для тяжелого бетона	130
5.2.2 Разработка состава тяжелого бетона на основе вяжущего с низким содержанием активного оксида магния	132
5.2.3 Разработка тяжелых магниезиальных смесей различной подвижности	134
5.2.4 Исследование структуры магниезиального камня, модифицированного добавкой-пластификатором на нафталинсульфоформальдегидной основе	142
5.2.5 Технологическая схема производства тяжелых магниезиальных пенобетонов	148
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	149
ГЛАВА 6. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩЕГО С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДА МАГНИЯ И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	151

6.1 Экономическая эффективность производства вяжущих с низким содержанием оксида магния по разработанной технологии	151
6.2 Экономическая эффективность производства магнезиальных пенобетонов с низкой гигроскопичностью	155
6.3 Экономическая эффективность производства магнезиальных тяжелых бетонов	160
6.3.1 Производственные затраты для крупного и мелкого заполнителя из горных пород, составляющих отходные отвалы	147
6.3.2 Расчет стоимости магнезиальной бетонной смеси	163
6.4 Промышленное внедрение результатов исследования	167
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	169
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	171
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	172
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Результаты дифференциально-термического и рентгенографического анализов образцов магнезиальных пенобетонов в суточном возрасте	190
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Результаты дифференциально-термического анализа образцов магнезиальных пенобетонов в возрасте семи и 28-ми суток твердения.....	204
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Расчет состава тяжелого магнезиального бетона методом абсолютных объемов	209
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт выпуска опытной партии магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния.....	215
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Акт выпуска опытной партии неавтоклавного магнезиального пенобетона.....	217
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Акт выпуска пробной партии товарного тяжелого магнезиального бетона.....	219
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Акт внедрения результатов кандидатской диссертационной работы Авериной Галины Федоровны.....	220

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В связи с современными тенденциями строительного производства, заключающимися в рациональном использовании энергии и невозобновляемых 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 магнезийсодержащих 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, грибков, бактерий, низкой истираемостью и безыскристостью. На сегодняшний день широкая номенклатура таких изделий представлена в основном отделочными материалами: фибролитом, ксилолитом, сухими строительными смесями и стекломагнезиальными 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 магниезиальных 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 магниезиальных вяжущих. Однако, вышеперечисленные авторы в своих работах не рассматривают возможность разработки способов получения магниезиальных вяжущих на основе полиминерального техногенного сырья.

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

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

- исследование пригодности магниесодержащих горных пород, составляющих отвалы горнодобывающих производств, в качестве сырья для получения вяжущего строительного назначения;
- исследование и разработка режимов обжига рассматриваемых пород, для получения магниезиального вяжущего строительного назначения и исследование его свойств;
- разработка конструкционно-теплоизоляционных пенобетонов на основе магниезиального вяжущего с применением химико-технологических приемов, позволяющих влиять на процесс формирования структуры и свойств магниезиального камня;
- разработка на основе магниезиального 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 магниевом камне;
- результаты внедрения.

Внедрение результатов. По результатам диссертационной работы на ООО «МЦЗ» была выпущена опытная партия магниевых вяжущих 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 конструктивных 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 работы в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, три – в изданиях, входящих в международные базы

данных и систем цитирования Scopus.

Структура и объем работы. 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.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ПРОИЗВОДСТВО МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Состояние отрасли магнезиальных вяжущих

Магнезиальные вяжущие вещества – тонкодисперсные порошки, основным активным компонентом которых является свободный оксид магния.

Магнезиальные вяжущие и материалы на их основе в настоящее время занимают небольшой, но стабильный сегмент как на отечественном, так и мировом строительном рынке. Развитие данной отрасли производства достаточно перспективно в виду уникальных свойств, присущих магнезиальным материалам, среди которых отдельно можно выделить быстрый набор высокой прочности, стойкость к воздействию биологических и органических сред, износостойкость и безыскристость [159, 140, 14, 7, 166].

Абсолютное большинство магнезиальных вяжущих на отечественном рынке представляют собой побочные продукты производства магнезиальных огнеупоров.

Технология получения таких огнеупоров заключается в высокотемпературном обжиге магнезита или брусита с целью получения периклазового порошка. В процессе обжига сырьевых материалов во вращающихся печах образуется пылеунос, составляющий 30 – 35 % от массы обжигаемого материала. Состав такого пылеуноса неоднороден, зависит от качества шихты и может состоять из разных долей оксида магния различной активности, а также инертного спеченного периклаза.

В настоящее время, на отечественном рынке магнезиальные вяжущие представлены в основном линейкой продуктов ПМК – 75, где маркировка ПМК расшифровывается как «порошок магнезиальный каустический», а числовой индекс указывает на процентное содержание свободного оксида магния в порошке.

Несмотря на тот факт, что указанные виды вяжущих являются побочным продуктом производства, их себестоимость все равно критически высока, так как технологическая схема огнеупоров подразумевает использование дорогостоящего магнезита или брусита высоких сортов и применение энергозатратного обжига при температурах 1500 – 1700 °С [132, 139].

Являясь продуктом с высоким содержанием активного оксида магния, ПМК – 75 также применяется в качестве минеральных добавок в корм для сельскохозяйственных животных.

Помимо низкой степени доступности указанных видов вяжущих для рядовых потребителей, необходимо отметить также недостатки, связанные с непостоянством их качественных характеристик. Так как данное вяжущее не является основным продуктом производства, его свойства недостаточным образом регламентируются и не контролируются производителем. Таким образом, в зависимости от ряда факторов, таких как вид и качество сырья, режим обжига и параметры обжигового оборудования, содержание оксида магния различной степени активности в готовом порошке может широко варьироваться даже в пределах одной партии.

Под активностью оксида магния в данном случае подразумевается его способность вступать в реакцию гидратации с растворами затворителя [79]. Основным показателем, влияющим на скорость этой реакции, является размер кристаллитов оксида магния, который в зависимости от температуры и времени обжига исходной породы может находиться в пределах от 30 до 50 и более нанометров. Для вяжущих строительного назначения оптимальный размер кристаллитов оксида магния находится в интервале 38...45 нанометров, что обеспечивает единовременное начало процесса их гидратации. Кристаллиты оксида магния, размеры которых недостаточны или превышают указанные значения, обладают различной степенью активности, что является причиной неравномерного протекания гидратационных процессов и может спровоцировать появление трещин в затвердевшем магнезиальном камне [78].

Таким образом, научный и практический интерес представляет разработка технологии, позволяющей производить магнезиальное вяжущее в качестве основного продукта с контролируемыми показателями качества из некондиционного сырья.

1.2 Возможность получения магнезиального вяжущего в качестве основного продукта производства

В основе производства любых типов магнезиальных вяжущих заложена термическая обработка магнезиального сырья. В качестве сырьевого материала для данной технологии могут служить любые горные породы, содержащие сложные соединения магния, в процессе тепловой обработки, разлагающиеся до свободных оксидов магния. К высокомагнезиальному сырью относят осадочные и метаморфические горные породы, такие как кристаллические магнезиты, гидромагнезиты и бруситы [67, 143, 142, 66, 107].

Помимо значительных запасов основного сырья, все месторождения указанных горных пород включают в себя также сопутствующие горные породы и минералы, связанные общностью происхождения и условий образования. Появление и перерождение соединений, составляющих данные минеральные ассоциации, зависит от действия физических, химических и биохимических процессов преобразования горных пород в приповерхностной части земной коры [54, 57, 58, 60, 90].

Таким образом, большинство горных пород, сопутствующих высокомагнезиальным, так же представлены магнийсодержащими минералами. В зависимости от генезиса и особенностей морфологии они имеют в своем составе разнообразные примеси, в той или иной степени влияющие на качество получаемых огнеупоров. Чаще всего их относят к породам низкого сорта и складировать в неостребованные отходные отвалы.

Согласно ранее проведенным исследованиям А.М. Душевиной, А.В. Носова и существующим техническим регламентам [96, 59] минимальное содержание

оксида магния в порошке вяжущего ограничено 20 %, следовательно, такие горные породы также могут являться сырьем для его производства.

Исследование возможности получения вяжущих на основе низкосортных магнийсодержащих пород являются актуальными для развития отечественной отрасли производства строительных материалов и экономики в целом вследствие того, что Россия имеет большие запасы такого вида сырья [61, 73, 111, 122].

Особенности термического разложения соединений магния для различных видов горных пород во многом зависят от их генезиса и морфологии.

1.3 Сырье для производства магнезиальных вяжущих

Классические магнезиальные вяжущие, основным активным компонентом которых является свободный оксид магния, можно получить путем термического разложения минералов, частично или полностью состоящих из соединений карбонатов или гидроксидов магния. Минералы указанных групп являются породообразующими для ряда горных пород, таких как магнезиты, гидромагнезиты и бруситы.

1.3.1 Кристаллические магнезиты как основное сырье для производства магнезиальных вяжущих

Магнезит – основной породообразующий минерал класса карбонатов, химическая формула $MgCO_3$. Окраска минералов бывает белой, серой, желтоватой, бурой. Минерал $MgCO_3$, входит в состав горной породы. Содержит MgO 47,82 %, CO_2 52,18 %, изоморфные примеси – часто Fe, реже Mn, Ca. Встречается в ромбоэдрических или неправильно вытянутых кристаллах, а при образовании в зонах выветривания пород на земной поверхности – в фарфоровидных скрытозернистых массах.

Магнезит встречается в гидротермальных месторождениях или в качестве продукта выветривания ультраосновных горных пород. Прежде всего, это довольно крупные месторождения кристаллически-зернистых масс магнезита,

пространственно связанных с доломитами и доломитизированными известняками. Как показывает геологическое изучение, такие залежи образуются метасоматическим путем (среди залежей встречаются реликты известняковой фауны). Предполагают, что магнезия могла выщелачиваться и отлагаться в виде магнезита горячими щелочными растворами доломитизированных толщ осадочного происхождения. В парагенезисе с магнезитом изредка встречаются типичные гидротермальные минералы [118, 21].

Магнезит, часто обогащенный опалом и доломитом, в виде прожилок и скоплений натёчных форм отлагается в сильно выщелоченных трещиноватых пористых серпентинитах в зоне застоя грунтовых вод.

Помимо основного минерала в магнезите присутствуют примеси оксида марганца и оксида кальция до 2 %, оксида кобальта и оксида никеля – до 0,01 %. Обычные механические примеси в агрегатах магнезита – углистое вещество, минералы кремнезёма, силикаты магнезия. Магнезит некоторых месторождений может содержать примеси серпентина в виде мелких включений.

Основные месторождения: Россия, Австрия, Греция, Мексика, Китай, Индия, США и др. Скопления магнезита встречаются в осадочных соленосных породах (совместно с гипсом), в измененных магматических ультраосновных породах (при метаморфизме – совместно с тальком, при выветривании – почти без примесей), но важнейшие промышленные месторождения магнезита связаны с метаморфизованными доломитами. Месторождения магнезитов с примесью доломитов имеются во многих странах, особенно крупные – в докембрийских толщах России (Саткинское на Урале, Тальское в Енисейском кряже, Савинское в Восточном Саяне), в северо-восточной части Китая, в КНДР и Бразилии [10].

1.3.2 Пелитоморфные магнезиты как основное сырье для производства магнезиальных вяжущих

Пелитоморфный магнезит – основной породообразующий минерал класса карбонатов, скрытокристаллической формы углекислого магнезия ($MgCO_3$),

пропитанного аморфной кремнекислотой в виде опала. Представляет собой слабо закристаллизованную фарфоровидную массу [84].

Обычно залегает в серпентинитах в виде бесформенных скоплений скрытокристаллического магнезита. Возникают в процессе выветривания массивов ультраосновных пород, особенно в тех случаях, когда при интенсивном выветривании образуется мощная кора продуктов разрушения. В процессе окисления и гидролиза магнезиальные силикаты под влиянием поверхностных вод и углекислоты воздуха претерпевают полное разрушение. Возникающие при этом труднорастворимые гидроксиды железа скапливаются у поверхности. Магний в виде бикарбоната, а также освободившийся кремнезём (в виде золей) опускаются в нижние горизонты коры выветривания и образует залежи пелитоморфных магнезитов.

Пелитоморфный магнезит почти свободен от примесей железа, но содержит значительное количество кремнезёма [11]. В примесном составе пелитоморфных магнезитов первое место занимают гидросиликаты магния: серпентины, антофиллит, тальк и т.д. В меньшем количестве в пелитоморфных магнезитах, по сравнению с кристаллическими, могут присутствовать кальцит, доломит и другие карбонаты.

Основные запасы пелитоморфного магнезита России сосредоточены в Приволжском ФО и в Оренбургской области (Орско-Халиловское месторождение) [108, 119, 125, 61].

1.3.3 Гидромагнезиты как сырьё для производства магнезиальных вяжущих

Гидромагнезит – основной порообразующий минерал класса карбонатов, химическая формула $Mg_5[CO_3]_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Гидромагнезиты образуются в низкотемпературной гидротермальной среде при выветривании ультраосновных магнийсодержащих горных пород. Покрывает корками стенки трещин и заполняет трещины в изменённых ультрамафических породах и серпентинитах. Встречается в гидротермально-изменённых

доломитовых ксенолитах и мраморе, периклазовых мраморах в виде продукта изменения брусита [146].

Российские месторождения: Северный Кавказ, Республика Крым, Южный Урал, Средний Урал (Пермский край), Северный Урал (Свердловская область), Средняя Сибирь (Иркутская область), Республика Алтай. Известны месторождения в Средней Азии: Таджикистан (Согдийская область), Туркменистан [160, 150].

1.3.4 Бруситы как основное сырье для производства магнезиальных вяжущих

Брусит – основной породообразующий минерал класса гидроксидов с химической формулой $Mg(OH)_2$ [158].

Брусит встречается в виде сплошных плотных, чешуйчатых, листоватых масс, по внешнему виду напоминающих гипс.

Образуется за счет горячих и холодных вод в щелочной среде как вторичное образование по магнезиальным силикатам. Продукт изменения периклаза в зоне контактового метаморфизма известняков. Встречается в трещинах серпентинитов. Второстепенный компонент карбонатсодержащих филлитов и зеленых сланцев. Наблюдаются переходы брусита в гидромагнезит [162, 168].

В качестве изоморфных примесей в брусите иногда присутствуют железо или марганец. Частыми спутниками брусита являются серпентин, магнезит, доломит, хлорит.

Брусит встречается в России (Кульдурское месторождение, Хабаровский край; в Восточной Сибири; на Урале; на Кавказе), Австралии, Бразилии, Великобритании, Гане, Германии, Италии, Канаде, Китае, Ливии, Марокко, Намибии, Словакии, США (месторождение в штате Невада), Франции, Швеции, ЮАР, Югославии [10].

1.3.5 Низкосортные магнийсодержащие породы как сырье для производства магнезиальных вяжущих

Низкосортные магнийсодержащие породы, как правило, представляют собой высокомагнезиальные горные породы загрязненные значительным количеством примесей или сопутствующие им горные породы, представляющие собой некондиционную вскрышу. С точки зрения ресурсосбережения использование таких видов горных пород является наиболее перспективным.

Во-первых, высокое содержание примесей делает их непригодными для использования в огнеупорной, химической и других отраслях промышленности, специализирующихся на производстве продуктов с повышенным требованием к чистоте химического состава [154, 6, 116].

Во-вторых, большая часть таких горных пород уже добыты попутно с чистыми и складированы в отвалах, что ухудшает экологическую обстановку в районах их накопления. Назревшая проблема их утилизации, а также низкая стоимость предполагает соответственно снижение себестоимости получаемого вяжущего.

Наиболее распространенными видами попутных горных пород, содержащих различные типы соединений магния, являются доломиты и серпентины.

1.3.5.1 Доломиты

Доломит – основной породообразующий минерал класса карбонатов, карбонат кальция и магния, химическая формула $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Содержит 30,4 % CaO; 21,8 % MgO и 47,8 % CO_2 . Соотношение по массе CaO:MgO = 1,39 [167].

Пока еще нет единого мнения о происхождении доломита. Карбонаты кальция и магния не извлекаются из морской воды живыми организмами, не удается их осадить в лабораторных условиях, максимально приближенных к природным. Не исключено, что по большей части доломиты образуются в результате замещения известняков, которое происходит под воздействием морской воды, просачивающейся сквозь слой известкового ила на морском дне.

Такое замещение может происходить также под влиянием грунтовых или даже магматогенных вод, фильтрующихся через более древние известняки. Часть доломитовых месторождений представляет собой химические осадки, образовавшиеся в процессе высыхания озер и заливов или из продуктов жизнедеятельности растений и животных организмов. Часто доломит встречается в древних отложениях докембрийского и палеозойского периодов. Считают, что доломит мог образоваться в результате химического взаимодействия CaCO_3 и MgSO_4 в морской воде. В пользу этой теории свидетельствует то, что доломитовые породы часто сопровождаются залежами гипса, ангидрита. Доломит также может образовываться при доломитизации известняков [156, 157, 155].

Некоторые доломиты имеют включения ископаемых организмов, как правило, различимых невооруженным глазом. Органические остатки встречаются в них гораздо реже, чем в известняках, что, вероятно, обусловлено разрушением органогенных структур при доломитизации. Могут содержать в незначительных количествах примеси железа и марганца, кобальта, свинца и цинка.

Доломиты принадлежат к числу широко распространенных горных пород. Самые крупные месторождения доломита расположены на западе США (Онтарио) и Мексике. В Европе доломит добывают в Швейцарских и Итальянских Альпах. Распространены месторождения доломита в Белоруссии (г.п. Руба Витебской обл., ОАО "Доломит"), на Украине, в Казахстане (озеро Балхаш). В западной Сибири высококачественные доломиты расположены в Горной Шории – это месторождения Большая гора и Таензинское. Запасы доломитов в этих месторождениях более 140 млн т. Имеются залежи доломита в Северной части Кузнецкого Алатау, на Урюпинском участке, на Южном и Среднем Урале (Саткинское м-е). Химически чистым составом отличаются доломиты в районе Алгуйского месторождения [10].

1.3.5.2 Серпентиниты

Серпентин – основная породообразующая группа минералов подкласса слоистых силикатов, магниевые-железистые гидросиликаты. Химическая формула $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$, или $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Образуются в корках выветривания ультрабазитов. Встречается в массивах ультраосновных и основных пород, в гидротермально изменённых доломитах и доломитовых известняках [74].

Со временем серпентиниты подвергаются воздействию углекислоты и разлагаются. В процессе выветривания магний карбонизируется и в форме бикарбонатов уходит в нижние горизонты зоны окисления, а на поверхности накапливаются гидроксиды железа. Коллоидный раствор свободного кремнезема выделяется в виде опала, замещающего исходные породы [15].

Серпентинитовые массивы широко распространены на Урале, Северном Кавказе, Сибири, Корьякии, Армении, Казахстана и Германии [19, 133, 83, 92].

1.4 Технология производства

1.4.1 Общая схема производства магниезальных вяжущих

Универсальный процесс производства порошков магниезальных вяжущих заключается в добыче и транспортировке породы к месту производства, подготовке сырья к обжигу, непосредственно обжиге и помоле обожженного продукта до тонкости вяжущего вещества [135].

Для получения магниезальных вяжущих как основного продукта производства важно контролировать протекание технологических процессов на каждом из указанных этапов.

Добыча большинства видов минерального сырья традиционно осуществляется как открытым или шахтным способами. В процессе добычи необходимо периодически контролировать минералогический и фракционный

состав извлекаемых породы, а также ее влажность для своевременного внесения корректировок в процесс подготовки шихты.

Подготовка сырья к обжигу подразумевает измельчение и классификацию породы, для усреднения свойств материала, а также введение в шихту модификаторов обжига при необходимости [135, 99, 96, 17, 87, 110, 124].

Процесс обжига магнезиальных пород является основным технологическим переделом в схеме производства магнезиальных вяжущих. Контроль параметров обжигового оборудования и непосредственно режимов обжига позволит получать материал со стабильными свойствами.

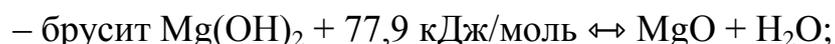
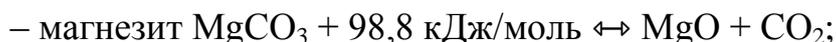
Контролируемый помол продуктов обжига является последним необходимым условием получения качественного порошка вяжущего. Недостаточно тонкий помол может вызывать растрескивание материалов вследствие замедленной гидратации крупных частиц. Избыточный помол может привести к увеличению водопотребности вяжущего, что впоследствии приведет к перерасходу затворителя.

Добыча сырьевых материалов и обеспечение оптимальной тонкости помола являются универсальными технологическими переделами для производства вяжущих на основе любых видов горных пород.

Процессы подготовка сырья к обжигу и непосредственно обжиг полученной шихты, в свою очередь, могут значительно различаться в зависимости от вида и особенностей горных пород, используемых в качестве сырьевых материалов.

1.4.2 Обжиг высокомагнезиальных горных пород

При обжиге высокомагнезиальных пород разложение основных минералов происходит по следующим уравнениям:



Диссоциация указанных минералов является примером обратимых реакций, которые могут идти в обоих направлениях. Направление протекания реакции

зависит от различных параметров, таких как температура и парциальное давление углекислого газа и паров воды в окружающей среде. Протекание процесса в нужном направлении, обеспечивают уменьшая парциальное давление газов и паров, а также увеличивают температуру обжига по сравнению с минимальной температурой диссоциации данных минералов [151, 152, 161, 13, 80, 102, 137].

Диссоциация магнезита $MgCO_3$ начинается уже при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, но основное разложение происходит при температуре свыше $600\text{ }^\circ\text{C}$. При этом выделяется 95...96 % CO_2 , остаток CO_2 выделяется лишь при $900 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Оксид магния в зависимости от температуры обжига может формироваться в различных состояниях. При $650 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ – это рыхлый порошок плотностью около $2,3\text{ г/см}^3$. При повышении температуры обжига наблюдается рост кристаллов, их рекристаллизация, сопровождающаяся повышением плотности. Так, при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ размер кристаллов MgO составляет $50 - 80\text{ нм}$. Активность MgO и скорость гидратации с повышением температуры резко снижается. Так, если MgO , обожженный при $800\text{ }^\circ\text{C}$, гидратирует на 75,4 %, то MgO , обожженный при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, лишь на 14,62 %. По данным А. Я. Вайвада, высокая активность MgO , обожженного при низких температурах, объясняется тем, что он обладает значительным количеством атомных дефектов [14]. Для получения активного MgO , способного быстро гидратировать, магнезит обжигают при температуре $\sim 700...750\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры обжига вяжущие свойства резко ухудшаются.

При диссоциации брусита $Mg(OH)_2$ гидратная вода удаляется при температуре $385 - 410\text{ }^\circ\text{C}$. На практике обжиг $Mg(OH)_2$ рекомендуется проводить при температуре примерно $800 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ для обеспечения достаточной степени кристаллизации оксида магния [136].

Таким образом, при использовании в качестве сырья высокомагнезиальных пород, практически полностью состоящих из указанных минералов, основным параметром, влияющим на качество получаемого вяжущего, является температура и продолжительность обжига. В зависимости от карбонатной или гидроксильной

природы соединения, назначается оптимальный режим обжига, обеспечивающий получение кристаллитов оксида магния размером от 38 до 45 нм.

1.4.3 Обжиг низкосортных магниесодержащих горных пород

Природа разложения магниевых соединений в низкосортных горных породах аналогична природе их разложения в виде чистых минералов. Однако, на температуру диссоциации этих соединений, а также минералогический состав и степень закристаллизованности продуктов обжига во многом оказывают влияние наличие и вид примесей, содержащихся в используемых горных породах, а также особенности разложения сложных магниесодержащих соединений, таких как доломит и серпентин.

Разложение доломита происходит в интервале температур 700 – 900 °С, причем на термограмме есть два эндотермических эффекта: первый – в интервале температур 600 – 780 °С, второй – при 830 – 900 °С [23, 169]. Следовательно, процесс идет в две стадии. Относительно характера процессов, протекающих на каждой из стадий, существуют различные точки зрения. Наиболее вероятной, вследствие научных исследований, является диссоциация, на первой стадии которой образуются MgO и CaCO₃:



а на второй стадии:



Кремнезем SiO₂ можно отнести к индифферентной примеси, если в процессе обжига сырья в вяжущем накапливаются инертные вещества – форстерит, энстатит. В случае, если кремнезем находится в активной форме, его можно считать полезной примесью. Активный кремнезем в вяжущем, взаимодействуя с MgO, может образовать гидросиликат магния и повышать водостойкость магнезиального камня [78].

Для серпентинизированных магнезиальных горных пород, таких как брусит низкого сорта и скрытокристаллический магнезит, важным фактором является температура разложения примесной серпентинитовой составляющей, так как

серпентиниты теряют воду в широком интервале температур с 600 до 1000 °С [164]. Выделяемые из серпентинита пары воды не дают кристаллам оксида магния кристаллизоваться до нужного размера. Следовательно, для получения из таких пород среднезакристаллизованного вяжущего требуется температура обжига не менее 1100 °С, так как полное удаление воды из них происходит при температуре близкой к 1000 °С.

Карбонат кальция CaCO_3 является сопутствующим минералом в большинстве месторождений магнийсодержащих горных пород, а также породообразующим минералом доломитов. Диссоциация карбоната кальция происходит при 860 – 1100 °С по уравнению:



Оксид кальция в магнезиальном вяжущем считается вредной примесью. Температуры разложения кальциевой и магниевой составляющих доломитов примерно одинаковы, поэтому разделить эти процессы без модификации непосредственно процессов обжига практически невозможно [169].

Кроме основных термохимических реакций декарбонизации магнезита, доломита или дегидратации брусита, происходит разложение сидерита по следующему уравнению:



Параллельно с этим процессом возможно выделение адсорбционной и химически связанной воды из хлоритов, серпентинитов и тому подобных, а также формирование при нагревании новых фаз, таких как оксиды железа, феррит кальция, форстерит. При температурах 670 – 900 °С примеси оксидов железа, как правило, вступают в экзотермические реакции. При этих же температурах происходит разложение доломита, кальцита, хлоритов и выгорание углистого и графитистого веществ, если они присутствуют в породе. При достижении 1000 °С примеси могут вступать в твердофазовые реакции с образованием форстерита или двухкальциевого силиката. В этом же интервале температур 900 – 1000 °С начинается интенсивная кристаллизация оксида магния и его истинная плотность может достигать 3,45 – 3,56 г/см³. Углисто-графитистые вещества и хлориты,

включающие железосодержащие минералы, способствуют ускорению кристаллизации получаемого оксида магния, вследствие протекания реакций с выделением тепла [93, 141].

На основе серпентинитов возможно получение низкотемпературного магнезиального вяжущего [77]. С большой вероятностью наличие в продуктах его обжига небольшого количества оксида магния связано с диссоциацией малой доли сопутствующих гидроксидов магния. Существует методика кислотного выщелачивания и искусственной карбонизации серпентинитов, в результате которых можно получить продукты, термически разлагаемые до оксидов магния [163]. Однако, данные способы подготовки сырья являются трудоемкими и капиталозатратными, что делает их рациональными только для получения оксида магния высокой чистоты.

Таким образом, наиболее привлекательный тип сырья для получения магнезиальных вяжущих классическим способом – отходы предприятий по добыче магнезита. В отвалах сопутствующих пород в избытке присутствуют доломиты и небольшое количество остаточного магнезита. Разложение данных магнийсодержащих породообразующих минералов происходит посредством высокотемпературной обработки исходного сырья.

В зависимости от вида принятых для производства низкосортных пород необходимо контролировать не только температуру и продолжительность их обжига, но и минералогический состав сырья. Для получения вяжущего высокого качества необходимо использовать технологические приемы для исключения влияния вредных примесей на процессы обжига и свойства готового продукта.

1.4.4 Особенности получения вяжущих на основе побочных продуктов промышленности

Использование техногенного сырья для производства различных видов продукции имеет ряд особенностей, связанных с непостоянными показателями большинства технических характеристик.

Даже при регулярном контроле параметров сырья избежать риска снижения качества готового продукта невозможно.

Одним из решений вопроса использования техногенного сырья является усреднение его минералогического и фракционного состава с последующим приданием шихте необходимых технологических параметров, таких как максимальная крупность куска, насыпная плотность и влажность.

В частности, для производства магнезиальных вяжущих, должен обязательно проводиться входной контроль по выявлению основного породообразующего минерала в сырье. В зависимости от природы и особенностей диссоциации образующих его химических соединений назначаются режим обжига и способ модификации шихты введением специальных добавок [97, 135].

Указанный способ усложняет технологическую схему и неизбежно приводит к увеличению общих производственных затрат, в целом нивелирующихся за счет отмеченных ранее преимуществ использования низкосортных магнезийсодержащих горных пород для производства вяжущих.

На основе низкосортных магнезиальных горных пород с применением данного способа без дополнительного обогащения можно получить вяжущее с низким содержанием активного оксида магния. Как уже было доказано ранее, количество оксида магния в пределах от 100 до 20 % не является исключительным показателем, определяющим качество получаемого вяжущего строительного назначения. Вяжущее, содержащее минимально-разрешенный процент активного оксида магния имеет характеристики идентичные высокомагнезиальным аналогам [131].

Кроме того, получение магнезиальных вяжущих в качестве основного продукта производства по технологии интенсификации обжига исходного сырья, позволяет осуществлять входной контроль сырьевых материалов, пооперационный контроль производства с возможностью внесения корректировок и выходной контроль готового продукта, для обеспечения постоянства его качественных характеристик.

Из вышеперечисленного следует, что на основе сырья разного генезиса и с различным содержанием магнийсодержащих минералов можно получить однородный унифицированный продукт с контролируемыми качественными характеристиками, соответствующими действующим техническим регламентам.

1.5 Требования к магнезиальным вяжущим и их техническим характеристикам

Для получения магнезиального камня с оптимальными прочностными характеристиками содержание свободного оксида магния (MgO) должно составлять не менее 20 % для вяжущего на основе доломитов, 30 % – для вяжущих на основе доломитизированных магнезитов, 45 % – для вяжущих на основе магнезитов, 55 % – для вяжущих на основе бруситов [135].

Другим контролируемым параметром химического состава магнезиальных вяжущих является содержание свободного оксида кальция (CaO). Согласно известным техническим регламентам оно должно составлять менее 5 %.

Магнезиальное вяжущее является быстротвердеющим, так как через сутки прочность магнезиального камня должна составлять 35 – 50 %, а через семь суток 60-90 % от марочной прочности. Сроки схватывания магнезиального вяжущего: начало – не ранее 20 минут, конец – не позднее шести часов от момента затворения.

Прочностные показатели магнезиальных вяжущих при твердении на воздухе по результатам испытания образцов-балочек по ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытания» [37] регламентируются и должны составлять:

- при изгибе: не менее 7 МПа в 28 суток твердения;
- при сжатии: через сутки твердения – не менее 10 МПа;
- через трое суток твердения – не менее 30 МПа;
- через 28 суток твердения – не менее 40 МПа [130, 131].

Магнезиальным вяжущим строительного назначения считается оксид магния, размер кристаллитов которого находится в пределах от 38 до 45 нм [9]. Наличие в порошке вяжущего кристаллитов оксида магния меньшего размера способствует образованию внутреннего давления в структуре магнезиального камня, приводя к паутинообразному растрескиванию материала в начальные сроки твердения при высокой влажности воздуха или при контакте с водой. Наличие сильно закристаллизованного оксида магния также вызывает значительные напряжения в структуре материала и, как следствие, образование сквозных трещин в поздние сроки твердения [3].

Отличительной особенностью магнезиальных вяжущих, ограничивающей область их применения, является снижение уровня прочностных показателей при длительном водонасыщении. Коэффициент водостойкости магнезиальных вяжущих, затворенных водными растворами солей сульфатов и хлоридов не превышает 0,6.

Известно, что основной причиной низкой водостойкости магнезиального камня является гидролиз основных структурообразующих соединений – оксигидрохлоридов или гидрооксисульфатов магния [12, 68, 86, 153, 170]. При этом, отмечается, что магнезиальные материалы, затворенные водным раствором сульфата магния, обладают чуть более высокой стойкостью к воздействию воды. Этот факт можно объяснить высокой сорбционной способностью соединений хлора, способствующей более интенсивному насыщению хлормагнезиального камня молекулами воды.

Повысить водостойкость изделий из магнезиального вяжущего можно как химико-технологическими способами (пропитками, образующими защитные пленки на поверхности материала, введением полимерных добавок – синтетических смол, латексов, эфиров и спиртов), так и введением в систему активных минеральных добавок, способствующих формированию структуры магнезиального камня из водонерастворимых комплексов [78, 113].

Введение железосодержащих добавок является наиболее оптимальным способом модифицирования свойств, определяющих отношение магнезиального

камня к воде и паровоздушной среде. Катионы двухвалентного железа способны встраиваться в структуру гидратных новообразований в начальный период гидратации, переводя легко растворимые оксигидрохлориды магния в труднорастворимые оксигидроферриты, повышая тем самым его водостойкость. Катионы трехвалентного железа адсорбируются на поверхности структурообразующих минералов мономолекулярным слоем, нейтрализуя отрицательный заряд оксигидрохлоридов магния положительным зарядом Fe^{3+} , что в свою очередь способствует снижению гигроскопичности магнезиального камня [65].

Обеспечение водостойкости и снижение гигроскопичности магнезиального вяжущего является необходимым условием его применения в качестве сырья для изготовления ответственных конструкционных и отделочных материалов, а также всех видов ячеистых бетонов, к которым предъявляются строгие требования по ограничению сорбционной влажности.

Таким образом, магнезиальное вяжущее, получаемое в качестве основного продукта из отходов горнодобывающей промышленности, должно соответствовать требованиям действующих государственных стандартов, а материалы на его основе иметь улучшенные характеристики по отношению к паровоздушной среде, обеспечиваемые специальными химико-технологическими приемами.

1.6 Применение магнезиальных вяжущих

Основной сферой применения магнезиальных вяжущих является производство строительных материалов широкой номенклатуры.

Вяжущее на основе магнезиального сырья можно применять для покрытия полов большой площади, производства штукатурных растворов, плиток, различных теплоизоляционных материалов [109].

Из магнезиальных вяжущих производят декоративные строительные материалы широкого профиля, такие как: подоконные доски, детали интерьеров, обрамление окон и арок [53].

Значительное количество химически связанной воды в магнезиальном камне делает магнезиальный бетон лучшим из существующих бетонов для защиты от радиационного поражения [70].

Таким образом, можно сделать вывод, что магнезиальные вяжущие являются качественным аналогом наиболее применяемых на сегодняшний день минеральных вяжущих, таких как портландцемент, гипс и строительная известь.

Кроме того, известно, что магнезиальные вяжущие и строительные материалы на их основе обладают рядом уникальных свойств, таких как быстрый набор высокой прочности, стойкость к воздействию органических и биологических сред, низкая истираемость, высокая твердость, износостойкость затвердевшего камня, высокие адгезионные свойства, светлый цвет и негорючесть.

Рассмотрим возможность использования магнезиального вяжущего в производстве базовых конструкционных материалов, таких как легкие и тяжелые бетоны для промышленного и гражданского строительства.

1.6.1 Ячеистые бетоны на основе магнезиальных вяжущих

Одним из перспективных направлений применения магнезиальных вяжущих можно выделить производство на его основе неавтоклавных ячеистых бетонов различного назначения.

Автоклавный метод твердения ячеистых бетонов на сегодняшний день является преобладающим, так как все виды вяжущих, используемых в качестве сырья для их производства имеют растянутые во времени сроки схватывания в нормальных условиях. От скорости схватывания поризованной смеси главным образом зависят плотность и размер усадочных деформаций изделия в процессе твердения. Под весом частиц раствора вяжущего поровая структура постепенно разрушается, уплотняясь, вызывая усадочные деструкции и снижая теплоизоляционные показатели материала. Применение автоклавного метода позволяет ускорить сроки схватывания поризованной смеси, снизив процент усадки изделий, повысив их прочность и сохранив низкую плотность. Данный

способ является достаточно энергоемким и требует соблюдения повышенных требований к безопасности труда [106].

Возможность использования магнезиальных вяжущих для получения неавтоклавных ячеистых бетонов обоснована его способностью набирать высокую прочность в начальные сроки твердения при нормальных условиях. На сегодняшний день уже известны способы получения ячеистых бетонов на основе магнезиальных вяжущих [103, 104, 165, 105, 115, 65, 59]. Большинство из них не предоставляют обоснование механизма действия входящих в состав добавок и не уделяют внимание сорбционной влажности получаемых изделий.

Известен способ получения эффективных неавтоклавных магнезиальных газобетонов с пониженной сорбционной влажностью [62]. Однако, использование реакции выделения газа в качестве порообразователя имеет ряд недостатков, таких как повышенный процент открытой пористости и повышенные требования к технике безопасности при работе с сырьевыми материалами [34].

Разрабатываемый ячеистый бетон неавтоклавного твердения на основе магнезиальных вяжущих должен полностью соответствовать требованиям действующих государственных стандартов и превосходить известные аналоги по ряду технических характеристик.

1.6.1.1 Требования к ячеистым бетонам и их характеристики

На сегодняшний день свойства ячеистых бетонов регулируются согласно одновременно действующим техническим регламентам ГОСТ 25485-89 «Бетоны ячеистые. Технические условия» и ГОСТ 31359-2007 «Бетоны ячеистые автоклавного твердения. Технические условия» [41, 46].

Так как оптимальная технология производства магнезиальных ячеистых бетонов подразумевает отсутствие автоклавной обработки, целесообразно ориентироваться на требования, предъявляемые более ранним стандартом. Основные требования данного стандарта к ячеистым бетонам приведены в таблице 1.1.

Теплопроводность, сорбционная влажность и коэффициент паропроницаемости согласно государственному стандарту зависит от вида заполнителя, однако в документе не предусмотрена возможность использования в качестве заполнителя таких материалов, как перлит, вермикулит, пеностекло и т.д. Для таблицы выбраны наибольшие допустимые показатели. Первый показатель сорбционной влажности соответствует относительной влажности воздуха 75 %, второй – 97 %.

Для получения неавтоклавного магнезиального ячеистого бетона с характеристиками, соответствующими предъявляемым требованиям необходимо:

- 1) использовать магнезиальное вяжущее, модифицированное добавками, снижающими гигроскопичность;
- 2) обеспечить минимальный уровень усадки поровой структуры ячеистобетонной смеси в процессе затвердевания.

Для неавтоклавных ячеистых бетонов в частности, от скорости твердения поризованной смеси зависит размер усадки изделия в процессе твердения. Для ускорения твердения, следовательно, снижения усадки ячеистобетонной смеси, необходимо обеспечить повышенную скорость гидратации и роста кристаллогидратов в ранние сроки затвердевания вяжущего. Влияние различных видов добавок на процесс формирования новообразований можно рассмотреть на примере известных методов модификации процессов структурообразования цементного камня.

1.6.1.2 Методы ускорения схватывания вяжущих систем путем введения добавок-активаторов структурообразующих процессов

Вопросам теории гидратации и твердения вяжущих веществ посвящено значительное количество работ [121, 123, 85, 82, 112, 69, 81]. Одно из самых изучаемых и по сей день направлений относится к использованию добавок, влияющих на процессы структурообразования цементного камня. Известно, что на эти процессы активно влияют дисперсные минеральные материалы, как обладающие пуццолановой активностью, так и абсолютно инертные.

Таблица 1.1 – Требования, предъявляемые к ячеистым бетонам

Вид ячеистого бетона	Марка по плотности	Автоклавного твердения		Неавтоклавного твердения		Теплопроводность, Вт/(м·°С), не более	Сорбционная влажность, %, не более	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па), не менее
		Марка по прочности	Марка по морозостойкости	Марка по прочности	Марка по морозостойкости			
Теплоизоляцион-ный	300	B0,75 B0,50	Не нормируются	-	-	0,08	12/18	0,26
	350	B1 B0,75		-	-	-	-	-
	400	B1,5 B1		B0,75 B0,5	Не нормируется	0,1	12/18	0,23
Конструктивно-теплоизоляционный	500	B2,5 B1	F15...F35	B1 B0,75			0,12	12/18
	600	B3,5 B1,5	F15...F75	B2 B1	F15...F35	0,14	12/18	0,17
	700	B5 B2	F15...100	B2,5 B1,5	F15...F50	0,18	12/18	0,15
	800	B7,5 B2,5		B3,5 B2	F15...F75	0,21	15/22	0,14

Продолжение таблицы 1.1

Вид ячеистого бетона	Марка по плотности	Автоклавного твердения		Неавтоклавного твердения		Теплопровод- ность, Вт/(м·°С), не более	Сорбцион- ная влажность, %, не более	Паропроницае- мость, мг/(м·ч·Па), не менее
		Марка по прочности	Марка по морозостойкости	Марка по прочности	Марка по морозостойкости			
Конструктивно- теплоизоляционный	900	B10 B3,5	F15...F50	B5	F15...F50	0,24	15/22	0,12
				B2,5				
Конструкцион-ный	1000	B12,5	F15...F50	B7,5	F15...F50	0,29	15/22	0,11
		B7,5		B5				
	1100	B15 B10		B10 B7,5		0,34	15/22	0,10
1200	B15 B12,5	B12,5 B10	0,38	15/22				

Для ускорения твердения магнезиального камня и формирования его структуры с заданными свойствами необходимо проведение дополнительных исследований по выявлению эффективных модифицирующих добавок.

Для ускорения твердения магнезиального камня введение инертных высокодисперсных добавок с большой вероятностью окажется малоэффективным. Для рассматриваемого в работе вяжущего, получаемого методом обжига низкосортных магнийсодержащих горных пород, количество активного оксида магния в среднем не превышает 20 % от массы вяжущего. Следовательно, порошок вяжущего в большей степени уже представлен инертными примесями.

Таким образом, актуальным направлением исследований, посвященных повышению качества неавтоклавных магнезиальных ячеистых бетонов, является поиск химически-активных добавок, способных ускорить процесс формирования оксигидрохлоридов.

1.6.2 Тяжелые бетоны на основе магнезиальных вяжущих

Тяжелые бетоны на основе магнезиальных вяжущих являются достаточно известным строительным материалом для устройства полов промышленных зданий [20, 98, 76, 117].

Тяжелые бетоны должны обладать техническими характеристиками, гарантирующими их надежность и высокую долговечность. Одной из фундаментальных характеристик, определяющих долговечность материала, является водостойкость. Магнезиальные материалы, не модифицированные добавками, имеют неудовлетворительные показатели по водостойкости и не могут применяться в капитальном строительстве [88, 89, 100].

Серьезные опасения касательно долговечности изделий на основе современных магнезиальных вяжущих вызывает также отсутствие контроля за возникновением деформационных изменений, связанных со степенью закристаллизованности активного оксида магния. Возникновение подобного рода деформаций приводит к появлению макро- и микротрещин в теле

затвердевшего магнезиального камня, подрывая целостность и прочностные характеристики конструкции.

Применение вяжущих с низким содержанием оксида магния для производства тяжелых бетонов может быть существенно затруднено ограниченной областью подвижности получаемых бетонных смесей, так как диапазон нормальной густоты таких вяжущих не позволяет получать подвижные смеси в комплексе с заполнителями [4, 134, 148].

Обеспечение подвижности магнезиальных бетонных смесей можно осуществлять путем введения добавок, влияющих на реологические свойства растворов вяжущих. Недавние исследования выявили эффективность добавок на нафталин- и меламинсульфоформальдегидной основе для пластифицирования хлормагнезиальных растворов [134]. Основываясь на известных литературных данных, автор считает, что механизм действия данных типов добавок заключается в образовании адсорбционного слоя на поверхности частиц хлормагнезиальной композиции, увеличению объема дисперсионной среды и сил электростатического отталкивания. Эффективность пластифицирования раствора напрямую зависит от дозировки добавки, однако ее избыток может способствовать увеличению сроков схватывания и понижению прочности затвердевшего магнезиального камня.

Таким образом, разработка модифицированных вяжущих на основе отходов предприятий огнеупорной промышленности с учетом обобщенного опыта мировых и отечественных исследователей позволит производить конструкции с гарантированными качественными характеристиками: высокой водостойкостью, низкой гигроскопичностью, равномерным изменением объема и высокими прочностными характеристиками.

В большинстве известных научно-исследовательских работ, посвященных получению тяжелых магнезиальных бетонов, помимо использования магнезиального вяжущего в качестве связующего компонента, широко распространено использования магнийсодержащих горных пород и

отсево в их дробления в качестве крупного и мелкого минерального заполнителя.

С точки зрения технологической эффективности выбор данного вида материалов обоснован особенностью совместной работы материалов со сходной генетикой. Известны научные исследования, описывающие механизм физико-химического взаимодействия продуктов гидратации магнезиального вяжущего с заполнителем из магнезита или кальцита. В результате такого взаимодействия в контактном слое камня вяжущего с зернами заполнителя образуются новые гидратные фазы, способствующие повышению плотности и однородности структуры затвердевшего композита [96, 101, 114].

С точки зрения экологической эффективности, использование неостребованных в производстве огнеупоров горных пород, не только в качестве сырья для производства вяжущего, но и в качестве заполнителей для тяжелых бетонов, позволит увеличить объем рационально-утилизируемой доли отвалов на территориях, прилегающих к горнодобывающим предприятиям.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. В настоящее время продолжается повышение интереса ученых и производителей к минеральным вяжущим на основе магнезиальных горных пород. Широкий спектр уникальных технических характеристик делает их привлекательными для производства материалов и изделий, востребованных в различных областях промышленного и гражданского строительства.

2. Сырьем для производства магнезиальных вяжущих в качестве основного продукта могут служить как кондиционные высокомагнезиальные, так и низкосортные горные породы, содержащие группы соединений магния, разлагающиеся до оксида при воздействии средних (500 – 900 °С) температур.

3. Наиболее привлекательным типом сырья для получения магнезиальных вяжущих являются отходы предприятий по добыче

магнезита, представляющие собой смесь магнийсодержащих пород и сопутствующих примесных минералов. Для получения продукта оптимального качества, сырье рекомендуется подготавливать к обжигу путем усреднения минералогического и фракционного состава, а также введением в шихту добавок-интенсификаторов.

4. На основе низкосортных магнийсодержащих горных пород можно получить вяжущие с низким содержанием активного оксида магния (ВНСМ). Качественные и эксплуатационные характеристики данных вяжущих должны соответствовать требованиям, предъявляемым к высокомагнезиальным аналогам. Технические характеристики, определяющие отношение материала к воде и паровоздушной среде, а также реологические свойства смесей на его основе могут быть улучшены соответствующими добавками-модификаторами.

5. Основным способом внедрения магнезиальных вяжущих с низким содержанием активного оксида магния в строительстве можно считать их использование в производстве ячеистых и тяжелых бетонов, являющихся основными конструкционными материалами в современном строительстве.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В работе использовали магнийсодержащие горные породы, технически и химически-чистые реактивы, белковые и синтетические поверхностно-активные вещества, органические кислоты.

2.1.1 Магнийсодержащая порода

В качестве сырьевой горной породы для получения вяжущих и заполнителей для тяжелого бетона были выбраны вскрышные и сопутствующие породы Саткинского комбината ООО «Групп Магнезит», являющиеся образцом наиболее распространенных не востребуемых магнийсодержащих отходов.

Образцы горной породы были отобраны в соответствии с ГОСТ 8269.0-97 и ГОСТ 8735-88 из 40 различных точек одного из принадлежащих предприятию отвалов. Пробы имеют ненормированный минералогический и фракционный состав.

Дериватограмма и рентгенограмма усредненной пробы отходных отвалов Саткинского месторождения представлены на рисунках 2.1 и 2.2.

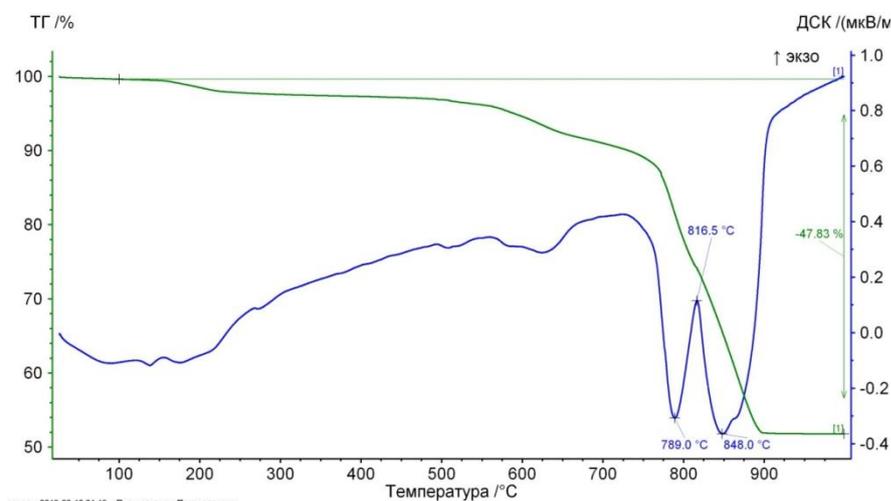


Рисунок 2.1 – Дериватограмма усредненной пробы горной породы из отвалов Саткинского комбината ООО «Групп Магнезит»

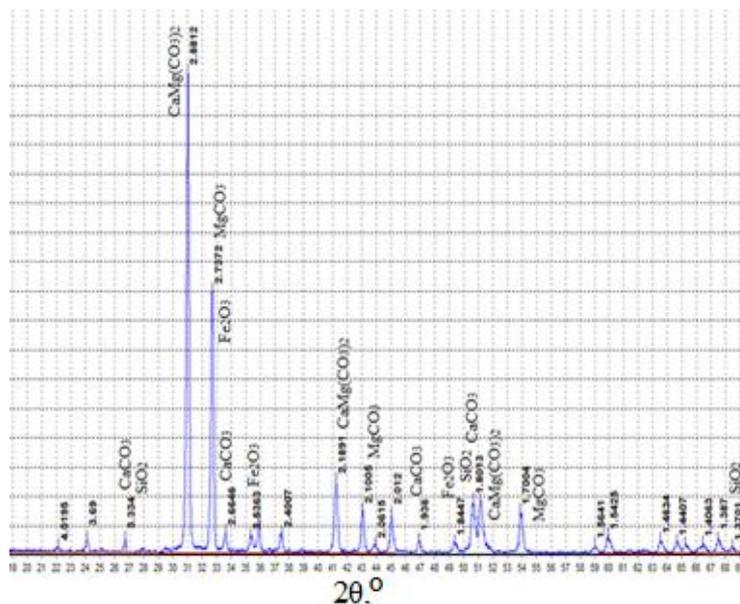


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма усредненной пробы горной породы из отвалов Саткинского комбината ООО «Групп Магнезит»

Таким образом, исследуемая горная порода содержит магнийсодержащие минералы – магнезит и доломит, карбонат кальция и некоторое количество примеси оксида железа (III).

2.1.2 Добавка-интенсификатор разложения магнийсодержащих минералов

Для исследования процессов обжига в присутствии добавок на основании литературных данных, с учетом содержания двух магнийсодержащих минералов со сходной природой интенсификации разложения, была выбрана добавка хлорид натрия.

В работе использовали технический хлорид натрия, химический состав и свойства которого регламентированы по техническому стандарту ТУ 2111-088-00209527-2000 [126] (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав технического хлорида натрия

п/п	Наименование показателей	Норма
1	Массовая доля хлористого натрия, %, не менее	93

Продолжение таблицы 2.1

п/п	Наименование показателей	Норма
2	Массовая доля кальция – иона, %, не более	0,8
3	Массовая доля магний – иона, %, не более	0,8
4	Массовая доля калий – иона, не более	0,9
5	Массовая доля сульфат – иона, не более	2,2
6	Массовая доля оксида железа (3), %, не более	0,1

Хлорид натрия использовали также при исследовании сорбционной влажности ячеистых бетонов для поддержания относительной влажности воздуха 75,5 % в лабораторном эксикаторе.

2.1.3 Затворитель для магниального вяжущего

Для изготовления раствора затворителя использовали технический хлористый магний (бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Требования, предъявляемые к качеству бишофита, соответствовали ГОСТ 55067-2012 (таблица 2.2) [48].

Таблица 2.2 – Физико-химические показатели бишофита

Наименование показателя	Требования по ГОСТ 55067	Фактическое значение
Массовая доля ионов магния (Mg^{2+}), %, не менее в том числе на $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %	не менее 11,8 не менее 97	– 97,5
Массовая доля сульфат-ионов (SO_4) ²⁻ , %	не более 1,1	0,8
Массовая доля ионов щелочных металлов ($Na^+ + K^+$), %	не более 0,8	0,2

Продолжение таблицы 2.2

Наименование показателя	Требования по ГОСТ 55067	Фактическое значение
Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %	не более 0,2	0,15

В работе используются водные растворы бишофита плотностью 1,18, 1,20 и 1,22 г/см³.

2.1.4 Добавка-активатор гидратации магниального вяжущего

В работе использовали оксид магния ЧДА. Требования, предъявляемые к качеству оксида магния, соответствовали ГОСТ 4526-75 «Реактивы. Магний оксид. Технические условия» (таблица 2.3) [47].

Таблица 2.3 – Химические показатели оксида магния

Наименование показателя	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1121 0472 09
1. Массовая доля оксида магния (MgO), %, не менее	98
2. Массовая доля нерастворимых в соляной кислоте веществ, %, не более	0,005
3. Массовая доля растворимых в воде веществ, %, не более	0,4
4. Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	2,0
5. Массовая доля общей серы (SO), %, не более	0,005
6. Массовая доля фосфатов (PO), %, не более	0,002
7. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,004
8. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00005
9. Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,005

Продолжение таблицы 2.3

Наименование показателя	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1121 0472 09
10. Массовая доля алюминия (Al), %, не более	0,01
11. Массовая доля бария (Ba), %, не более	0,003
12. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,005
13. Массовая доля кремния (Si), %, не более	0,02
14. Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,0005
15. Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,001

В качестве добавки, активирующей процесс формирования оксигидрохлоридов в затворенном магниальном тесте, было принято решение использовать водную суспензию оксида магния.

2.1.5 Добавка, применяемая для понижения сорбционной влажности и повышения водостойкости

Для повышения водостойкости магниального камня и снижения сорбционной влажности ячеистых и тяжелых магниальных бетонов в работе использовали шлак никелевого производства (ОАО «УфалейНикель») в виде тонкомолотого порошка. Остаток материала на сите №008 составлял не более 15 %. Рентгенограмма используемого шлака приведена на рисунке 2.3. Химический состав никелевого шлака представлен в таблице 2.4.

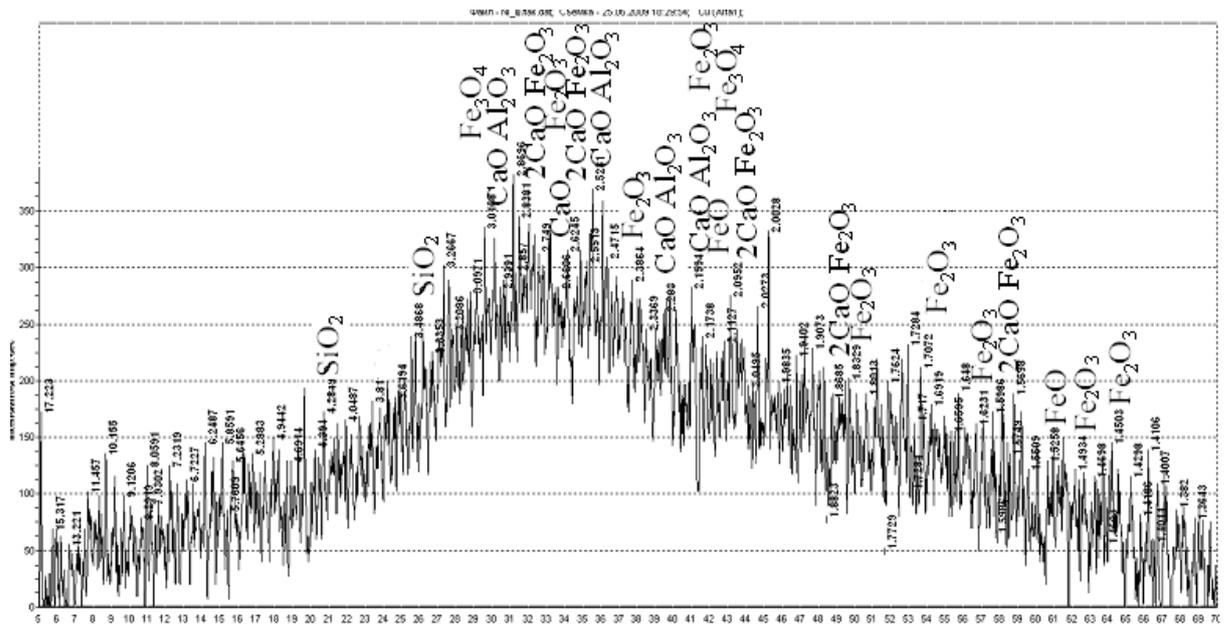


Рисунок 2.3 – РФА никелевого шлака

Таблица 2.4 – Химический состав шлака от производства никеля

Среднее содержание основных окислов, %	
SiO ₂	33,4...36,8
Al ₂ O ₃	3,4...5,15
Fe ₂ O ₃	1,77...3,8
FeO	16,7...18,9
CaO	11,2...18,15
MgO	0,77...1,7
R ₂ O	0,6
SO ₂	0,3
% (Fe:Fe ₂ O ₁)	19,86...29,6
Прочее	0,7

По данным РФА видно, что шлак находится преимущественно в аморфном состоянии и включает в себя: SiO₂ – 4,3; 3,81 Å; CaO·Al₂O₃ – 2,98; 2,53; 2,39; 2,19 Å; α-Fe₂O₃ – 2,69; 2,51; 2,2; 1,84; 1,69; 1,61; 1,48; 1,45 Å; 2CaO·Fe₂O₃ – 2,799; 2,714; 2,082; 1,85; 1,593 Å; Fe₃O₄ – 2,99; 2,09 Å; FeO – 2,47; 2,14; 1,51 Å.

2.1.6 Добавка-пластификатор для магниезальных бетонных смесей

В качестве добавки, пластифицирующей магниезальную бетонную смесь, согласно литературным данным был выбран пластификатор

«Полипласт СП-3» производства АО ГК «Полипласт» на нафталинсульфоформальдегидной основе.

Добавка «Полипласт СП-3» представляет собой смесь натриевых солей полиметиленнафталинсульфоокислот различной молекулярной массы, лигносульфонатов технических, промышленной смеси тиосульфата и роданида натрия.

По потребительским свойствам «Полипласт СП-3» соответствует требованиям ГОСТ 24211 [38] для пластифицирующих и водоредуцирующих добавок (суперпластификатор и супер-водоредуцирующая добавка).

Добавку использовали в виде 30%-го водного раствора плотностью 1,162 г/см³.

2.1.7 Пенообразователи

В качестве протеинового пенообразователя использовали пеноконцентрат «Эталон», представляющий собой продукт выварки органических отходов боевого хозяйства.

Пенообразователь изготавливается согласно требованиям ТУ 2483-003-13420175-2015 [129] и имеет следующие технические характеристики:

- внешний вид – темно-коричневая вязкая жидкость;
- плотность раствора пеноконцентрата при 20 °С – 1120 кг/м³;
- водородный показатель рН = 7 – 8,0;
- температура застывания – минус 5 °С.

В качестве синтетического пенообразователя использовали пеноконцентрат «ПБ Формула 2015». Пенообразователь изготавливается согласно требованиям ТУ 2481-008-80824910-2012 [128] и имеет следующие технические характеристики.

- внешний вид – однородная прозрачная жидкость от светло-желтого до коричневого цвета;
- плотность раствора пеноконцентрата при 20 °С – 1000...1200 кг/м³;
- водородный показатель рН – 9,0 – 10,0;

– температура застывания – ниже минус 10 °С.

Также, в качестве пенообразователя использовали 10%-й водный раствор смолы древесной омыленной (СДО). Пенообразователь изготавливается согласно требованиям ТУ 2453-001-00279870-04 [127] и имеет следующие технические характеристики:

- внешний вид – Однородная масса черного цвета;
- плотность водного раствора при 20 °С – не менее 1017 кг/м³;
- водородный показатель pH – 7 – 10;
- температура застывания – ниже минус 10 °С.

2.1.8 Легкий заполнитель для неавтоклавных магнезиальных пенобетонов

В качестве основного легкого заполнителя для неавтоклавных магнезиальных пенобетонов использовали вспученный перлитовый песок по ГОСТ 10832-2009 [27]. Свойства используемого материала приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Физико-механические свойства вспученного перлита

Свойство	Показатель
Марка по плотности	200
Средняя плотность, кг/м ³	123
Влажность, % по массе не более	2
Фракционный состав, мм	2,5 – 0,16

Также исследовали возможность использования вспученного вермикулита. Свойства используемого материала приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Физико-механические свойства вспученного вермикулита

Свойство	Показатель
Марка по плотности	200
Средняя плотность, кг/м ³	142

Продолжение таблицы 2.6

Свойство	Показатель
Влажность, % по массе не более	3
Фракционный состав, мм	2,5 – 0,16

Технические характеристики используемого вермикулита соответствуют требованиям по ГОСТ 12865-67 [32]

2.1.9 Сульфат калия

В работе использовали сульфат калия ЧДА. Физико-химические показатели используемого реактива соответствовали требованиям и нормам, приведенным в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Физико-химические показатели сульфата калия

Свойство	Показатель
1. Массовая доля сернокислого калия (K_2SO_4), %, не менее	98
2. Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,010
3. Массовая доля аммонийных солей (NH_4), %, не более	0,002
4. Массовая доля нитратов (NO_3), %, не более	0,002
5. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0010
6. Массовая доля железа (F^*), %, не более	0,0005
7. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00010
8. Массовая доля натрия (Na), %, не более	0,15
9. Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,010
10. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0010
11. pH раствора препарата с массовой долей 5 %	5,5-8,0

Данный реактив использовали при исследовании сорбционной влажности ячеистых бетонов для поддержания относительной влажности воздуха 97,0 % в лабораторном эксикаторе.

2.2 Физико-механические методы исследования

Для определения физико-механических свойств сырьевых материалов, магнезиального камня, магнезиальных ячеистых бетонов и тяжелых магнезиальных бетонов использовали стандартные методики, приведенные в таблице 2.8 и специальные методы исследования, разработанные ранее на кафедре «Строительные материалы и изделия» ЮУрГУ.

Таблица 2.8 – Физико-механические методы испытаний

Вид испытаний	Метод испытаний
Магнезиальное вяжущее с низким содержанием оксида магния и камень на его основе.	
Нормальная плотность и сроки схватывания вяжущего	ГОСТ 1216-87 [28]
Тонкость помола вяжущего	ГОСТ 310.2-76 [45]
Стойкость к трещинообразованию (равномерность изменения объёма) камня	ТУ 5744-001-60779432-2009 [130]
Прочность камня при изгибе	ТУ 5744-001-60779432-2009 [130]
Прочность камня при сжатии	ТУ 5744-001-60779432-2009 [130]
Магнезиальные ячеистые бетоны.	
Средняя плотность ячеистого бетона	ГОСТ 27005-2014 [43]
Прочность ячеистого бетона при сжатии	ГОСТ 18105-2010 [35]
Теплопроводность ячеистого бетона	ГОСТ 7076-99 [50]
Паропроницаемость ячеистого бетона	ГОСТ 25898-2012 [42]
Сорбционная влажность ячеистого бетона	ГОСТ 12852.6-77 [31]

Продолжение таблицы 2.8

Вид испытаний	Метод испытаний
Пористость ячеистого бетона	ГОСТ 12730.4-78 [29]
Плотность поризованной смеси	ГОСТ 5802-86 [49]
Модуль упругости ячеистого бетона	ГОСТ 25485-89 Бетоны ячеистые. Технические условия [41]
Тяжелые магнезиальные бетоны и смеси.	
Подвижность бетонной смеси	ГОСТ 10181-2014 [26]
Средняя плотность бетонной смеси	ГОСТ 10181-2014 [26]
Водоотделение бетонной смеси	ГОСТ 10181-2014 [26]
Раствороотделение бетонной смеси	ГОСТ 10181-2014 [26]
Сохраняемость бетонной смеси	ГОСТ 10181-2014 [26]
Прочность магнезиального тяжелого бетона при сжатии	ГОСТ 10180-2012 [25]
Плотность тяжелого магнезиального бетона	ГОСТ 12730.1-78 [30]
Водостойкость тяжелого магнезиального бетона	ГОСТ 30629-2011 [44]
Гигроскопичность (сорбционная влажность) тяжелого магнезиального бетона	ГОСТ 24816-2014 [40]
Модуль упругости тяжелого бетона	ГОСТ 24452-80 Методы определения призмной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона [39]
Истираемость тяжелого бетона	ГОСТ 13087-2018 Бетоны. Методы определения истираемости [33]

Продолжение таблицы 2.8

Вид испытаний	Метод испытаний
Горная порода. Крупный заполнитель.	
Отбор проб, фракционный состав, содержание пылевидных и глинистых частиц, содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы, дробимость, морозостойкость, истинная плотность, насыпная плотность, водопоглощение	ГОСТ 8269.0-97 [51]
Горная порода. Мелкий заполнитель.	
Отбор проб, зерновой состав, модуль крупности, содержание пылевидных и глинистых частиц, истинная плотность, насыпная плотность, влажность песка	ГОСТ 8735-88 [52]

Для используемых в работе пенообразователей определяли такие характеристики, как: стабильность (устойчивость), плотность, форму, размер ячеек и толщину стенок пены.

Для определения стабильности пеномассы использовали интегральную характеристику, соответствующую величине относительного изменения высоты столба пены в течение времени. Мерный цилиндр объемом один литр заполняли пеной, избегая крупных полостей и чрезмерного уплотнения образцов. Излишки пены срезали линейкой вровень с краями цилиндра. Образцы оставляли в сухом месте на один час, после чего проводили замер осадки исследуемых пен от края мерного цилиндра.

Плотность пены определяли как отношение массы пены к занимаемому ею объему [8].

2.3 Физико-химические методы исследования

Фазовый состав исходной породы и полученных вяжущих изучали с помощью методов дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Структуру сколов магнезиального камня, модифицированного добавками-пластификаторами, исследовали с применением электронно-растровой микроскопии. Форму и размер ячеек пеномасс изучали с помощью оптического микроскопа в проходящем свете.

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ применяли для исследования фазового состава исходной горной породы, полученного магнезиального вяжущего и материалов на его основе. Рентгенофазовый анализ позволяет определить состав минералов, входящих в испытуемый образец. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своим набором линий или пиков на рентгенограмме, представляющих собой набор межплоскостных расстояний d и интенсивностей соответствующих линий. Порошковая рентгенограмма гетерогенного образца представляет собой сумму рентгенограмм отдельных минералов. Качественный анализ сводится к сравнению эталонных рентгенограмм индивидуальных фаз – минералов, составляющих образец, и рентгенограммы образца.

Исследования проводили на приборе ДРОН-3. Рентгенограммы для определения качественного фазового состава исходных горных пород, полученного на их основе вяжущего и магнезиального камня, получали при напряжении 30 кВт, силе тока 10 мА и ширине выходной щели 1 мм. Съёмки вели в интервале углов $6 - 70^\circ$.

Расшифровку результатов анализа и идентификацию фазового состава материалов проводили, опираясь на литературные данные [23, 25, 144].

2.3.2 Дифференциально-термический анализ и термогравиметрия

Термический анализ применяли для исследования фазового состава исходной горной породы, получаемого на ее основе магнезиального вяжущего и магнезиальных материалов. Сущность дифференциально-термического анализа заключается в изучении фазовых изменений или превращений, происходящих в материале при его нагревании, по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам.

Получение кривых потери массы вещества ТГ при непрерывном нагревании осуществляется при помощи динамического взвешивания на дериватографе Luxx STA 409 немецкой фирмы “Netsch”. Режим съемки и условия проведения испытаний назначались по данным литературных источников [23]. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин, максимальная температура нагрева – 1000 °С. Для проведения испытания использовали корундовые тигли и нагрев в среде азота.

2.3.3 Электронная растровая микроскопия

Для исследования структуры образцов магнезиального камня применяли растровый электронный микроскоп фирмы Jeol Interactive Corporation, Japan JSM-6460LA со следующими техническими характеристиками:

- увеличение от $\times 8$ до $\times 100000$;
- ускоряющее напряжение: от 0,1 до 3 кВ (с шагом 10 В), от 5 до 30 кВ (с шагом 100 В);
- разрешение: 4,0 нм (при 30 кВ);
- система управления прибором: ЭВМ с ОС Windows XP.

Поверхность сколов исследуемого магнезиального камня металлизировали на вакуумном посту напылением слоя платины толщиной 100 нм.

Расшифровку снимков проводили, основываясь на литературных данных [23] и результатах микронзондирования образцов рентгеновским микроанализатором фирмы Oxford.

2.3.4 Микроскопия в проходящем свете

Для исследования структуры, формы ячеек и толщины стенок образцов пен использовали микроскоп люминисцентный AXIOSTAR PLUS немецкой фирмы Carl ZEISS со следующими техническими характеристиками:

- методы исследования: проходящий свет, светлое и темное поле, фазовый контраст, поляризованный свет, люминесценция;
- объективы: CP-Ахромат, А-План, Ахроплан (4×/5×; 10×; 20×; 40×; 50×МИ; 63×; 100×МИ);
- окуляры: 10×/18; 10×/20; 16×/16;
- насадки: бинокулярная (угол наклона окулярных трубок – 45 ° и 30 °), бинокулярная с фото/видеовыходом, для двух наблюдателей с подвижной стрелкой;
- револьверное устройство для крепления четвертого и пятого объективов;
- координатный стол с керамическим покрытием (право- и левостороннее управление);
- автономный осветитель LEO;
- система управления прибором: ЭВМ с ОС Windows XP.

Расшифровку снимков, замер толщины стенок и диаметра ячеек проводили с помощью программного обеспечения EVSCameraTools, опираясь на литературные данные [138].

2.4 Математическое планирование эксперимента

С целью выявления зависимостей технических свойств вяжущих от условий обжига; технических свойств ячеистых бетонов от плотности

затворителя и количества добавки-активатора; технических свойств тяжелых бетонных смесей на основе магнезиальных вяжущих от плотности затворителя и количества пластифицирующей добавки, использовали математическое планирование эксперимента по плану Хартли.

Математическое планирование эксперимента включает выбор и обоснование плана эксперимента, проведение опытов по выбранному плану с необходимым количеством повторов, математическую обработку результатов эксперимента с целью получения регрессионных зависимостей, анализ полученных зависимостей [5].

В работе использовались планы второго порядка, позволяющие получать регрессионные зависимости вида:

$$M(x,y)=b_0+b_1x+b_2y+b_{11}x^2+b_{12}xy+b_{22}y^2. \quad (2.1)$$

Стандартная матрица двухфакторного эксперимента, используемая в данной работе приведена в таблице 2.9.

После экспериментальной реализации плана проводили обработку результатов, включающую:

1. Проверку гипотезы равнозначности проведенных экспериментов по критерию Кохрена. Для этого определялась величина:

$$G^{\text{расч}} = S_{y_{\text{max}}}^2 / (\sum S_y^2), \quad (2.2)$$

где $S_{y_{\text{max}}}^2$ – наибольшая в ряду дисперсий.

Рассчитанную по формуле величину сравнивали с табличным значением G–критерия [16] в зависимости от уровня значимости α , числа степеней свободы $f = r - 1$ и числа опытов N .

Таблица 2.9 – Кодовая матрица двухфакторного эксперимента

Код фактора X	Код фактора Y
-1	-1
0	-1
1	-1
1	0
1	1

Продолжение таблицы 2.9

Код фактора X	Код фактора Y
0	1
-1	1
-1	0
0	0

Ряд дисперсий считается однородным, если выполняется условие:

$$G^{\text{расч}} < G^{\text{Таблица}}, \quad (2.3)$$

2. Расчет коэффициентов регрессионного уравнения;

3. Проверка гипотезы об значимости рассчитанных коэффициентов путем сравнения абсолютной величины коэффициента с его доверительным интервалом, рассчитанным по формуле:

$$\Delta_{bi} = t_{\alpha;fl} S_{bi}, \quad (2.4)$$

где t – критерий Стьюдента, принимается согласно табличному [16];

S_{bi} – дисперсия оценок коэффициентов, рассчитывается по формуле:

$$S_{b0} = c_7 S_y \cdot S_{bi} = c_8 S_y \cdot S_{bij} = c_9 S_y \cdot S_{bii} = (c_5 + c_6) \cdot S_y, \quad (2.5)$$

где c_5, c_6, c_7, c_8, c_9 – константы, принимаемые согласно литературным данным [16].

Коэффициент считается статистически значимым, когда его абсолютная величина больше доверительного интервала или равна ему:

$$|b_i| \geq \Delta_{bi}, \quad (2.6)$$

Для проверки пригодности полученного уравнения регрессии вычислялась дисперсия адекватности по формуле:

$$S_{ad}^2 = (\sum (y^{\text{эксп}} - y^{\text{расч}})^2) / (N - (k + 1)), \quad (2.7)$$

где $(k + 1)$ – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

$y^{\text{эксп}}$, $y^{\text{расч}}$ – соответственно экспериментальные и расчетные значения отклика.

Определяли расчетное значение критерия Фишера по формуле:

$$F^{\text{расч}} = S_{ad}^2 / S_y^2. \quad (2.8)$$

Затем его сравнивали с табличным значением F – критерия для степеней свободы, с которыми определялись S_{ad}^2 и S_y^2 , то есть

$$f_{ad} = N - (k+1), \quad (2.9)$$

$$f_y = N \cdot (r - 1), \quad (2.10)$$

где N – общее число экспериментов в плане;

r – число параллельных измерений в каждом опыте.

В случае, если $F_{расч} < F$, то уравнение с вероятностью $p = 1 - \alpha$ адекватно описывает изменение исследуемого свойства от задаваемых параметров и его можно использовать для решения технологических задач.

4. Построение изолиний поверхностей откликов.

5. Определение достоверности откликов.

Для оценки достоверности полученных результатов вычисляли коэффициент вариации V_m . При контроле по образцам среднее квадратическое отклонение в партии (S_m) при числе единичных значений в партии n больше шести определяется по формуле

$$S_m = \sqrt{(\sum_{i=1}^n (R_i - R_m)^2) / (n - 1)}, \quad (2.11)$$

где R_i – единичное значение отклика;

R_m – среднее значение отклика.

Если число единичных значений в партии составляло от двух до шести, значение S_m вычисляли по формуле:

$$S_m = W_m / \alpha \quad (2.12)$$

где W_m – размах единичных значений отклика в контролируемой партии, определяемый как разность между максимальным и минимальным единичными значениями;

α – коэффициент, зависящий от числа единичных значений (n).

Значения α приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Значение коэффициента α

Число единичных значений	n	2	3	4	5	6
Значение коэффициента	α	1,13	1,69	2,06	2,33	2,5

Коэффициент вариации в партии (V_m) в процентах вычисляют по формуле:

$$V_m = (S_m / R_m) \cdot 100. \quad (2.13)$$

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованных лабораторий ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», использованием адекватных математических моделей и их анализом, необходимым числом проб и образцов в сериях для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95.

ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ИЗ ОТВАЛОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩЕГО СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Исследование минералогического и фракционного состава исходных горных пород необходимо для выявления количественного содержания магниевых минералов определенного генезиса, а также исследование закономерности их распределения по фракциям. Таким образом, устанавливается целесообразность использования пород из конкретного отвала, а также отбраковываются «пустые» фракции, не содержащие соединения магния.

Также, с высокой вероятностью, в отвальных горных породах могут присутствовать загрязняющие примеси в отдельных фракциях. Наличие тех или иных видов вредоносных примесей, а также генетика магнийсодержащих соединений в значительной степени определяют основные требования, предъявляемые к организации процесса обжига.

3.1 Определение фракционного состава магнийсодержащих горных пород, залегающих в отвалах горнодобывающих производств

Для исследования среднего фракционного состава магнезиального сырья в соответствии с государственными стандартами был произведен отбор 40 проб из отвалов вскрышных и пустых пород от добычи магнезита. Все пробы породы рассевали на стандартном наборе сит (КП-109) с размером ячеек от 40 до 0,16 мм. Полученные частные остатки на ситах вычисляли в процентах от массы пробы.

Распределение материала по фракциям и разброс их значений приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Содержание фракций в 40 пробах горных пород из отвалов Саткинского месторождения

	Фракции, мм									
	> 40	20...40	10...20	5...10	2,5...5	1,25... 2,5	0,63... 1,25	0,315... 0,63	0,16... 0,315	
Содержание, %	0-10	2-38	2-22	8-26	6-20	0-16	1-16	2-18	0-15	
Среднее распреде- ление фракций в пробах, %	5,49	14,13	9,71	8,82	6,99	5,31	4,82	3,86	2,94	

Из данных, представленных в таблице 3.1, видно, что фракционный состав проб неоднороден. Статистическая обработка данных показала, что фракции менее 20 мм в сумме составляют 79 % для всех 40 проб. В среднем пробы сырья имеют в своем составе 21 % крупнодисперсных зерен. Из-за значительного разброса во фракционном составе исходного сырья есть вероятность получения материала различного качества в зависимости от поступающей партии, т.е. значительного разброса качества вяжущих, особенно, если распределение примесных материалов по фракциям различно.

Для установления однородности распределения примесей по фракциям изучили минералогический состав исходной породы.

3.2 Изучение особенностей минералогического состава в зависимости от фракций сырья

Минералогический анализ проводили с помощью методов РФА и ДТА. Отбор материала осуществляли из частных проб, отобранных на производстве, и усредненных до фракций 0...10, 10...20, 20...40 и >40 мм.

Полученные в ходе исследования характерные рентгенограммы и дериватограммы представлены на рисунках 3.1 – 3.3.

По результатам рентгенофазового анализа во всех фракциях было отмечено присутствие карбоната магния $MgCO_3$ ($d|n = 2,50, 2,32, 1,8, 1,5 \text{ \AA}$) и доломита $CaMg(CO_3)_2$ ($d|n = 2,8837, 2,1905, 1,8, 1,7843 \text{ \AA}$). На рентгенограмме (рисунок 3.3) фракции более 40 мм, помимо магнезита и доломита присутствуют примеси кальцита $CaCO_3$ ($d|n = 3,0345, 1,8463, 1,8021 \text{ \AA}$), кварца ($d|n = 4,24, 3,33, 1,84 \text{ \AA}$) и $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_3$ ($d|n = 2,88, 2,06, 2,19 \text{ \AA}$).

Для определения однородности минералогического состава в пробах и количественного содержания основных минералов в различных фракциях сырьевой шихты проводили дериватографический анализ, характерные дериватограммы представлены на рисунках 3.4 – 3.7.

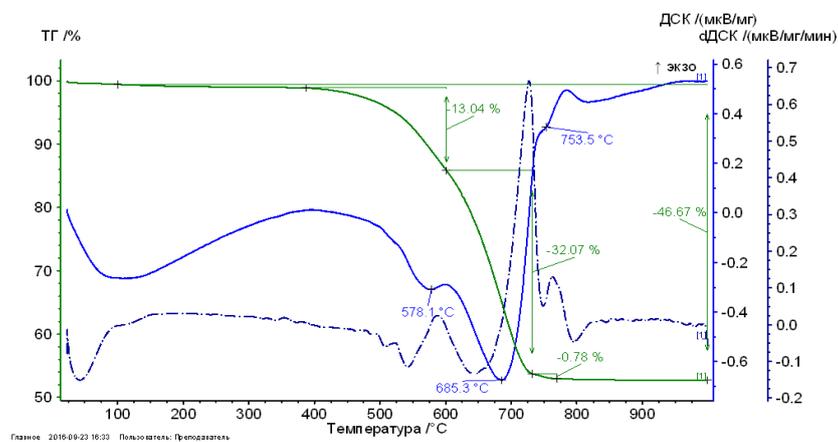


Рисунок 3.4 – Частный случай дериватограмм проб горных пород из отвалов от добычи магнезита, фракции 0...10 мм

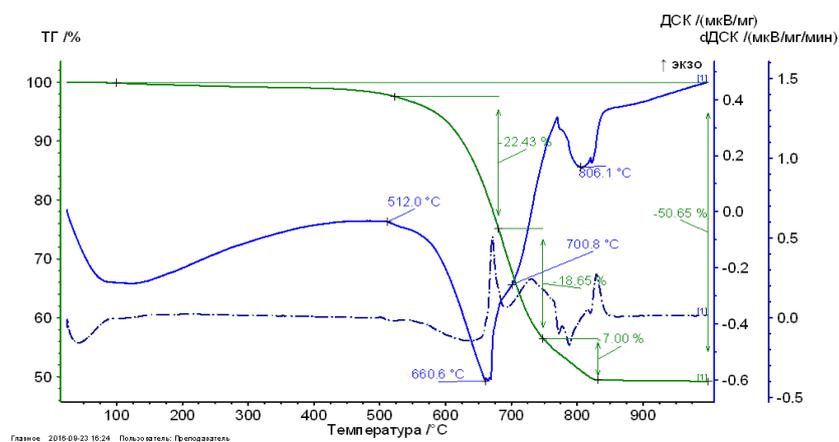


Рисунок 3.5 – Частный случай дериватограмм проб горных пород из отвалов от добычи магнезита, фракции 10...20 мм

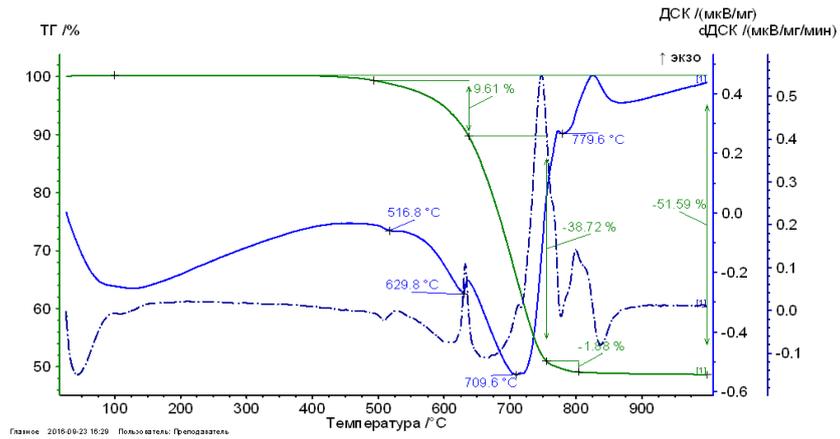


Рисунок 3.6 – Частный случай дериватограмм проб горных пород из отвалов от добычи магнезита, фракции 20...40 мм

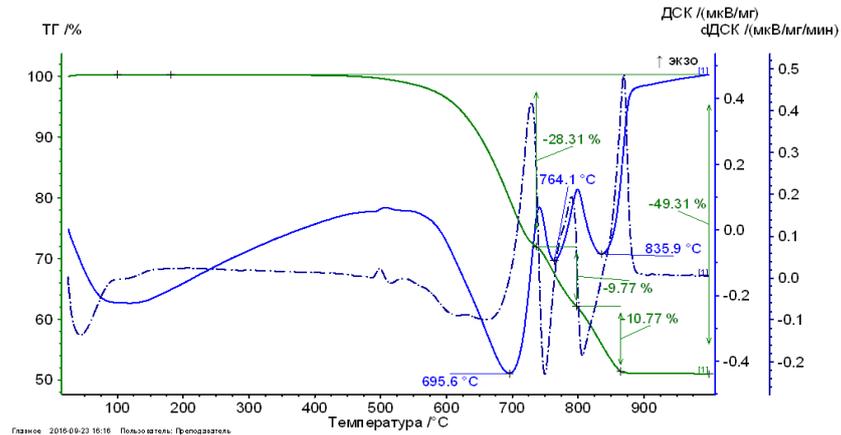


Рисунок 3.7 – Частный случай дериватограмм проб горных пород из отвалов от добычи магнезита, фракции более 40 мм

Как видно из характерных дериватограмм, минералогический состав сырья значительно различается не только в зависимости от фракционного состава, но и в пределах отдельных фракций. Используя стехиометрические уравнения, установили процентное содержание минералов в пробах исследуемых фракций. Результаты количественного анализа минералогического состава сырья приведены в сводной таблице 3.2.

Из представленных данных следует, что минералогический состав значительно изменяется в зависимости от фракции исследуемого сырья.

Фракция более 40 мм преимущественно состоит из доломита (до 52 %), магнезита (до 54 %) и кальцита (до 32 %).

Таблица 3.2 – Минералогический состав проб различных фракций

Фракция		MgCO ₃ , %	CaCO ₃ , %	CaMg(CO ₃) ₂ , %	Угристо-хлористое, %
>40 мм	Разброс значений	29...54	2,5...38	31,5...52	3...4
	Среднее	30	23	41	
20...40 мм	Разброс значений	88...90	следы	8...13	3...4
	Среднее	89		11	
10...20 мм	Разброс значений	43...72	следы	21,5...51,5	< 1
	Среднее	53		42	
0...10 мм	Разброс значений	75...84,5	следы	3,5...19,7	< 1
	Среднее	80		12	

Фракция 20...40 мм содержит наибольшее количество магнезита (до 90 %), доломит (не более 13 %), а также незначительное количество кальцита в виде следов. Фракция 10...20 мм в основном состоит из магнезита (до 72 %) и доломита (до 52 %). Фракция 0...10 мм в основном содержит магнезит (до 84 %) и доломит (до 20 %).

Важным результатом исследования минералогического состава является обнаруженный факт значительного различия по составу породы внутри фракций, зависящего от партии. Минимальное и максимальное значения содержания основных минералов может отличаться почти в два раза.

Таким образом, рассматриваемые пробы крайне разнообразны как по фракционному, так и по минералогическому составу. Учитывая факт присутствия магнийсодержащих минералов в каждой фракции

предоставленных к анализу проб, в производстве вяжущего строительного назначения могут быть задействованы 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. Это обуславливает необходимость применения методов управления процессом обжига исследуемого сырья, таких как отдельный обжиг фракций или комбинированный метод интенсификации (использование добавок-интенсификаторов обжига) [149].

Алгоритм выбора мероприятий по модификации процессов обжига в зависимости от характеристик используемого сырья приведен на рисунке 3.8.

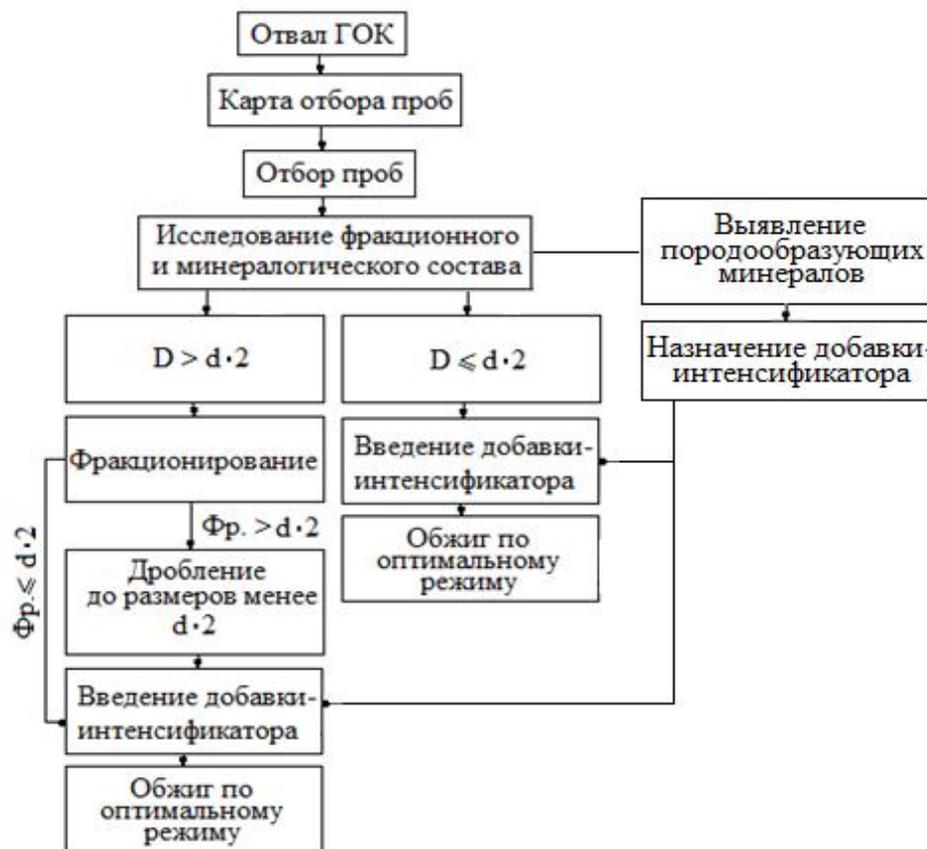


Рисунок 3.8 – Упрощенная схема назначения технологических мероприятий для проектирования производства магнезиальных вяжущих из полиминеральных магнийсодержащих пород

Данный алгоритм, учитывающий особенности фракционного и минералогического состава сырья, позволяет устранить влияние фактора контрастности на качество получаемых вяжущих.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Отвалы вскрышных и сопутствующих пород комбината ООО «Групп Магнезит» представлены смесью минералов доломита, магнезита и кальцита с неоднородным фракционным составом.

2. Из-за особенностей совместного обжига крупных и мелких фракций, применение данного типа сырья недопустимо без фракционирования или предварительного усреднения фракционного состава.

3. Породы, формирующие вскрышные отвалы горнодобывающих производств, как правило, имеют высокий разброс, как по фракционному, так и по минералогическому составу. Минералогический состав может сильно разниться даже в пределах одной фракции исследуемого сырья.

4. Присутствие в составе исследуемых пород различных видов вредоносных примесей, таких как кальцит и кальциевая составляющая доломита, накладывает на режим обжига ограничение по верхней границе рабочих температур.

5. Для отходов горнодобывающих предприятий, пригодных в качестве сырья для производства магнезиальных вяжущих, учет особенностей фракционного и минералогического состава позволяет назначать мероприятия по ликвидации вредного влияния фактора контрастности на качество получаемых вяжущих.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ НИЗКОСОРТНОГО МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

4.1 Исследование возможности получения вяжущих бездобавочным обжигом фракционированного сырья

Так как пофракционный обжиг сырья является технологически более простым, чем обжиг в присутствии добавок, в первую очередь провели эксперимент по исследованию свойств вяжущих в зависимости от фракции исходной горной породы.

С целью определения оптимального режима обжига и выявления влияния состава его продуктов на эксплуатационные свойства магнезиального вяжущего, был реализован 3х-факторный эксперимент.

Основными факторами выбраны: температура обжига шихты в диапазоне 800...1000 °С, длительность обжига в пределах одного-трех часов, и фракционный состав сырья <10, 10...20, 20...40 мм. Фракцию более 40 мм не рассматривали из-за высокого содержания в ней карбоната кальция (более 30 %).

Основными исследуемыми характеристиками получаемого в процессе обжига вяжущего приняты прочность при сжатии в первые, третьи, седьмые, 28 сутки и равномерность изменения объема (трещиностойкость).

Равномерность изменения объема оценивали в баллах: от (-2) – сеть сквозных трещин и разрушение образца, до (+3) – магистральные трещины до разрушения образца.

Примеры характерных образцов и соответствующие баллы приведены в таблице 4.1. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.2.

На рисунках 4.1 – 4.3 приведены графические зависимости прочностей магнезиального вяжущего в возрасте 28 суток от фракционного состава шихты и температуры обжига.

Таблица 4.1 – Характерные образцы после испытания на равномерность изменения объема

Изображение	Балл	Примечание
	3	Единичные трещины, разрушение образца
	2	Единичные глубокие трещины
	1	Единичные поверхностные трещины
	0	Трещины и деформации отсутствуют (вяжущее обладает равномерностью изменения объема при твердении)
	-1	Паутинообразные трещины
	-2	Сеть паутинообразных трещин с разрушением образца

Таблица 4.2 – Результаты эксперимента по выявлению возможности пофракционного обжига шихты

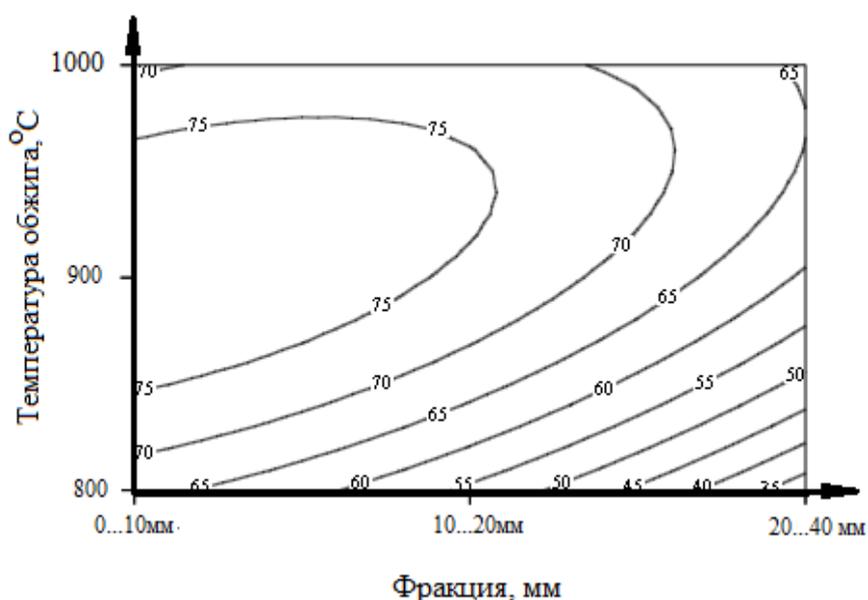
Температура обжига, °С	Время обжига, час	Фракция, мм	Предел прочности при сжатии, МПа, в ...				Характер трещин	Балл
			сутки твердения					
			1	3	7	28		
1000	2	Смесь	34,0	57,0	52,0	45,6	Единичные глубокие трещины	2
1000	2	20...40	8,4	22,6	39,6	39,4	Единичные глубокие трещины	2
1000	2	10...20	5,9	14,2	66,0	64,6	Единичные глубокие трещины	2
1000	2	0...10	38,0	59,5	63,1	62,8	Единичные глубокие трещины	2
900	2	Смесь	14,0	29,4	43,4	26,5	Единичные глубокие трещины	2
900	2	20...40	5,6	15,1	45,3	46,1	Единичные поверхностные трещины	1
900	2	10...20	4,3	10,5	70,3	69,5	Единичные поверхностные трещины	1
900	2	0...10	29,9	45,6	65,4	65,9	Единичные глубокие трещины	2
800	2	Смесь	43,4	56,6	71,3	54,4	Единичные глубокие трещины	2
800	2	20...40	49,5	28,1	50,3	52,5	Паутинообразные трещины	-1
800	2	10...20	47,1	55,2	72,0	74,2	Единичные поверхностные трещины	1
800	2	0...10	50,7	73,3	69,1	68,7	Единичные глубокие трещины	2
1000	1	Смесь	30,4	52,5	46,6	59,1	Единичные трещины, разрушение образца	3
1000	1	20...40	48,8	42,7	58,1	64,2	Единичные поверхностные трещины	1

Продолжение таблицы 4.2

Температура обжига, °С	Время обжига, час	Фракция, мм	Предел прочности при сжатии, МПа, в ... сутки твердения				Характер трещин	Балл
			1	3	7	28		
1000	1	10...20	12,0	32,9	70,5	71,4	Единичные глубокие трещины	2
1000	1	0...10	32,9	30,9	74,9	69,1	Единичные трещины, разрушение	3
900	1	Смесь	22,1	27,7	47,8	49,8	Единичные поверхностные трещины	1
900	1	20...40	33,6	27,4	62,3	59,3	Паутинообразные трещины	-1
900	1	10...20	33,8	46,8	72,1	73,9	Трещины и деформации отсутствуют	0
900	1	0...10	45,1	48,3	77,0	78,9	Единичные поверхностные трещины	1
800	1	Смесь	37,1	46,3	79,3	56,9	Единичные глубокие трещины	2
800	1	20...40	13,8	26,5	33,7	32,0	Паутинообразные трещины, разрушение	-2
800	1	10...20	40,2	53,4	59,0	51,1	Паутинообразные трещины, разрушение	-2
800	1	0...10	40,0	76,5	67,7	66,5	Паутинообразные трещины	-1
1000	3	Смесь	8,7	23,0	45,1	45,0	Единичные глубокие трещины	2
1000	3	20...40	5,7	10,3	45,7	47,5	Единичные глубокие трещины	2
1000	3	10...20	0,0	2,7	54,4	42	Единичные трещины, разрушение	3
1000	3	0...10	21,4	28,3	34,7	29,5	Единичные трещины, разрушение	3
900	3	Смесь	47,3	52,0	80,7	78,8	Единичные глубокие трещины	2

Продолжение таблицы 4.2

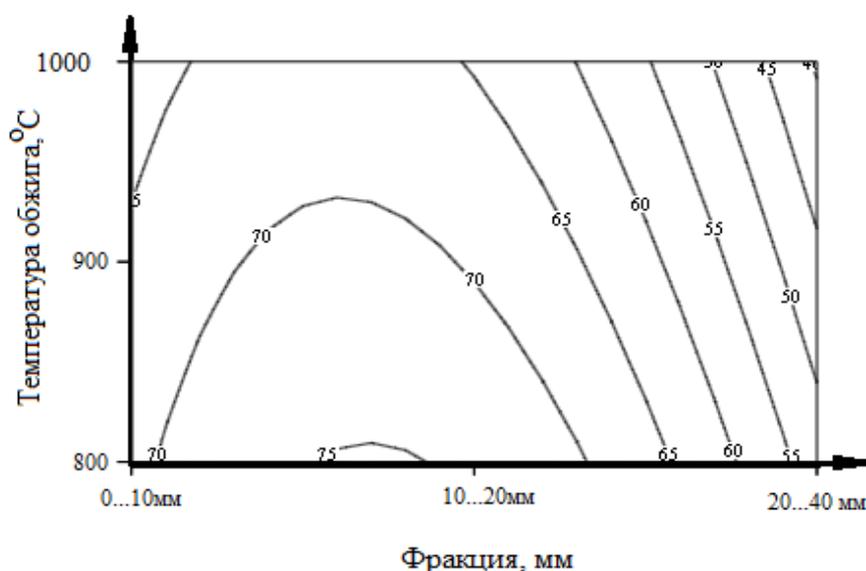
Температура обжига, °С	Время обжига, час	Фракция, мм	Предел прочности при сжатии, МПа, в ... сутки твердения				Характер трещин	Балл
			1	3	7	28		
900	3	20...40	7,0	11,5	50,4	57,9	Паутинообразные трещины, разрушение	-2
900	3	10...20	4,4	7,7	89,9	58,0	Единичные глубокие трещины	2
900	3	0...10	48,5	69,1	61,9	51,2	Единичные трещины, разрушение образца	3
800	3	Смесь	41,5	40,7	49,5	47,4	Паутинообразные трещины, разрушение	-2
800	3	20...40	46,6	69,6	68,2	59,1	Единичные глубокие трещины	2
800	3	10...20	40,3	31,4	63,8	64,8	Трещины и деформации отсутствуют	0
800	3	0...10	49,0	51,2	61,5	63,5	Единичные глубокие трещины	2



$$R_{сж}^{28сут} = 58,04 + 3,37x - 11,40y - 3,47x^2 - 4,67y^2 + 5,$$

Рисунок – 4.1 Зависимость прочности магниального камня от температуры обжига (в течение одного часа) и размера обжигаемой фракции, в возрасте 28 суток, МПа ($F_0 = 3,1 < F_{табл} = 4,3$)

Как видно из зависимости, представленной на рисунке, прочность магниального камня при обжиге в течение одного часа имеет обратно пропорциональную зависимость от размера обжигаемой фракции. Наименьшие показатели прочности достигаются при низкотемпературном (800 °C) обжиге шихты самой крупной фракции. При недостаточном времени обжига в центральной части зерен остаются не только неразложившиеся магнийсодержащие минералы, но и недостаточно закристаллизованный оксид магния. Такой оксид магния обладает высокой активностью и способствует образованию большого количества гидроксида магния в процессе гидратации. Его прослойки в структуре магниального камня набухают при контакте с водой, вызывая растягивающие напряжения в материале. Образование трещин в материале приводит в свою очередь к существенным сбросам прочности магниального камня, ухудшению всех характеристик материала и его разрушению.

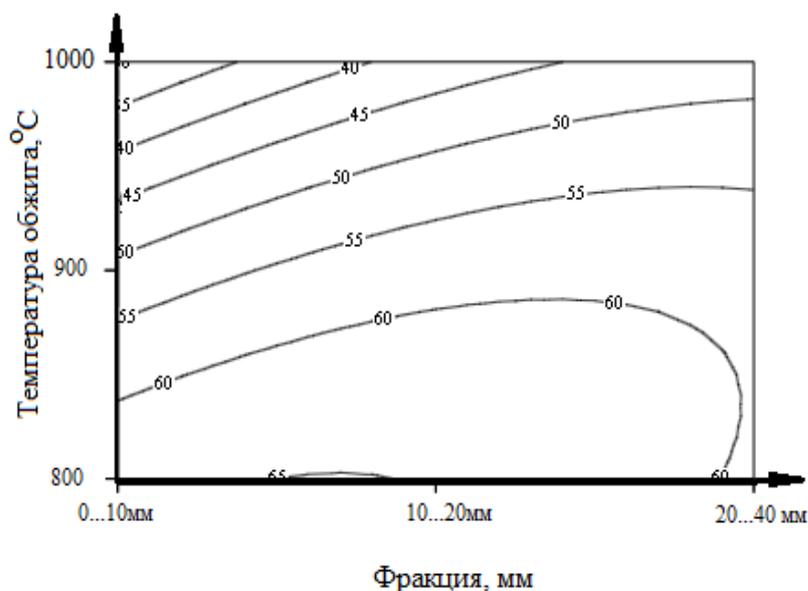


$$R_{сж}^{28сут} = 69,52 - 9,90x - 4,77y - 13,53x^2 - 0,13y^2 - 1,78xy$$

Рисунок – 4.2 Зависимость прочности магнезиального камня от температуры обжига (в течение двух часов) и фракции, в возрасте 28 суток, МПа ($F_0 = 2,4 < F_{табл} = 4,3$)

На рисунке 4.2 средний показатель прочности магнезиального камня снижается, что связано со снижением активности магнезиального вяжущего, за счет роста размеров кристаллитов оксида магния, при увеличении времени обжига исходной породы. Минимальные показатели прочности сдвигаются в область высоких температур и больших фракции, так как при данных параметрах возможно образование чрезмерно закристаллизованного оксида магния на поверхности зерен обжигаемой шихты. В совокупности с возможным образованием активного оксида кальция при разложении карбоната кальция и кальциевой части доломитов происходит образование макро- и микротрещин в поздние сроки твердения, что в свою очередь приводит к снижению прочности затвердевшего магнезиального камня.

С увеличением времени обжига до трех часов фактор температуры становится более значимым, с ее повышением прочность значительно снижается, так как снижается доля активной части вяжущего и увеличивается количество пережженного оксида магния.



$$R_{сж}^{28сут} = 73,9 - 9,83x + 8,68y - 4,8x^2 - 11,15y^2 + 7,4xy$$

Рисунок 4.3 – Зависимость прочности магнезиального камня от температуры обжига (в течение трех часов) и фракции, в возрасте 28 суток, МПа ($F_0 = 2,9 < F_{табл} = 4,3$)

Наименьшие показатели прочности имеют образцы вяжущего полученного обжигом фракции 0...10 мм при температуре 1000 °C. Повышение среднего размера фракции до определенного значения, способствует увеличению прочностных характеристик магнезиального вяжущего, так как процесс разложения магнийсодержащих минералов происходит равномерно как на поверхности, так и внутри зерен обжигаемой породы. Увеличение среднего размера фракции и повышение температуры обжига способствует снижению прочности вяжущего.

Таким образом, длительность обжига и размер фракций оказывают значительное влияние на прочность магнезиального вяжущего и его качество. Увеличение длительности обжига закономерно снижает активность вяжущих.

Исследование равномерности изменения объема вяжущего при твердении (трещиностойкости) также проводили с учетом влияния фактора фракционной неоднородности магнезиального сырья.

Построить зависимости трещиностойкости от варьируемых факторов (температура, время обжига и обжигаемая фракция) невозможно, так как получаемые математические модели не соответствуют фактическим значениям, что связано с отсутствием математической связи между минералогическим составом исходного сырья и размером фракции.

Анализируя данные, полученные в ходе экспериментов, можно сделать следующее заключение: получить несклонное к растрескиванию вяжущее, соответствующее техническим условиям, а также имеющее высокую прочность, полностью используя ресурсы исходной породы, возможно при обжиге сырья в диапазоне фракций и режимов обжига, указанных в таблице 4.3. Также для сравнения в таблице показаны свойства вяжущих, полученных при обжиге смеси фракций по различным режимам.

Таблица 4.3 – Свойства магнезиальных вяжущих из смеси фракций и рекомендуемые параметры обжига

Фракция	Режим обжига		Свойства		Соответствие ТУ 5744-001- 60779432- 2009
	Время, ч	Температура, °С	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа, не менее	Трещины, балл	
10..20	3	800	64,8	0	соответствует
10..20	1	900	73,9	0	
Смесь фракций	1	800	56,9	2	не соответствует
	1	900	49,8	1	
	1	1000	59,1	3	
	2	800	54,4	2	
	2	900	26,5	2	
	2	1000	45,6	2	
	3	800	47,4	-2	

Продолжение таблицы 4.3

Фракция	Режим обжига		Свойства		Соответствие ТУ 5744-001- 60779432- 2009
	Время, ч	Температура, °С	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа, не менее	Трещины, балл	
Смесь	3	900	78,8	2	не соответствует
фракций	3	1000	45	2	

Учитывая высокий разброс сырья по фракционному и минералогическому составу, добиться полного разложения карбонатов магния и его соединений без образования примеси оксида кальция по традиционной технологии обжига с использованием любых видов печей невозможно. Таким образом, большая часть (около 85 %) предоставленного магниального сырья остается невостребованной в производстве строительных вяжущих.

Вовлечение в производство некондиционной части породы возможно, при использовании добавок, интенсифицирующих процессы обжига сырья и позволяющих добиться разложения магнезита и магниевой составляющей доломита при более низких температурах.

4.2 Получение магниальных вяжущих методом комбинированного обжига шихты, модифицированной добавками-интенсификаторами в виде шламов низкой влажности

Несмотря на очевидные преимущества известного метода [95] совместной мокрой грануляции тонкомолотых магнийсодержащих пород с добавками-интенсификаторами, такие как усреднение минералогического и фракционного состава сырьевой смеси, а также равномерное распределение

добавки по всему объему сырья, данный способ имеет ряд недостатков, осложняющих организацию производственного процесса.

Доломитизированные горные породы имеют высокую прочность и плотность, что затрудняет процесс их помола, увеличивает расход энергии и износ помольного оборудования. Сам по себе процесс помола, как правило, сопровождается обильным пылеуносом и требует установки дополнительной системы аспирации.

В процессе обжига гранулы полностью теряют влагу, становятся хрупкими и при минимальных механических воздействиях рассыпаются в тонкомолотый порошок, увеличивая процент пылеуноса в отходящих газах.

Наиболее технологичный вариант представляет собой пропитку дробленых сырьевых горных пород водными растворами добавок-интенсификаторов с последующим их обжигом в виде шламов низкой влажности.

Однако, многие виды магнийсодержащих пород, в частности доломиты и доломитизированные магнезиты имеют низкое водопоглощение, что препятствует прониканию раствора внутрь зерна и равномерному распределению молекул добавки по всему объему шихты.

Предположительно, оптимальное распределение добавки может быть обеспечено, за счет увеличения суммарной площади поверхности частиц шихты за счет уменьшения их размеров, наличия неровностей и трещин.

Таким образом, альтернативным способом подготовки шихты может выступать пропитка отсевов дробления сырьевых горных пород водными растворами добавок-интенсификаторов.

С целью определения оптимальной фракции, обеспечивающей равномерную интенсификацию процесса обжига, был проведен двухфакторный эксперимент. Основными факторами выбраны: фракция шихты и количество добавки в диапазоне 0...4 %. В качестве откликов были приняты прочности при сжатии в первые, седьмые и 28 сутки и равномерность изменения объема (трещиностойкость). В качестве добавки-

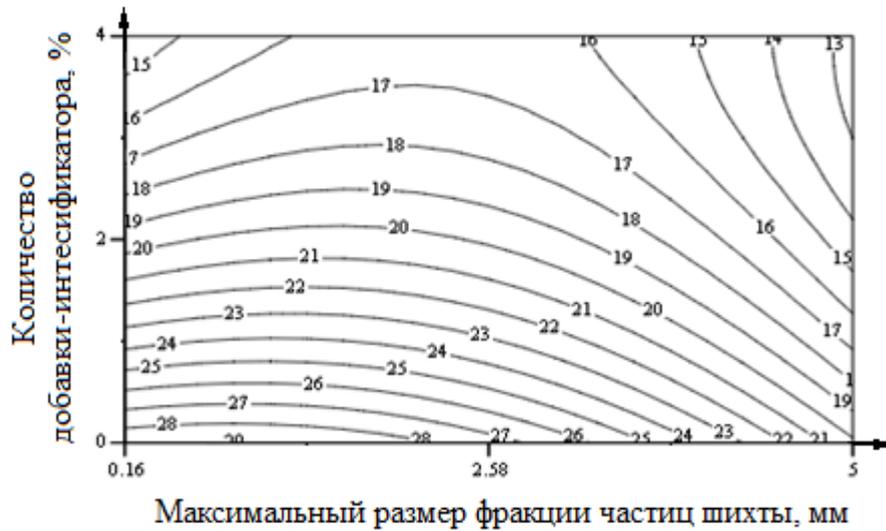
интенсификатора на основании литературных данных и по результатам предварительного исследования оценки эффективности был выбран хлорид натрия. Обжиг производили при температуре $(750 \pm 25) ^\circ\text{C}$.

В процессе эксперимента оценивали фракции 0,16...0; 0,63...0; 1...0, 1,25...0; 2,5...0 и 5...0 мм. Обожженный материал измельчали в лабораторной мельнице. Для продуктов помола остаток на сите №008 составлял не более 15 %. Полученное вяжущее затворяли водным раствором бишофита плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ до получения теста нормальной густоты из которого изготавливали серию образцов-балочек для определения прочности при сжатии и образцы-лепешки для определения равномерности изменения объема при твердении в соответствии с требованиями ТУ 5744-001-60779432-2009 [130].

Результаты эксперимента приведены в таблице 4.4. Графические зависимости приведены на рисунках 4.4 – 4.6.

Таблица 4.4 – Результаты эксперимента по выявлению оптимального фракционного состава шихты

Наибольшая крупность зерна, мм	Количество добавки, %	Предел прочности при сжатии, МПа			Склонность к растрескиванию
		1 сутки	3 сутки	28 сутки	
0,16	0	28,8	30,1	32,2	Трещины отсутствуют
0,16	2	19,5	40,8	53,3	Единичные сквозные трещины
0,16	4	14,3	49,0	54,7	Единичные сквозные трещины
0,315	4	14,6	48,5	55,7	Единичные сквозные трещины
0,63	4	15,2	47,6	57,6	Трещины отсутствуют
0,63	2	20,0	40,1	56,3	Трещины отсутствуют
0,63	0	29,0	30,1	35,5	Сеть трещин
0,315	0	28,9	30,1	33,3	Сеть трещин
0,315	2	19,7	40,2	54,3	Единичные сквозные трещины
1,25	0	28,9	30,1	38,8	Трещины отсутствуют
1,25	2	20,4	39,3	59,3	Трещины отсутствуют
1,25	4	16,0	45,8	60,3	Трещины отсутствуют
2,5	4	16,5	42,4	62,2	Трещины отсутствуют
5	4	12,7	36,5	52,0	Сеть трещин
5	2	14,3	35,4	52,9	Трещины отсутствуют
5	0	20,1	31,7	34,2	Сеть трещин
2,5	0	27,5	30,3	41,9	Трещины отсутствуют
2,5	2	19,9	37,7	61,9	Трещины отсутствуют

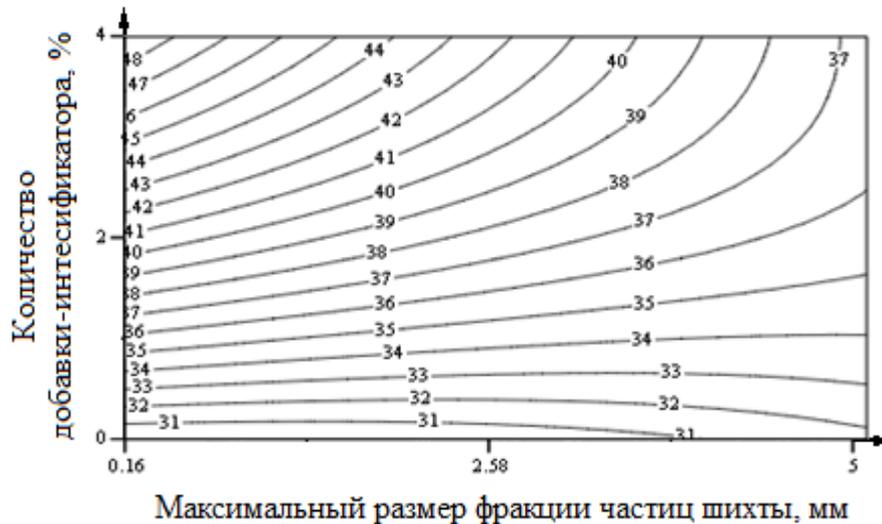


$$R_{\text{сж}}^{1\text{сут}} = 28,69 + 0,8x - 5,76y - 0,5x^2 + 0,52y^2 + 0,36xy$$

Рисунок 4.4 – Зависимость прочности магнезиального камня от фракции обжигаемой шихты и количества добавки-интенсификатора, в возрасте первых суток, МПа ($F_0 = 1,9 < F_{\text{табл}} = 4,3$)

Из данных рисунка 4.4 видно, что с повышением содержания интенсифицирующей добавки в сырье, начальная прочность образцов уменьшается. Максимальные прочности (30 МПа) в первые сутки достигаются образцами, изготовленными из вяжущего, полученного обжигом без добавок-интенсификаторов. Такая зависимость может быть объяснена высокой активностью слабообожженного вяжущего. В отсутствие добавок-интенсификаторов магнийсодержащие минералы шихты разлагаются медленно, следовательно, рост кристаллитов оксида магния также замедлен. Слабозакристаллизованное вяжущее быстро вступает в реакцию гидратации с молекулами затворителя и имеет максимальный прирост прочности в первые сутки твердения.

Введение в шихту добавки-интенсификатора ускоряет процессы разложения магнийсодержащих минералов и кристаллизации оксида магния. Полученное таким образом вяжущее обладает оптимальной степенью активности, обеспечивающей равномерное протекание процессов гидратации и набор 30 % прочности в первые сутки твердения.



$$R_{\text{сж}}^{3\text{сут}} = 30,11 - 0,13x + 6,15y + 0,09x^2 - 0,33y^2 - 0,72xy$$

Рисунок 4.5 – Зависимость прочности магнезиального камня от фракции обжигаемой шихты и количества добавки-интенсификатора, в возрасте 3 суток, МПа ($F_0 = 3,5 < F_{\text{табл}} = 4,3$)

Из зависимости, представленной на рисунке 4.5, видно, что прочность образцов вяжущего, полученного бездобавочным обжигом на третьи сутки твердения практически не увеличилась по сравнению с первыми. Повышение роста прочности образцов вяжущего наблюдается с увеличением количества добавки-интенсификатора в шихте.

Зависимости прочностных характеристик образцов, испытанных в первые и третьи сутки твердения также могут быть подтверждены известной теорией о равномерном наборе прочности вяжущим оптимальной степени активности (с размером кристаллитов оксида магния 38...45 нм) [1].

На основании зависимости, представленной на рисунке 4.6, можно сделать вывод о том, что область оптимальных значений количества добавки-интенсификатора лежит в пределах от 2 до 4 %, а область оптимальных верхних границ размеров фракций от 1 до 4 мм. Такое количество добавки способствует максимальному разложению магнийсодержащих соединений и последующей кристаллизации оксида магния до оптимальны размеров 38...45 нм.



$$R_{сж}^{28 \text{ сут}} = 30,89 + 8,22x + 15,48y - 1,51x^2 - 2,45y^2 - 0,25xy$$

Рисунок 4.6 – Зависимость прочности магниального камня от фракции обжигаемой шихты и количества добавки-интенсификатора, в возрасте 28 суток, МПа ($F_0 = 3,0 < F_{\text{табл}} = 4,3$)

Уменьшение количества добавки снижает содержание свободного оксида магния в вяжущем, что в свою очередь понижает прочность получаемого на его основе искусственного камня. Фракции от 1 до 4 мм обеспечивают равномерное распределение добавки по всему объему шихты. По зернам фракции большего размера добавка-интенсификатор распределяется менее эффективно, так как затруднено проникание раствора к центру обрабатываемых частиц. Фракции меньших размеров в присутствии избыточного количества молекул добавки-интенсификатора кристаллизуются интенсивнее и способствуют образованию пережога в порошке вяжущего.

4.3 Сравнение свойств разработанного магниального вяжущего

Согласно результатам исследования по выявлению оптимальных параметров обжига отвальных пород добычи магнезита, с применением добавки хлорида натрия, были выбраны следующие показатели: температура обжига – (750 ± 25) °С, количество добавки – 2...4 % от массы сырьевой горной породы, размер фракции обжигаемого сырья 0...4 и 1...4 мм [2, 149].

При выбранных параметрах был проведен обжиг пяти различных проб из отвалов вскрышных горных пород от добычи магнезита Саткинского месторождения. Минералогический состав проб представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Содержание магний- и кальцийсодержащих минералов в пробах вскрышных горных пород Саткинского месторождения

Номер пробы	Содержание, %			ППП, %
	MgCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	CaCO ₃	
1	4,1	85,2	2,3	47,83
2	9,8	78,1	11,3	46,29
3	5,4	75,3	15,9	47,74
4	15,5	69,9	6,7	49,16
5	7,2	74,8	12,2	47,81

Для изучения свойств разработанного магнезиального вяжущего использовали методы исследования, описанные в п. 2 и п. 4.2. Результаты исследования приведены в таблице 4.6.

Таким образом, из пород отходных отвалов добычи магнезита получены вяжущие, полностью отвечающие требованиям ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия» [131]. Данный стандарт был выбран в качестве эталонного регламента, так как был разработан специально под доломитовые вяжущие, являющиеся вяжущими с низким содержанием оксида магния.

Таблица 4.6 – Основные физико-механические характеристики разработанного вяжущего

Показатель	Норма по ТУ 5744-001- 60779432- 2009	Норма ТУ 7266-001- 72664728- 2014	Образцы									
			Фракция 1...4 мм					Фракция 0...4 мм				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Содержание оксида магния, %	Не менее 75	Не менее 20	21,40	22,14	20,17	21,36	24,85	22,13	21,84	20,71	21,11	23,89
Остаток на сите №008, %	не более 15		8 %	7 %	12 %	11 %	9 %	6 %	5 %	9 %	7 %	6 %
Начало схватывания	не ранее 40 минут		70 мин.	95 мин.	80 мин.	85 мин.	75 мин.	80 мин.	75 мин.	75 мин.	85 мин.	80 мин.
Конец схватывания	не позднее 6 часов		4,5 ч.	5 ч.	5 ч.	4,5 ч.	4,5 ч.	4,5 ч.	4,5 ч.	5 ч.	5 ч.	4,5 ч.
Равномерность изменения объема	Нет трещин		Трещины отсутствуют					Трещины отсутствуют				
Рсж, через сутки твердения, МПа	не менее 10		27,4	26,5	24,4	30,7	29,2	20,9	21,7	22,4	20,1	23,1

Продолжение таблицы 4.6

Показатель	Норма по ТУ 5744-001- 60779432- 2009	Норма ТУ 7266-001- 72664728- 2014	Образцы									
			Фракция 1...4 мм					Фракция 0...4 мм				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Рсж, через 28 суток твердения, МПа	не менее 40		92,7	94,0	91,8	89,9	96,8	65,1	67,2	64,1	60,8	68,7
Ризг, через 28 суток твердения, МПа	не менее 7		10,0	11,3	10,1	11,4	12,2	9,8	10,5	10,2	9,1	11,0

Эксплуатационные характеристики соответствуют также требованиям стандарта ТУ5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия» [130], регулирующего свойства вяжущих на основе высокомагнезиального сырья.

4.4 Технологическая схема производства вяжущего с низким содержанием активного оксида магния

Сырье извлекается непосредственно из отвалов магнийсодержащих горных пород оставшихся не востребованными после разработки карьеров по добыче высокомагнезиального сырья. Горная порода доставляется на предприятие автосамосвалами и отгружается на склад сырья, представляющий собой насыпь, огороженную с трех сторон стенами из фундаментных бетонных блоков.

Фронтальный погрузчик доставляет породу со склада сырья в первый приемочный бункер. Из приемочного бункера сырье по ленточному конвейеру поступает в дробилку, где измельчается до фракции размером не более 4 мм. Измельченное таким образом сырье может быть задействовано в производстве вяжущих второй категории (с прочностью при сжатии в марочном возрасте не менее 60 МПа). Для получения высокопрочных вяжущих первой категории дробленый материал необходимо дополнительно рассевать посредством грохота через сита с размерами ячеек 4 и 1 мм. Зерна материала крупнее 4 мм поступают обратно на стадию дробления. Материал фракции 4...1 мм поступает в приемочный бункер для сырья первой категории, фракция менее 1 мм поступает в приемочный бункер для сырья второй категории и также может быть использована для производства вяжущих совместно с неклассифицированным материалом.

Из приемочных бункеров дробленый материал первого или второго сортов поступает в шламбассейн, куда также поступает приготовленный отдельно раствор добавки-интенсификатора. Добавка-интенсификатор поставляется на предприятие авто или ж/д транспортом в биг-бэгах.

Выгрузка и дозирование добавки осуществляется посредством растаривателя, оборудованного дозирующим устройством. Добавка дозируется в смеситель подготовки раствора совместно с технической водой из центрального водопровода или скважины. Раствор добавки насосом перекачивается в шламбассейн. Готовая шихта выгружается шнековым транспортером в девяностометровую вращающуюся печь, оборудованную планетарным холодильником. Обоженный и охлажденный материал поступает в шаровую мельницу тонкого помола, где измельчается до размеров менее 0,08 мм. Разгрузочное отверстие мельницы оборудовано устройством для затаривания биг-бэгов. Биг-бэги автопогрузчиками доставляются на крытый склад готовой продукции. Технологическая схема описанной технологии приведена на рисунке 4.7.

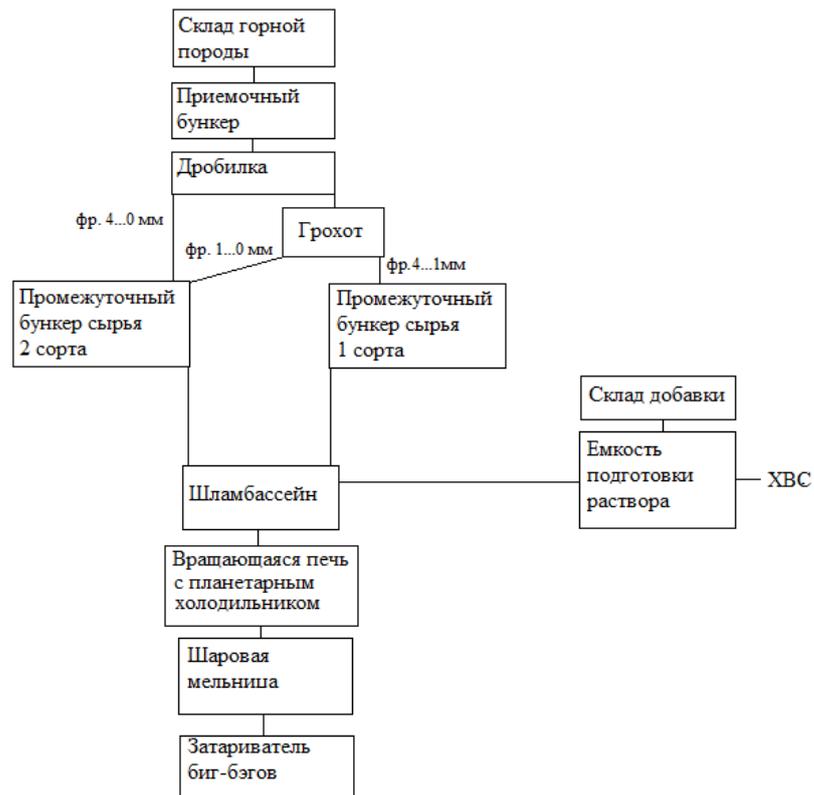


Рисунок 4.7 – Принципиальная технологическая схема производства вяжущего с низким содержанием оксида магния первой и второй категории

Качество помола контролируется лабораторией по остатку на сите №008 не более 15 %.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Классификация сырья с целью обжига наиболее пригодных фракций для используемых в работе горных пород является наименее эффективным приемом, так как большая часть сырья остается невостребованной и не может быть вовлечена в производство.

2. Способ интенсификации обжига, сырья усредненного фракционного и минералогического состава, является оптимальным для производства вяжущих строительного назначения с точки зрения максимальной выработки используемых ресурсов, так как позволяет использовать в качестве сырья все имеющиеся в отвалах фракции и извлекать из них максимальное количество активного оксида магния.

3. Введение добавки-интенсификатора в шихту рационально проводить путем формирования из измельченного сырьевого материала и водного раствора добавки шламов низков влажности. Такой способ позволяет избежать излишнего пыления и износа помольного оборудования при измельчении породы до фракции менее 0,5 мм, а также позволяет снизить энергетические, трудовые и финансовые затраты на устройство и работу гранулирующего оборудования.

4. Наивысшие прочностные показатели и равномерное изменение объема имеет вяжущее, получаемое обжигом шлама низкой влажности, состоящего из зерен фракции 1...4 мм и модифицированного 2...4 % раствором добавки хлорида натрия. Оптимальная температура обжига составляет $(750 \pm 25) ^\circ\text{C}$.

5. Вяжущее, получаемое в результате обжига, соответствующего указанным параметрам, по эксплуатационным характеристикам отвечает требованиям технических условий на вяжущие из доломитов и высокомагнезиальных горных пород. Проведенная апробация выявила возможность получения качественного магнезиального вяжущего из отвальных горных пород с различным содержанием магниевых минералов.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АКТИВНОГО ОКСИДА МАГНИЯ

На основе магнезиальных вяжущих с низким содержанием оксида магния, получаемых путем переработки магнийсодержащих отходов огнеупорной промышленности могут быть получены отделочные, теплоизоляционные и конструкционные строительные материалы. Однако, именно производство материалов конструкционного назначения главным образом определяет востребованность любых видов вяжущих на рынке строительных материалов. Конструкционные материалы на основе разработанного вяжущего могут быть представлены как тяжелыми, так и легкими ячеистыми бетонами.

5.1 Легкие ячеистые бетоны на основе магнезиальных вяжущих с низким содержанием активного оксида магния

Ячеистые бетоны можно получать различными способами: с применением пенообразователей и газообразователей.

В настоящей работе, процесс поризации бетонной смеси было решено проводить путем введения в хлормagneзиальное тесто стойкой строительной пены. Эффективность использования пены в технологии ячеистых бетонов обусловлена ее способностью к формированию структуры с преимущественно закрытой пористостью, способствующей снижению гигроскопичности и повышению теплоизоляционных свойств готовых изделий.

Для повышения энергоэффективности разрабатываемой технологии магнезиальных ячеистых бетонов было решено исключить автоклавную обработку ячеистобетонной смеси. Увеличение стойкости и быстрый набор прочности неавтоклавной магнезиально-бетонной смеси можно обеспечить

введением добавки, являющейся активатором образования оксигидрохлоридных фаз магнезиального камня.

В качестве активатора образования оксигидрохлоридных фаз приняли суспензию, содержащую гидратированные ионы магния, являющиеся первичной фазой взаимодействия оксида магния с водным раствором затворителя [22]. Для изготовления такой суспензии химически-чистый оксид магния разводили в воде в различных пропорциях.

Водную суспензия (молочко) оксида магния заданной концентрации вводили в техническую пену в процессе взбивания пенообразователя, что обеспечивало равномерное ее распределение по поверхности пор. Таким образом, в течение времени, необходимого для отдельного замешивания хлормагнезиального раствора, на поверхности воздушных ячеек происходило образование гидратированных ионов магния, равномерно распределенных по всему объему пеномассы. Модифицированная пена вводилась в хлормагнезиальный раствор и постепенно активизировала процессы формирования оксигидрохлоридов.

Эффективность пенобетона и создаваемой ячеистой структуры, а также возможность введения добавки-активатора во многом определяется видом пенообразователя и характеристиками пены, получаемой на его основе.

5.1.1 Исследование эффективности и возможности модифицирования различных пенообразователей в технологии магнезиального пенобетона

С целью выявления оптимального пенообразователя, способного обеспечить устойчивую ячеистую структуру пенобетона проводили предварительный эксперимент. Основными факторами выбора пенообразователя являлись показатели плотности, стабильности, формы и толщины стенок пен.

В качестве основных видов пенообразователей, присутствующих на рынке под различными торговыми марками были выделены:

- протеиновые пенообразователи, являющиеся продуктами выварки отходов боевого производства;
- синтетические пенообразователи, являющиеся водными растворами поверхностно-активных веществ;
- смола древесная омыленная (СДО), воздухововлекающая добавка, являющаяся отходом деревообрабатывающих производств.

В водный раствор пенообразователя вводили водные суспензии оксида магния различных концентраций. Для эксперимента были выбраны концентрации суспензии оксида магния 0, 10, 20, 30 и 40 %. Концентрация суспензии свыше 40 % приводит к образованию быстро твердеющего магниального теста.

Образцы пен получали путем взбивания смеси пенообразователя с водой и суспензией оксида магния в течение двух минут. Количество пенообразователя в рабочем растворе пены принималось согласно инструкции от производителя. Схема введения добавки-активатора в пену и подготовка поризованной хлормagneзиальной смеси приведена на рисунке 5.1.

Толщину стенок пен и форму ячеек исследовали под оптическим микроскопом в проходящем свете.

Характерные фотографии образцов пен приведены на рисунке 5.2.



Рисунок 5.1 – Схема подготовки поризованной хлормagneзиальной смеси

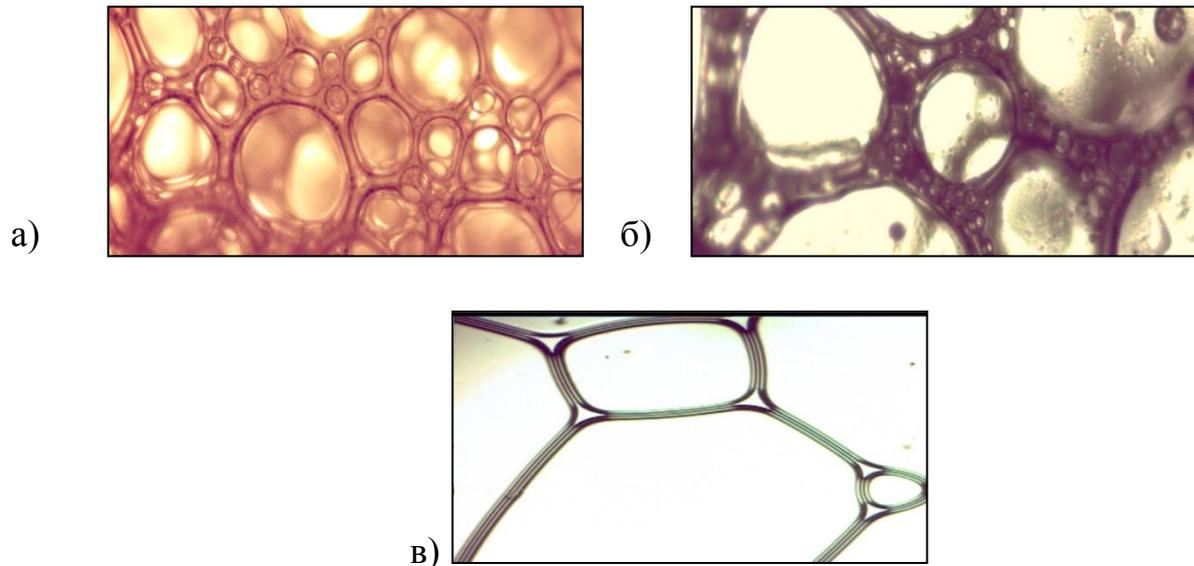


Рисунок 5.2 – Фотографии образцов пен в проходящем свете при 10× кратном увеличении: а) на протеиновом пенообразователе, б) на древесно-смольном пенообразователе, в) на синтетическом пенообразователе

Результаты эксперимента по изучению физико-химических свойств приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Свойства модифицированных пен, полученных на основе различных пенообразователей

Вид пенообразователя	Концентрация суспензии оксида магния, %	Плотность, кг/м ³	Осадка, мм	Толщина стенок, мкм
Протеиновый	0	76	2,2	16
	10	78	2	34,5
	20	80	2	40
	30	87	2	35
	40	90	1	34
СДО	0	65	2,3	33
	10	68	2,2	46
	20	75	2,2	33

Продолжение таблицы 5.1

Вид пенообразователя	Концентрация суспензии оксида магния, %	Плотность, кг/м ³	Осадка, мм	Толщина стенок, мкм
СДО	30	83	2	30
	40	85	1	28
Синтетический	0	12	105	12
	10	18	82	18
	20	21	63	24
	30	27	46	21
	40	32	28	19

Исследование формы ячеек и структуры пеномасс на различных пенообразователях позволяет сделать вывод о том, что пены, получаемые на основе протеинового и древесно-смоляного пенообразователей, имеют ячейки оптимальной формы – в виде обособленных сфер. Ячейки пены, образованной путем взбивания синтетического пенообразователя имеют полиэдрическую форму вследствие повышенной объемной доли газа в системе.

По результатам исследования можно сделать вывод, что добавка в виде водной суспензии оксида магния влияет на свойства пен, получаемых на любых видах пенообразователей. Повышение концентрации суспензии оксида магния увеличивает плотность и стойкость модифицируемой пены. Толщина стенок исследуемых пен увеличивается с повышением концентрации суспензии оксида магния до 20%-й концентрации. При более высоких концентрациях толщина стенок уменьшается, что очевидно связано с плохой растворимостью и неравномерностью распределения частиц оксида магния по поверхности ячеек пены.

В ходе эксперимента было выявлено, что синтетические пенообразователи имеют высокий показатель осадки. Из-за высокой

кратности пены они не способны к образованию воздушных ячеек, устойчивых во времени [55]. Вовлечение большого количества воздуха в пеномассу ведет к истончению водных стенок между пузырьками, что сказывается на сроках жизни пены и её способности удерживать на себе соединения, являющиеся активаторами образования оксигидрохлоридных фаз, а также частицы вяжущего.

Показатели пен на протеиновом и древесно-смольном пенообразователях с соответствующими концентрациями оксида магния в составе рабочего раствора практически совпадают.

Однако, наименьшую осадку в течение часа показала пена, полученная на протеиновом пенообразователе. Преимуществом использования данного вида пенообразователя также является технология получения пены, не требующая применения минерализующих стабилизаторов.

Таким образом, для дальнейших исследований и получения магниезиального пенобетона был выбран пенообразователь на протеиновой основе.

Для определения контрольных концентраций молочка оксида магния, вводимого для формирования гидратных фаз, активирующих образование оксигидрохлоридов, был также проведен предварительный эксперимент по получению магниезиальных пенобетонов с использованием протеинового пенообразователя.

Эксперимент проводили с использованием порошка вяжущего, с содержанием активного оксида магния 75 %, полученного обжигом магнезита. Порошок вяжущего затворяли водным раствором бишофита плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ до получения теста магниезиального вяжущего нормальной густоты. Пену, модифицированную молочком оксида магния рабочих концентраций (0...40 %), вводили в тесто вяжущего. По результатам эксперимента оценивали плотность полученного пенобетона и его прочность в 28 сутки твердения. Основные результаты эксперимента приведены на рисунке 5.3.

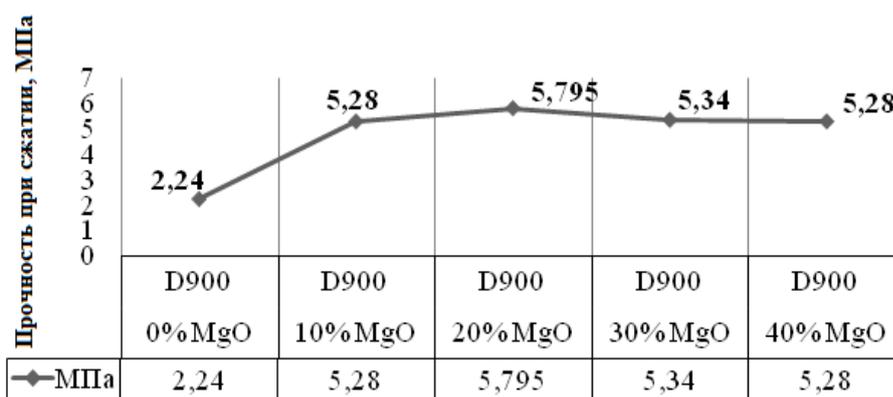


Рисунок 5.3 – Результаты испытаний образцов на сжатие в возрасте 28 суток на протеиновом пенообразователе, модифицированном водной суспензией MgO различной концентрации

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что введение добавки-активатора твердения в виде суспензии оксида магния различных концентраций оказывает влияние на прочность полученных образцов. Наибольшие результаты по прочности были получены при введении суспензии 20%-й концентрации. Использование суспензий с концентрациями выше указанной, способствует постепенному снижению прочности образцов.

Таким образом, можно сделать вывод, что получение максимальной прочности не связано исключительно с повышением содержания оксида магния в системе. Причина снижения прочности образцов, возможно, связана с повышенной густотой молочка оксида магния 30 и 40 % концентраций и его склонностью к образованию комков, что мешает равномерному распределению раствора по поверхности ячеек пены.

5.1.2 Исследование образования и распределения гидроксида магния по поверхности раздела фаз в модифицированной пеномассе

Для идентификации соединений, образующихся в процессе модификации пены суспензией оксида магния, а также для расчета их количества, был проведен дифференциально-термический анализ образцов сухого остатка, полученного в процессе сушки пен, модифицированных

суспензией оксида магния 15 и 30 % концентрации. Пены взбивали до фиксированной плотности 85 кг/м³. Максимальное отклонение плотности исследуемых образцов составляло не более 1 % от контрольной плотности. Образцы пен отбирали спустя 20 минут от начала совместного взбивания рабочего раствора пенообразователя с модифицирующим молочком оксида магния. Данный промежуток времени учитывает время, необходимое для замешивания хлормагнезиального теста в технологии разрабатываемого магнезиального пенобетона. Полученные в ходе эксперимента дериватограммы приведены на рисунках 5.4 – 5.6.

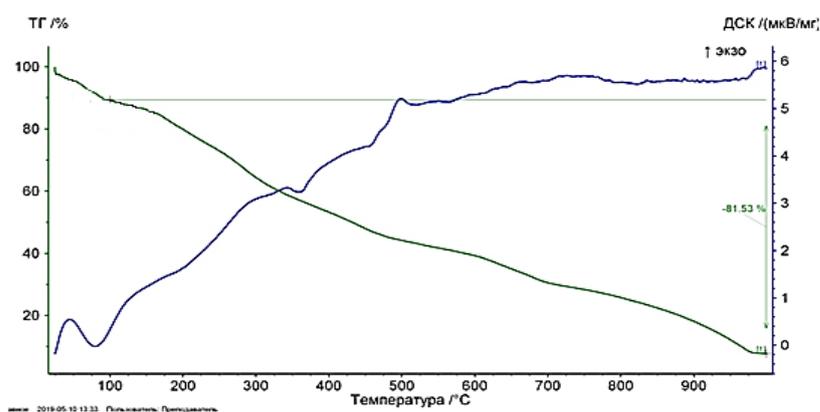


Рисунок 5.4 – Дериватограмма сухого остатка пеномассы на основе протеинового пенообразователя без раствора оксида магния

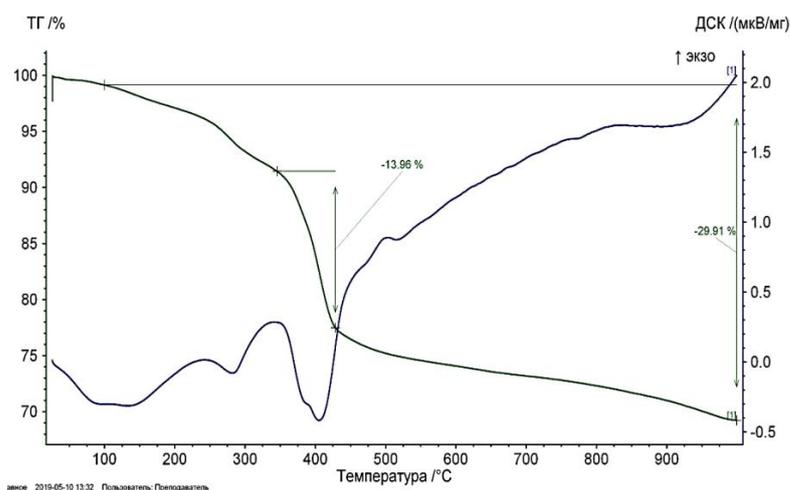


Рисунок 5.5 – Дериватограмма сухого остатка пеномассы на основе протеинового пенообразователя с 15%-м раствором оксида магния

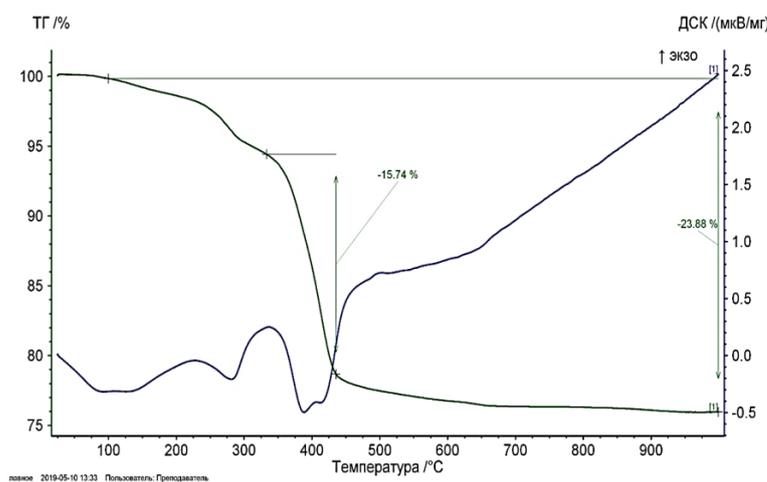


Рисунок 5.6 – Дериватограмма сухого остатка пеномассы на основе протеинового пенообразователя с 30%-м раствором оксида магния

На дериватограмме образца пены, взбитой без модифицирующего молочка, присутствуют эффекты, связанные с выгоранием органического вещества, составляющего рабочий раствор пенообразователя. Общая потеря массы пробы составляет 81,53 %. На дериватограммах пен с добавками модифицирующих водных суспензий оксида магния зафиксировано появление потерь при 350 – 425 °С, характеризующих наличие в исследуемых системах соединений гидроксида магния. Общие потери при прокаливании для пен модифицированных 15 и 30 %-ми суспензиями оксида магния составляют соответственно 29,91 и 23,88 %. Снижение потерь при прокаливании с повышением концентрации добавки-активатора объясняется замещением практически полностью выгорающей органики молекулами гидроксида магния, теряющими примерно треть от собственной массы при прокаливании. Фазовый состав сухого остатка в пробах приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Процентное содержание соединений в образцах исследуемых пен

Концентрация раствора добавки, %	Mg(OH) ₂ , %	Органические примеси, %	ППП, %
0	0	100	81,53

Продолжение таблицы 5.2

Концентрация раствора добавки, %	Mg(OH) ₂ , %	Органические примеси, %	ППП, %
15	44,98	55,02	29,91
30	50,72	49,28	23,88

Из данных, приведенных в таблице, видно, что наибольший прирост количественного содержания фазы гидроксида магния наблюдается при повышении концентрации раствора оксида магния с 0 до 15 %. При дальнейшем повышении концентрации модифицирующей суспензии, содержание гидроксида магния увеличивается незначительно, что доказывает затрудненное протекание гидратации оксида магния в высококонцентрированных растворах.

В таблице 5.3 приведено количество сухого вещества, включающего органический остаток пенообразователя и минеральный остаток модификатора в процентах от массы модифицированной пены.

Таблица 5.3 – Процентное содержание сухого вещества в образцах исследуемых пен

Концентрация суспензии MgO, %	Содержание сухого остатка, %
0	3
15	8
30	13

Таким образом, можно сделать вывод, что к моменту введения пеномассы, модифицированной раствором добавки-активатора, в хлормagneзиальное тесто, на поверхности ячеек образуется слой гидратированных ионов магния, который готов к взаимодействию с содержащимися в растворе ионами хлора.

Количественное содержание ионов хлора в хлормagneзиальном тесте влияет на степень кислотности его среды и определяет ее способность к

поризации различными видами пенообразователей. Чем выше содержание ионов хлора в магниальном тесте, тем выше прочностные характеристики получаемого на его основе искусственного камня и тем ниже его способность к взаимодействию с щелочными пенообразователями.

5.1.3 Исследование возможности введения легких заполнителей для получения пенобетонов на основе магниальных вяжущих с низким содержанием оксида магния (ВНСМ)

Исследование, описанное в п. 5.1.1, и многие другие известные работы [72, 120, 115, 75], посвященные получению магниальных ячеистых бетонов, проводили с использованием магниальных вяжущих с высоким содержанием активного оксида магния.

Повышенное содержание оксида магния в системе $MgO - MgCl$ способствует образованию среды со значениями pH слабощелочных сред (pH = 8 – 10). Использование магниальных вяжущих с низким содержанием оксида магния и стандартной плотности затворителя ($1,2 \text{ г/см}^3$) приводит к формированию теста вяжущего со слабокислой средой (pH = 5 – 6) [56, 135].

Большинство видов синтетических пенообразователей и все виды протеиновых имеют щелочную среду, и хорошо работают в аналогичной по щелочности среде, например, в портландцементном тесте. При взаимодействии с тестом ВНСМ, пена, полученная на основе щелочных пенообразователей, ломается до тех пор, пока среда системы не становится относительно нейтральной. Таким образом, в поризованной смеси образуется переизбыток молекул воды, что впоследствии способствует снижению прочности затвердевшего пенобетона.

Использование кислотных пенообразователей, возможно, является одним из решений указанной проблемы, однако, все они относятся к синтетическим поверхностно-активным веществам, и, как было указано ранее, имеют низкую стабильность.

Другим доступным способом предотвратить чрезмерный расход пены любой природы является понижение плотности поризуемого раствора путем введения в него различных легких заполнителей.

Для выявления наиболее эффективного заполнителя, понижающего плотность магнезиального теста и повышающего его способность к поризации, был проведен предварительный эксперимент.

В качестве заполнителей были выбраны вспученный перлит фракции 0,16...1,25 мм и вспученный вермикулит фракции 0,16...1,25 мм. Количество заполнителя для всех составов было выбрано одинаковым – 20 % от массы вяжущего.

Эксперимент проводили с использованием порошка вяжущего, полученного по методике, описанной в п.4.3. Содержание активного оксида магния составляло 20,3 %. Порошок вяжущего всухую перемешивали с легкими заполнителями и затворяли водным раствором бишофита плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ в количестве, отвечающем водовяжущему отношению, необходимому для получения теста магнезиального вяжущего нормальной густоты. В затворенную смесь вводили пену плотностью 80 кг/м^3 , полученную на основе протеинового пенообразователя без модифицирующих добавок.

Составы магнезиального пенобетона с различными легкими заполнителями оценивали по количеству введенной в систему пены для получения фиксированной плотности ячеистобетонной смеси. Количество вводимой в систему пены вычисляли в процентах от объема плотного магнезиального теста. Также оценивали прочность при сжатии затвердевшего пенобетона через 28 суток твердения и динамику изменения плотности образцов в течение данного промежутка времени.

Результаты эксперимента приведены в таблице 5.4. Показатели количества пены, вводимой в образцы без заполнителя, являются предельно-возможными. Введение большего количества пены в данную систему

приводит к излишнему разжижению теста и способствует повышению плотности ячеистобетонной смеси.

Таблица 5.4 – Результаты эксперимента по подбору заполнителя

Вид заполнителя	Насыпная плотность заполнителя, г/см ³	Количество пены, %	Плотность ячеистобетонной смеси, г/см ³	Плотность образцов, кг/м ³	R _{сж} в возрасте 28 суток, МПа
Без заполнителя	–	150	1,15	1000	2,3
Перлит	0,123	50	0,98	851	2,5
Вермикулит	0,142	75	1,00	892	2,3

Динамика изменения плотности образцов в течение 28 суток твердения приведена в виде графика на рисунке 5.7.

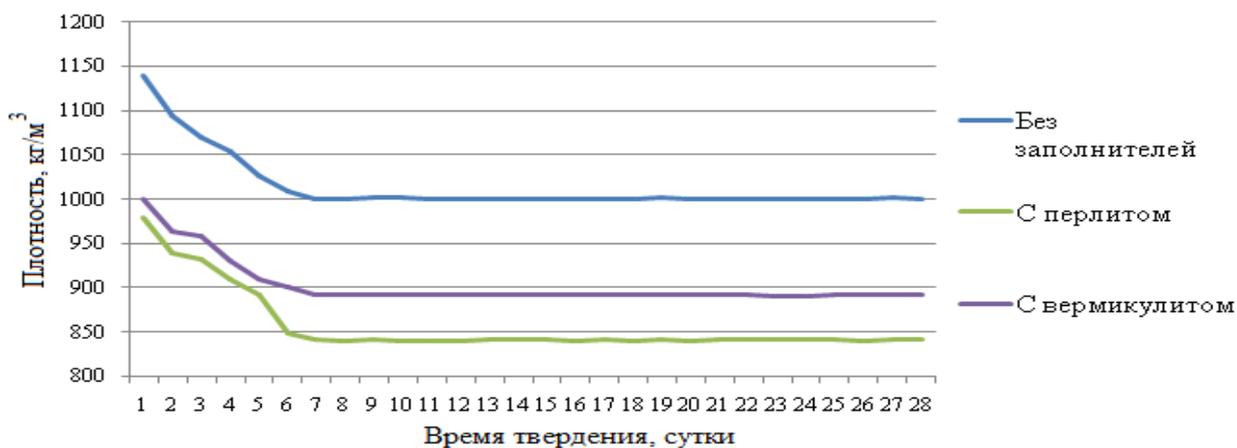


Рисунок 5.7 – Динамика изменения плотности образцов магнезиального пенобетона с различными видами заполнителей в течение 28 суток твердения

На графике видно, что масса образцов стабилизируется на седьмые сутки твердения, дальнейшие незначительные ее изменения, очевидно,

связаны с колебаниями влажности окружающей среды. Потеря массы обусловлена удалением остатков воды затворения из затвердевшей хлормagneзиальной системы.

На основании полученных результатов, можно сделать вывод, что получение пенобетонной смеси на основе магнезиальных вяжущих с низким содержанием активного оксида магния возможно при условии введения в тесто вяжущего легких заполнителей, снижающих его плотность. Наиболее эффективным заполнителем, из предложенных, является вспученный перлит фракции 0,16...1,25 мм, имеющий самую низкую насыпную плотность.

5.1.4 Разработка составов магнезиально-перлитового пенобетона на основе вяжущих с низким содержанием активного оксида магния

На основании предыдущих 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 (молочка) оксида магния в первую очередь ограничена его растворимостью и не может превышать 30 %.

На эффективность вводимой добавки может повлиять плотность раствора затворителя, так как недостаток ионов хлора в системе будет способствовать увеличению количества гидроксида магния в затвердевшем магнезиальном камне и понижению его прочностных характеристик [91]. Переизбыток ионов хлора может способствовать образованию высолов на поверхности готовых изделий [135]. Таким образом, подбор оптимальных составов ячеисто-бетонных смесей для получения магнезиального пенобетона был осуществлен посредством реализации двухфакторного эксперимента. Варьируемыми факторами были выбраны: концентрация молочка оксида магния, являющегося активатором образования

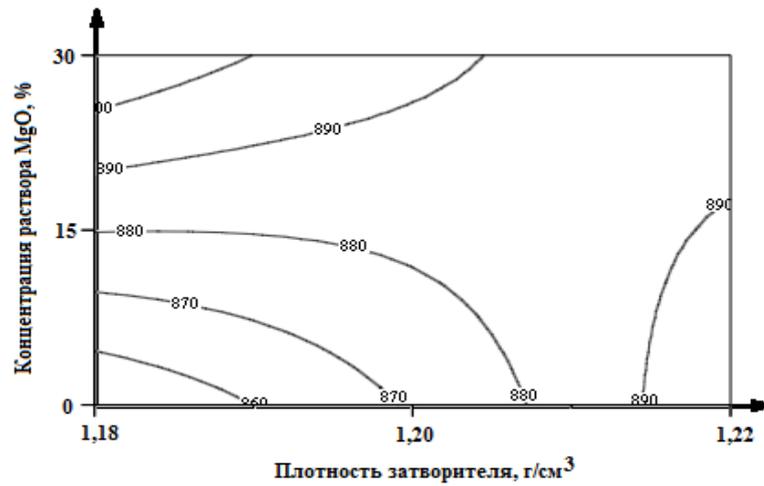
оксигидрохлоридных фаз, в процентах (0; 15; 30) и плотность водного раствора бишофита, являющегося затворителем, в г/см³ (1,18; 1,20; 1,22).

Порошок вяжущего, всухую перемешенного со вспученным перлитом, затворяли водным раствором бишофита до получения теста магнезиального вяжущего нормальной густоты. Пену, модифицированную молочком оксида магния, указанных концентраций, вводили в тесто вяжущего. Плотность используемых пен и получаемых на их основе пенобетонных смесей контролировали с допустимой погрешностью 5 %. Количество вводимой в тесто вяжущего пены принимали фиксированным – 50 % от объема плотного магнезиального теста. По результатам эксперимента оценивали плотность и сорбционную влажность образцов в 28 суток твердения, а также их прочность на сжатие в третьи и 28 суток твердения. В первые сутки твердения образцы имеют максимальную степень влажности и не рекомендуются к испытаниям на сжатие.

План-матрица эксперимента и основные результаты приведены в таблице 5.5. Зависимости характеристик магнезиального пенобетона от количества добавки-активатора и плотности бишофита в графической форме приведены на рисунках 5.8 – 5.12.

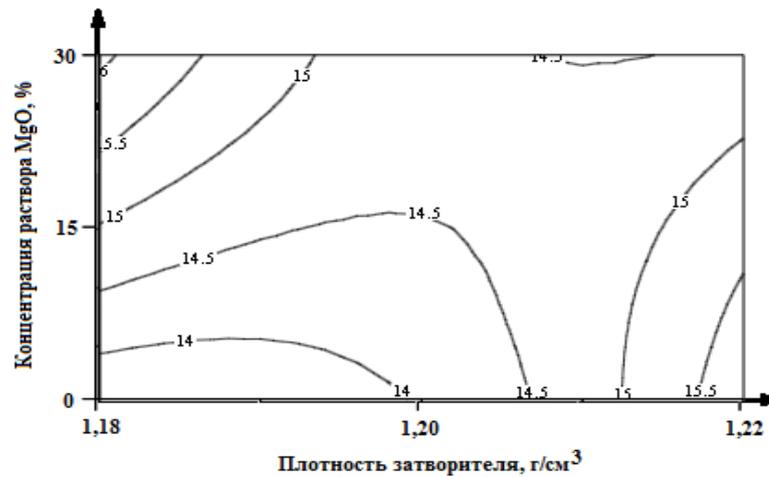
Таблица 5.5 – Результаты эксперимента по выявлению оптимальной концентрации добавки-активатора

Плотность затворителя, г/см ³		Концентрация добавки, %		Плотность пены, кг/м ³	Количество MgO в вяжущем с учетом введения мод. пены, %	Плотность смеси, г/см ³	Сорбционная влажность, % при влажности воздуха		Плотность пенобетона через 28 суток, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	
код	знач.	код	знач.				75 %	97 %		трое суток	28 суток
-1	1,18	-1	0	81	20,1	0,897	13,8	20,5	851	1,2	1,8
0	1,20	-1	0	81	20,1	0,914	14,0	20,8	872	1,5	2,5
+1	1,22	-1	0	82	20,1	0,903	15,7	22,1	897	2,1	3,2
-1	1,18	0	15	83	25,2	0,923	14,9	21,3	883	2,6	2,7
0	1,20	0	15	83	25,2	0,960	14,0	20,9	874	2,9	3,1
+1	1,22	0	15	82	25,2	0,933	15,9	21,7	897	3,1	4,4
-1	1,18	+1	30	86	31,4	0,960	16,0	23,1	906	2,4	2,4
0	1,20	+1	30	86	31,4	0,960	15,2	22,7	900	2,4	2,5
+1	1,22	+1	30	85	31,4	0,906	14,2	21,6	879	2,9	3,2



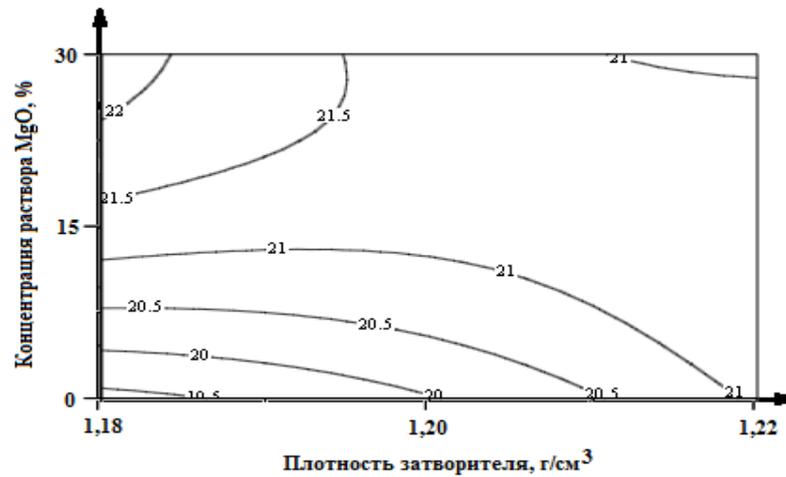
$$P_{cp} = 882,33 + 5,5x + 10,83y + 3,5x^2 - 0,5y^2 - 18,25xy$$

Рисунок 5.8 – Зависимость плотности магниального ячеистого бетона от плотности затворителя и концентрации добавки-активатора структурообразования (в возрасте 28 суток) ($F_0 = 1,5 < F_{табл} = 3,9$)



$$W_c^{75\%} = 14,48 + 0,18x + 0,32y + 0,68x^2 - 0,12y^2 - 0,93xy$$

Рисунок 5.9 – Зависимость сорбционной влажности магниального ячеистого бетона от плотности затворителя и концентрации добавки-активатора структурообразования при относительной влажности воздуха 75,5 % ($F_0 = 1,8 < F_{табл} = 3,9$)



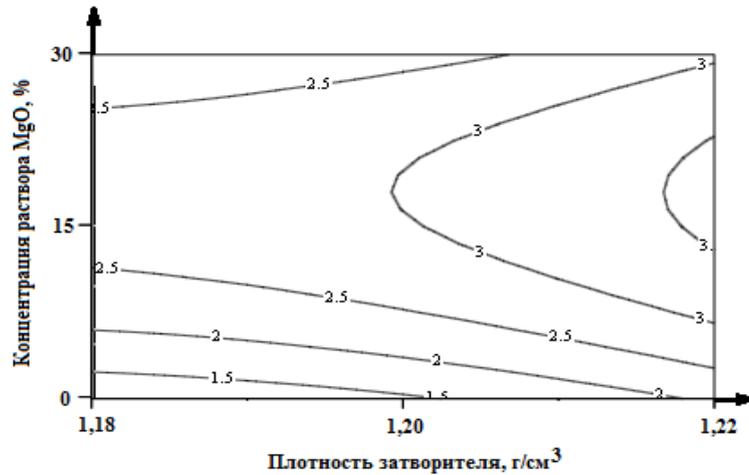
$$W_c^{97\%} = 21,13 + 0,08x + 0,67y + 0,25x^2 - 0,5y^2 - 0,78xy$$

Рисунок 5.10 – Зависимость сорбционной влажности магниального ячеистого бетона от плотности затворителя и концентрации добавки-активатора структурообразования при относительной влажности воздуха 97 % ($F_0 = 2,1 < F_{\text{табл}} = 3,9$)

На основании изолиний, представленных на рисунке 5.8, можно сделать вывод, что полученные в ходе исследования образцы имеют единый порядок плотностей и относятся к марке D900. Плотность образцов незначительно возрастает с ростом плотности затворителя и с повышением концентрации раствора оксида магния.

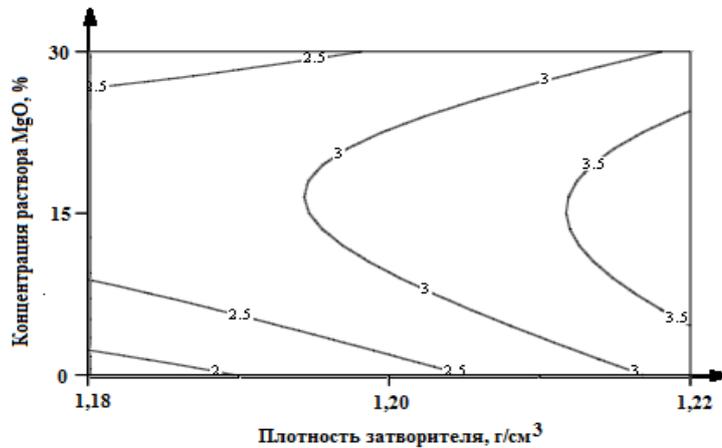
Сорбционная влажность исследуемых пенобетонов для большинства составов приближается к критическим значениям. Наибольшие значения данного показателя наблюдаются у образцов с повышенным содержанием добавки-активатора при минимальной плотности затворителя, что объясняется присутствием свободного гидроксида магния в системе. Так же небольшое повышение данного показателя наблюдается при относительной влажности воздуха 75 % у образцов с концентрацией добавки-активатора от 0 до 15 % при использовании наибольшей плотности затворителя. Данные составы вследствие пониженного отношения $MgO/MgCl$ отличаются наличием свободных ионов хлора, обладающих высокой гигроскопичностью. Также можно отметить, что повышение сорбционной влажности прямо пропорционально росту плотности ячеистых бетонов, что объясняется

повышением доли гигроскопичного композита в затвердевшей поризованной системе.



$$R_{сж}^{3 \text{ сут}} = 2,97 + 0,45x + 0,45y + 0,16x^2 - 1,08y^2 - 0,03xy$$

Рисунок 5.11 – Зависимость прочности магниального ячеистого бетона от плотности затворителя и концентрации добавки-активатора структурообразования (в возрасте 3 суток) ($F_0 = 0,9 < F_{\text{табл}} = 3,9$)



$$R_{сж}^{28 \text{ сут}} = 3,13 + 0,54x + 0,11y + 0,13x^2 - 0,71y^2 - 0,15xy$$

Рисунок 5.12 – Зависимость прочности магниального ячеистого бетона от плотности затворителя и концентрации добавки-активатора структурообразования (в возрасте 28 суток) ($F_0 = 0,8 < F_{\text{табл}} = 3,9$)

По данным зависимостям можно сделать вывод, что введение суспензии оксида магния концентрации 10...20 % позволяет увеличить прочность магниального ячеистого бетона. Увеличение плотности затворителя способствует повышению прочности образцов. Однако,

повышение плотности затворителя более $1,22 \text{ г/см}^3$ приводит к образованию высолов, что делает дальнейшее повышение концентрации хлорида магния невозможным.

Согласно проведенным исследованиям, оптимальный набор факторов, обеспечивающий получение наиболее эффективного магниального пенобетона – введение в тесто вяжущего добавки 15 % водной суспензии оксида магния и использование водного раствора бишофита плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ в качестве затворителя.

Зависимости прочностей магниального ячеистого бетона от плотности затворителя и концентрации добавки, активирующей процессы структурообразования магниального камня, в третьи и 28 сутки имеют похожую тенденцию, что может быть объяснено одинаковым набором образующихся в процессе гидратации фаз на всех этапах твердения всех исследуемых составов. Однако, с учетом высокого разброса отношений MgO/MgCl , влияющего на процесс фазообразования магниального камня, гидратные фазы исследуемых систем должны формироваться в различном порядке.

Вероятно, основные гидратационные процессы и формирование конечной структуры магниального камня происходят в первые сутки твердения, а дальнейший набор его прочности обусловлен потерей избыточной влаги из образцов.

Подтвердить выдвинутую теорию возможно путем исследования фазового состава образцов на различных этапах твердения.

5.1.5 Исследование структурообразования магниального неавтоклавного пенобетона, модифицированного добавками-активаторами, в первые сутки твердения

Для определения фазового состава разработанных ячеистых бетонов исследовали образцы в первые сутки воздушного твердения. Идентификацию

фаз, образующих структуру поризованного магниального камня, проводили с использованием метода рентгенографического анализа. Количественное содержание установленных фаз оценивали по результатам дифференциально-термического анализа. Дериватограммы и рентгенограммы исследуемых образцов приведены в приложении А.

По результатам рентгенографического анализа установили наличие фаз гидроксида магния $Mg(OH)_2$ ($d|n = 4,77, 1,79, 2,365 \text{ \AA}$), пентаоксигидрохлорида магния ($d|n = 7,7, 4,17, 2,39 \text{ \AA}$), триоксигидрохлорида магния ($d|n = 8,3, 3,88, 2,46 \text{ \AA}$), являющихся типичными структурообразующими фазами хлормagneзиального камня. Также на всех рентгенограммах присутствует наиболее интенсивный пик, отвечающий наличию в составе проб карбоната кальция $CaCO_3$ ($d|n = 3,029, 1,044, 1,869, 1,912 \text{ \AA}$).

Расчет количественного содержания фаз магниального камня производили по стехиометрическим уравнениям. Результаты исследования и матрица эксперимента приведены в таблице 5.6.

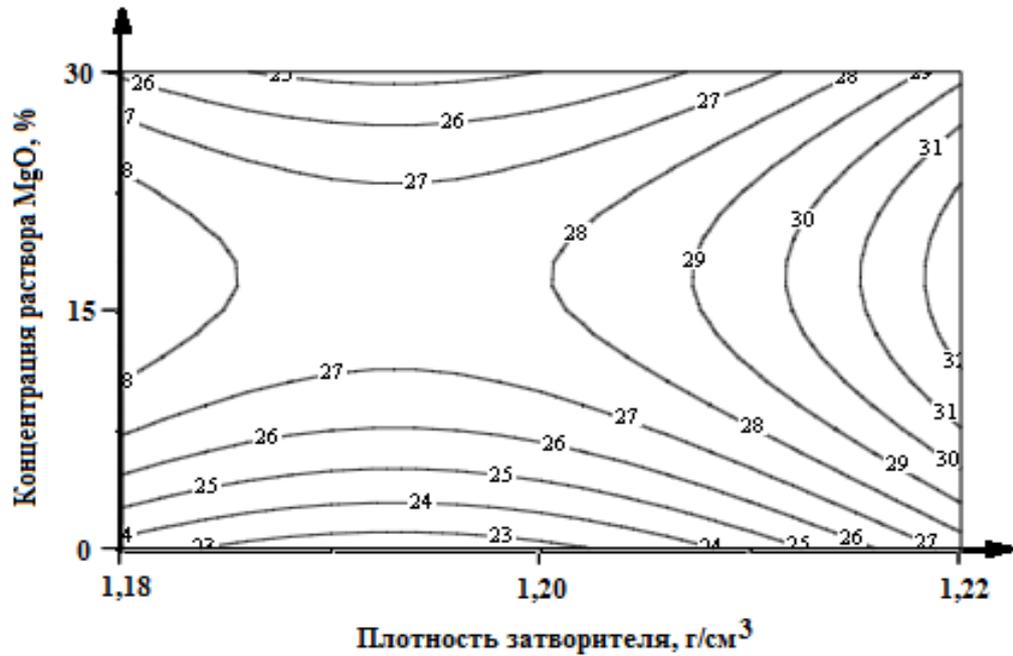
Таблица 5.6 – Результаты исследования

Код	Плотность затворителя, г/см ³	Код	Концентрация раствора добавки-активатора, %	Содержание гидроксида магния, %	Содержание ЗОГХ магния, %	Содержание 5ОГХ магния, %
-1	1,18	-1	0	7,3	8,4	22,7
0	1,20	-1	0	16,2	12,5	23,8

Продолжение таблицы 5.6.

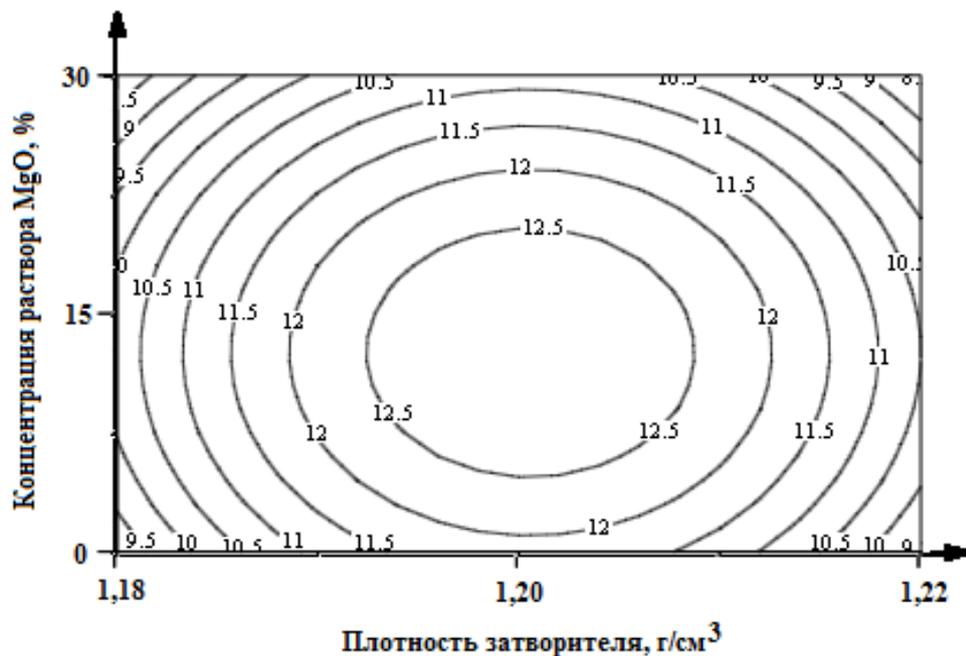
Код	Плотность затворителя, г/см ³	Код	Концентрация раствора добавки-активатора, %	Содержание гидроксида магния, %	Содержание ЗОГХ магния, %	Содержание 5ОГХ магния, %
+1	1,22	-1	0	13	9,4	27,2
-1	1,18	0	15	11,3	10,5	29,3
0	1,20	0	15	17,2	13,6	28,0
+1	1,22	0	15	11,3	9,4	31,8
-1	1,18	+1	30	16,2	8,4	26,1
0	1,20	+1	30	9,7	9,4	23,8
+1	1,22	+1	30	9,7	9,4	30,6

Результаты эксперимента в виде графических зависимостей приведены на рисунках 5.13 – 5.15.



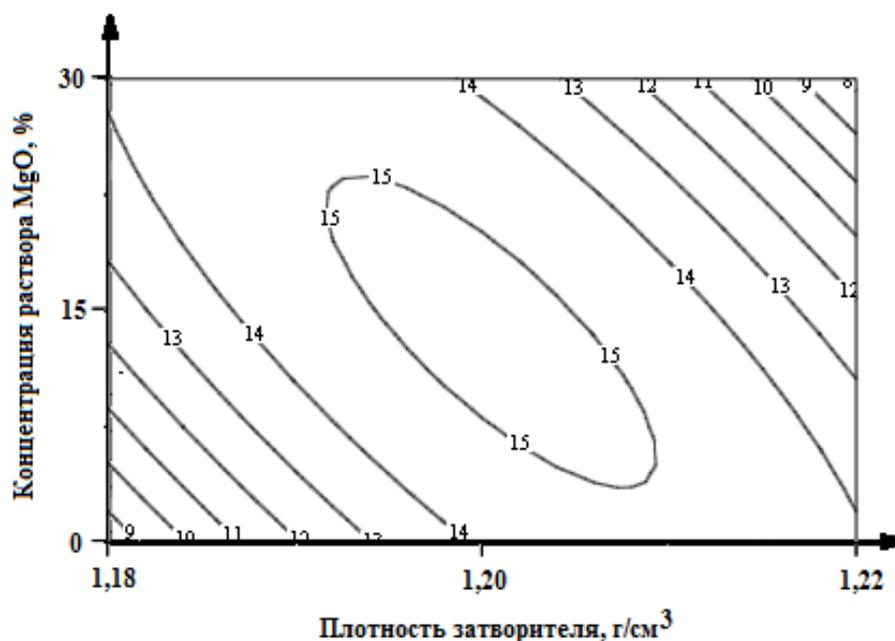
$$5\text{ОГХ}^{1\text{сут}} = 27,87 + 1,92x + 1,13y + 2,75x^2 - 4,00y^2 - 0,00xy$$

Рисунок 5.13 – Зависимость количественного содержания пентаоксигидрохлорида магния от плотности затворителя и концентрации раствора добавки-активатора (в возрасте 1 суток) ($F_0 = 2,6 < F_{\text{табл}} = 4,3$)



$$\text{Mg}(\text{OH})_2^{1\text{сут}} = 15,2 - 0,13x - 0,15y - 2,90x^2 - 1,25y^2 - 3,05xy$$

Рисунок 5.14 – Зависимость количественного содержания гидроксида магния от плотности затворителя и концентрации раствора добавки-активатора (в возрасте 1 суток) ($F_0 = 3,1 < F_{\text{табл}} = 4,3$)



$$\text{ЗОГХ}^{1\text{сут}} = 12,89 + 0,15x - 0,52y - 2,58x^2 - 0,00y^2 - 1,58xy$$

Рисунок 5.15 – Зависимость количественного содержания триоксигидрохлорида магния от плотности затворителя и концентрации раствора добавки-активатора (в возрасте 1 суток) ($F_0 = 3,9 < F_{\text{табл}} = 4,3$)

По полученным зависимостям можно сделать вывод о том, что повышение количественного содержания фазы пентаоксигидрохлорида магния имеет идентичную тенденцию с повышением прочностных характеристик исследуемых образцов. Следовательно, данное соединение является основным структурообразующим компонентом поризованного магниального камня, обеспечивающим его прочность. Результаты данного исследования хорошо согласуются с известными литературными данными, подтверждающими прямо пропорциональную зависимость прочностных характеристик магниальных композитов от количественного содержания в них фазы пентаоксигидрохлорида магния [18].

Так как прочность большинства образцов остается практически неизменной в процессе твердения, можно предположить, что образование стабильной фазы пентаоксигидрохлорида, обеспечивающей прочностные характеристики материала происходит уже на начальных этапах твердения.

5.1.6 Исследование изменения фазового состава магниезального неавтоклавного пенобетона, модифицированного добавками-активаторами, в процессе твердения

Для подтверждения выдвинутой теории был проведен анализ фазового состава пенобетонов в седьмые и 28 сутки твердения. Исследования проводили с помощью методов, описанных ранее в п. 5.1.5. В качестве контрольных образцов были выбраны составы магниезальных пенобетонов, полученных на затворителе плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ с 0, 15 и 30 % концентрацией суспензии добавки-активатора, а также магниезальные пенобетоны, полученные с использованием 15 % концентрацией суспензии добавки-активатора при плотности затворителя $1,18$ и $1,22 \text{ г/см}^3$. Схема выбора контрольных составов из общей матрицы эксперимента приведена на рисунке 5.16.

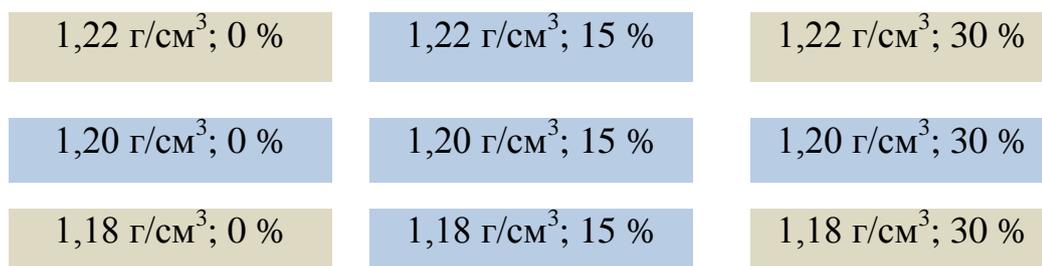


Рисунок 5.16 – Схема выбора контрольных образцов для определения фазового состава поризованного магниезального камня в различные сутки твердения

Дериватограммы исследуемых образцов приведены в приложении Б.

На рентгенограммах, исследуемых образцов, были обнаружены пики, соответствующие наличию фаз гидроксида, три- и пентаоксигидрохлорида магния, а также карбоната кальция.

Фазовый состав магниезального камня в исследуемых составах приведен в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Количественное содержание типичных фаз магнезиального камня в образцах исследуемых неавтоклавных магнезиальных пенобетонов

Плотность затворителя, г/см ³	Концентрация суспензии добавки-активатора, %	Содержание гидроксида магния, %		Содержание 5ОХ магния, %		Содержание 3ОХ магния, %	
		7 сут	28 сут	7 сут	28 сут	7 сут	28 сут
1,22	15	15,4	16,2	31,9	32,1	12,7	11,5
1,2	0	14,1	14,8	26,7	27,8	11,2	11,5
1,2	15	16,7	18,0	28,1	28,7	9,9	8,5
1,2	30	13,2	14,5	23,9	24,1	12,3	11,5
1,18	15	11,1	11,3	28,7	29,4	10,4	10,1

Результаты эксперимента в графическом виде приведены на гистограммах с группировкой на рисунках 5.17 – 5.21.

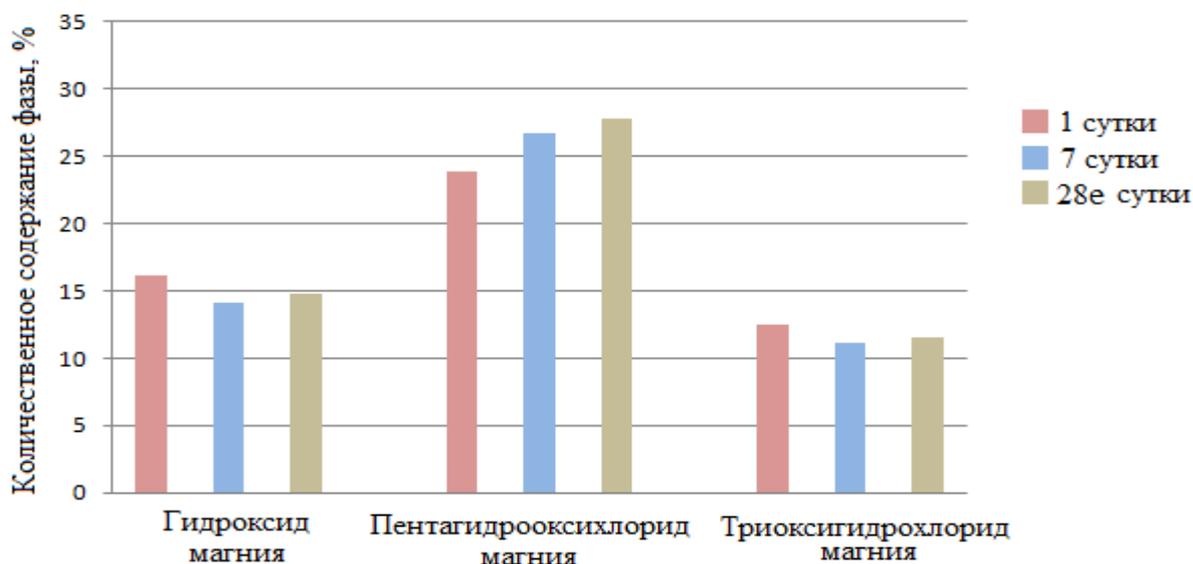


Рисунок 5.17 – Изменение количественного содержания структурообразующих фаз в неавтоклавном магнезиальном пенобетоне, полученном на затворителе плотностью 1,2 г/см³ без использования добавки-активатора

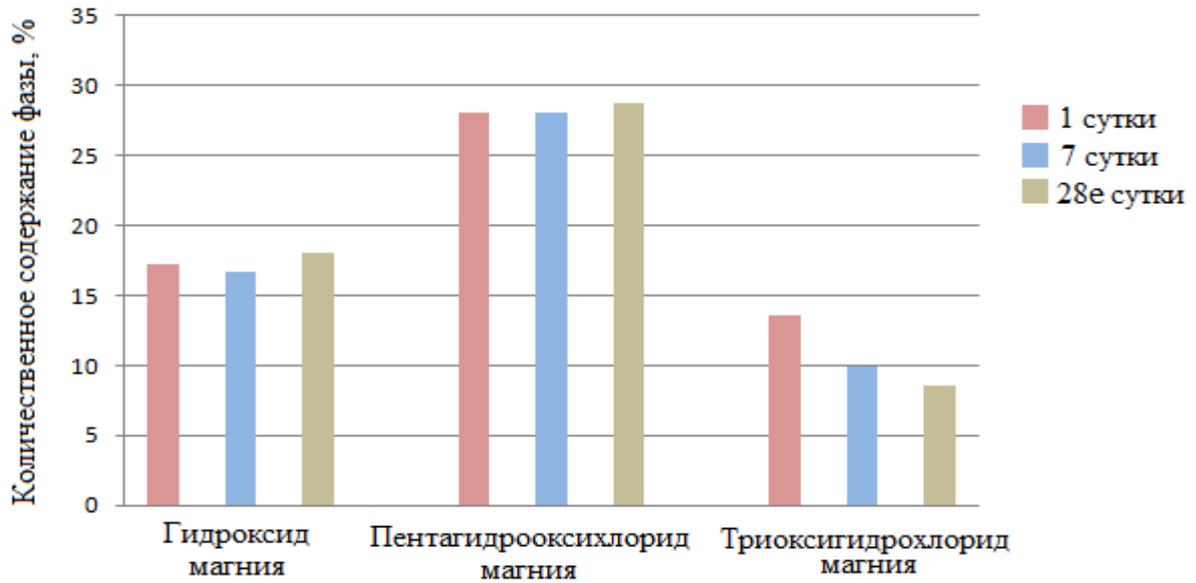


Рисунок 5.18 – Изменение количественного содержания структурообразующих фаз в неавтоклавном магниевом пенобетоне, полученном на затворителе плотностью 1,2 г/см³ с использованием 15%-го раствора добавки-активатора

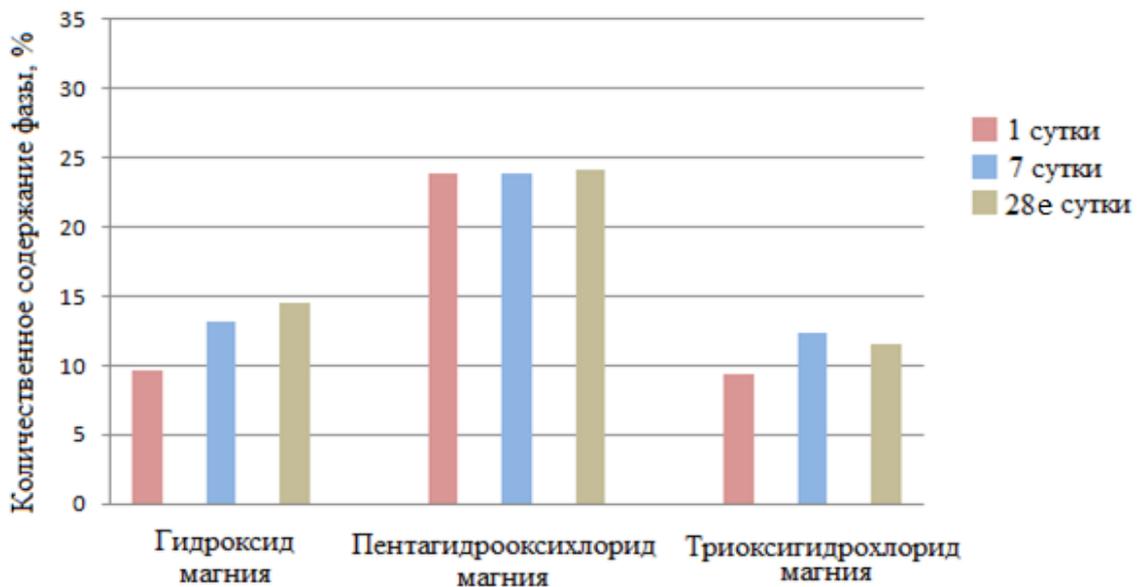


Рисунок 5.19 – Изменение количественного содержания структурообразующих фаз в неавтоклавном магниевом пенобетоне, полученном на затворителе плотностью 1,2 г/см³ с использованием 30%-го раствора добавки-активатора

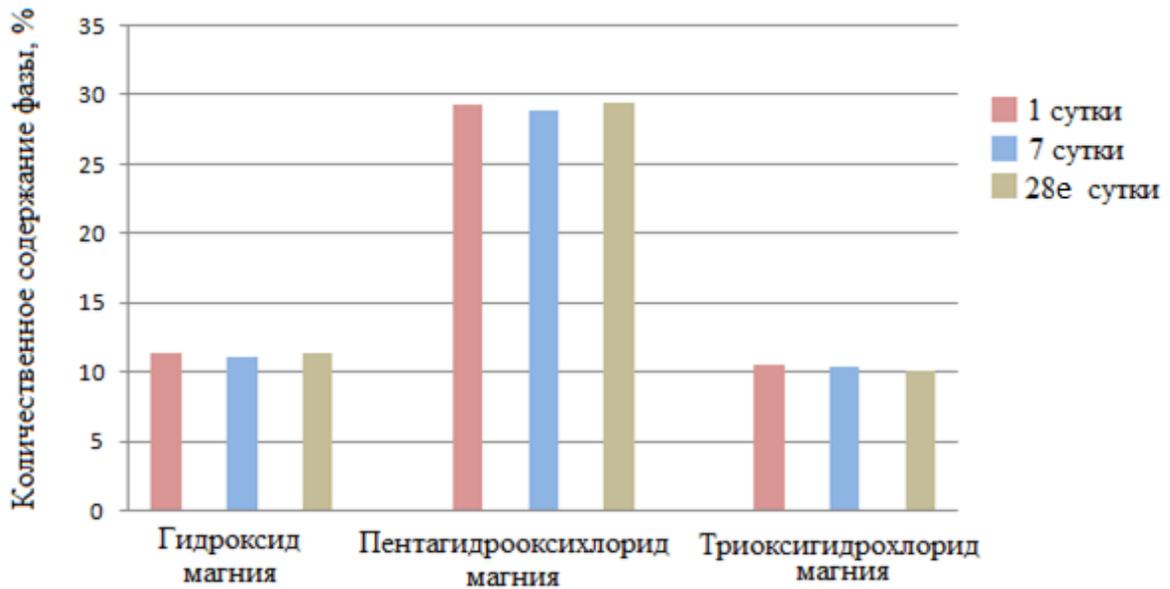


Рисунок 5.20 – Изменение количественного содержания структурообразующих фаз в неавтоклавном магнизиальном пенобетоне, полученном на затворителе плотностью $1,18 \text{ г/см}^3$ с использованием 15%-го раствора добавки-активатора

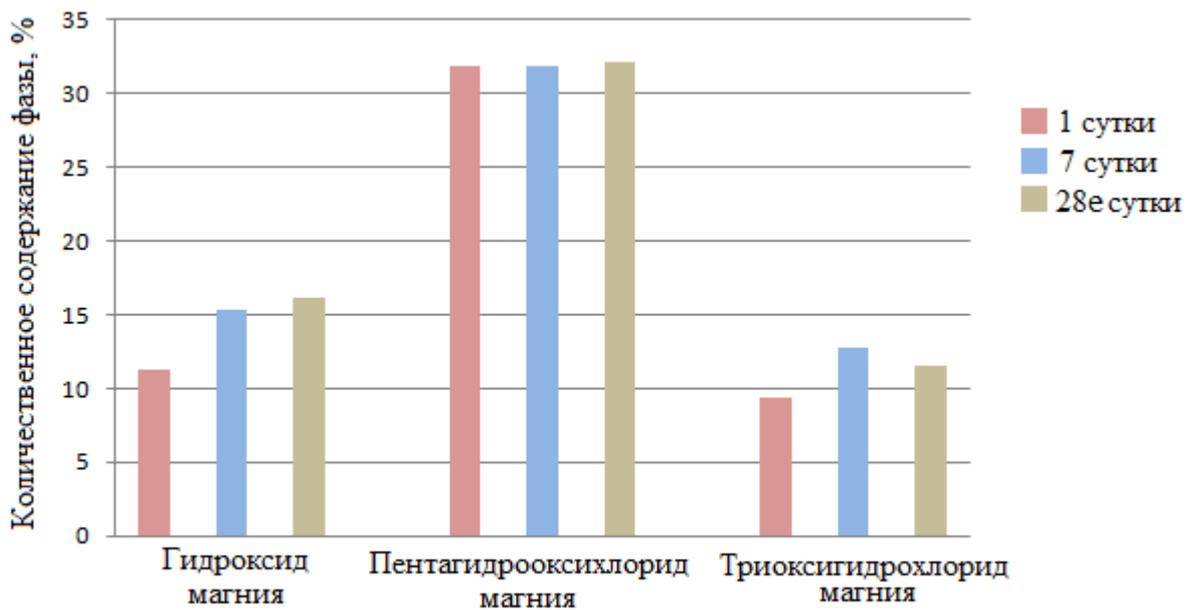


Рисунок 5.21 – Изменение количественного содержания структурообразующих фаз в неавтоклавном магнизиальном пенобетоне, полученном на затворителе плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ с использованием 15 %-го раствора добавки-активатора

Значительный прирост количественного содержания фазы пентаоксигидрохлорида на протяжении всего срока твердения отмечается только у образцов неавтоклавногo магниального пенобетона, полученного без применения добавки-активатора роста оксигидрохлоридных фаз. Образцы пенобетонов, модифицированных суспензией добавки-активатора, вне зависимости от ее концентрации, имеют практически неизменные показатели количественного содержания фазы пентаоксигидрохлорида магния в течение двадцати восьми суток.

Содержание фаз гидроксида и триоксигидрохлорида магния изменяется в процессе твердения без очевидной закономерности, что может быть вызвано различными факторами, такими как изменение равновесной влажности магниального камня или колебания уровня кислотности среды в процессе твердения.

Так как пентаоксигидрохлорид является основной структурообразующей фазой магниального камня, определяющей его прочностные характеристики, можно сделать вывод, о том, что пенобетоны модифицированные добавкой-активатором, могут набирать марочную прочность уже в первые сутки твердения. Однако, как было доказано ранее, образцы пенобетона имеют повышенную влажность в течение семи суток с момента формования, что делает их преждевременный отпуск недопустимым.

Следовательно, для сокращения продолжительности производственного цикла, рекомендуется проводить сушку отформованных изделий после первых суток воздушного твердения.

5.1.7 Подбор условий твердения для ускоренного набора прочности магниального ячеистого бетона

Набор прочности отформованных изделий в естественных условиях не рационален, так как он способствует увеличению производственного цикла и

требует дополнительных производственных площадей для организации специальной зоны доводки изделий.

Сушка изделий из магниезиального ячеистого бетона позволит сократить производственный цикл не менее чем на шесть суток. Для подбора оптимального режима сушки были изготовлены образцы магниезиального пенобетона с добавкой 15 %-й водной суспензии оксида магния и плотностью затворителя 1,22 г/см³.

Контрольные образцы хранились в естественных условиях и были испытаны на прочность при сжатии на седьмые сутки твердения. Прочие образцы после суток твердения в формах на воздухе были распалублены и подвергнуты сушке до установления постоянной массы при температурах 50, 80 и 110 °С. Достигшие постоянной массы образцы также испытывали на прочность при сжатии.

Результаты эксперимента приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Режимы сушки неавтоклавного магниезиального пенобетона

Условия хранения образцов	Температура 50 °С, Влажность 0 %	Температура 80 °С, Влажность 0 %	Температура 110 °С, Влажность 0 %	Нормальное твердение
Время высушивания до постоянной массы, ч	32	24	14	672
Подъем температуры, °С/мин	0,42	0,67	0,92	-
Изотермическая выдержка, ч	26	20	10	-

Продолжение таблицы 5.8

Условия хранения образцов	Температура 50 °С, Влажность 0 %	Температура 80 °С, Влажность 0 %	Температура 110 °С, Влажность 0 %	Нормальное твердение
Скорость охлаждения, °С/мин	0,42	0,67	0,92	-
Прочность при сжатии, МПа	4,4	4,4	4,3	4,4

На основании полученных данных можно сделать вывод, о том, что сушка изделий при температурах ниже температуры кипения воды позволяет получить изделия с марочной прочностью в течение двух суток с момента формования.

5.1.8 Разработка магниального ячеистого пенобетона с низкой сорбционной влажностью

Магниальные пенобетоны, полученные на основе вяжущих с низким содержанием оксида магния в основном, имеют показатели сорбционной влажности, соответствующие крайним допустимым по государственному стандарту значениям. Однако, необходимость понижения данного показателя остается актуальной, так как повышение влажности ячеистых бетонов способствует повышению их теплопроводности и, следовательно, снижению теплоизоляционных свойств готовых изделий.

Эксперимент по снижению гигроскопичности магниальных пенобетонов проводили с учетом разработанных ранее параметров, обеспечивающих оптимальное структурообразование магниального камня. Для понижения гигроскопичности материала, согласно литературным

данным [63, 71], было принято решение заменить никелевым шлаком 20 % используемого ВНСМ.

Часть образцов модифицированного пенобетона хранилась в естественных условиях в течение 28 суток, другая часть подвергалась сушке при 80 °С в течение 24 часов после первых суток твердения в естественных условиях. Для образцов с установившейся постоянной массой определяли предел прочности при сжатии, сорбционную влажность при 75,5 и 97 % относительной влажности воздуха, а также теплопроводность и паропроницаемость. Результаты эксперимента приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Свойства модифицированного никелевым шлаком неавтоклавного магнезиального пенобетона

Условия твердения	Прочность при сжатии, МПа	Сорбционная влажность, %, при относительной влажности воздуха		Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)
		75,5 %	97 %			
Воздушно-сухие	5,1	10,1	15,4	886	0,179	0,154
Сушка при 80 °С	5,1	9,89	15,1	878	0,181	0,152

По результатам эксперимента можно сделать вывод, о том, что модифицированный железистыми добавками магнезиальный пенобетон на основе вяжущего с низким содержанием оксида магния имеет повышенный предел прочности при сжатии и пониженную сорбционную влажность, по сравнению с характеристиками состава без добавления шлака, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [96, 62].

Было проведено исследование фазового состава образцов магнезиального пенобетона, модифицированного никелевым шлаком,

твердеющего в нормальных условиях. Исследования также проводили с помощью методов, описанных ранее в подразделе 5.1.6.

На рисунках 5.22 – 5.25 представлены дериватограммы и рентгенограммы образцов магниезиального пенобетона, модифицированного никелевым шлаком в первые и 28 сутки твердения в естественных условиях.

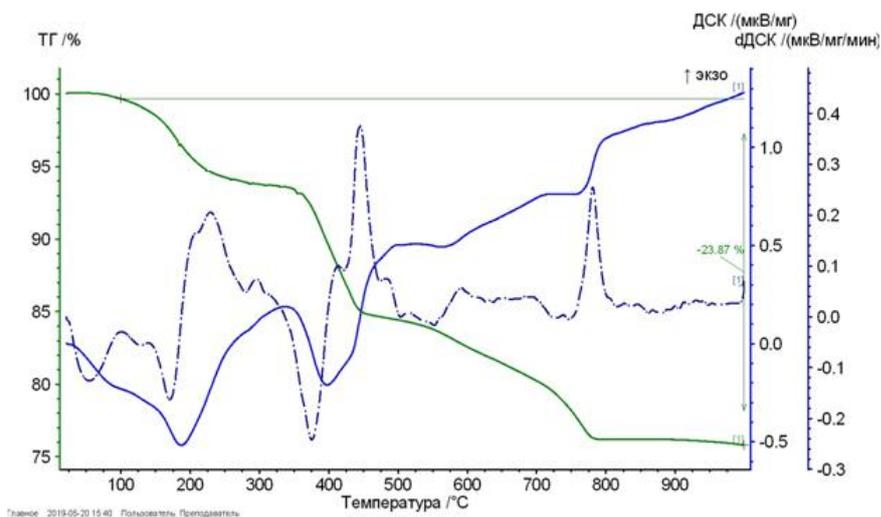


Рисунок 5.22 – Дериватограмма пенобетона, полученного на основе хлормagneзиального теста с добавкой никелевого шлака в количестве 20 % от массы вяжущего через одни сутки твердения. Плотностью затворителя – $1,22 \text{ г/см}^3$, концентрация водной суспензии оксида магния – 15 %

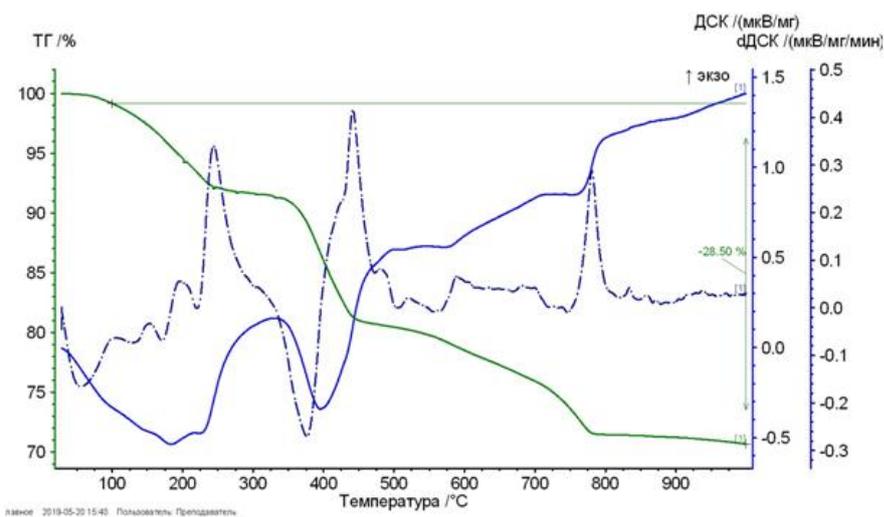


Рисунок 5.23 – Дериватограмма пенобетона, полученного на основе хлормagneзиального теста с добавкой никелевого шлака в количестве 20 % от массы вяжущего через 28 суток твердения. Плотностью затворителя – $1,22 \text{ г/см}^3$, концентрация водной суспензии оксида магния – 15 %

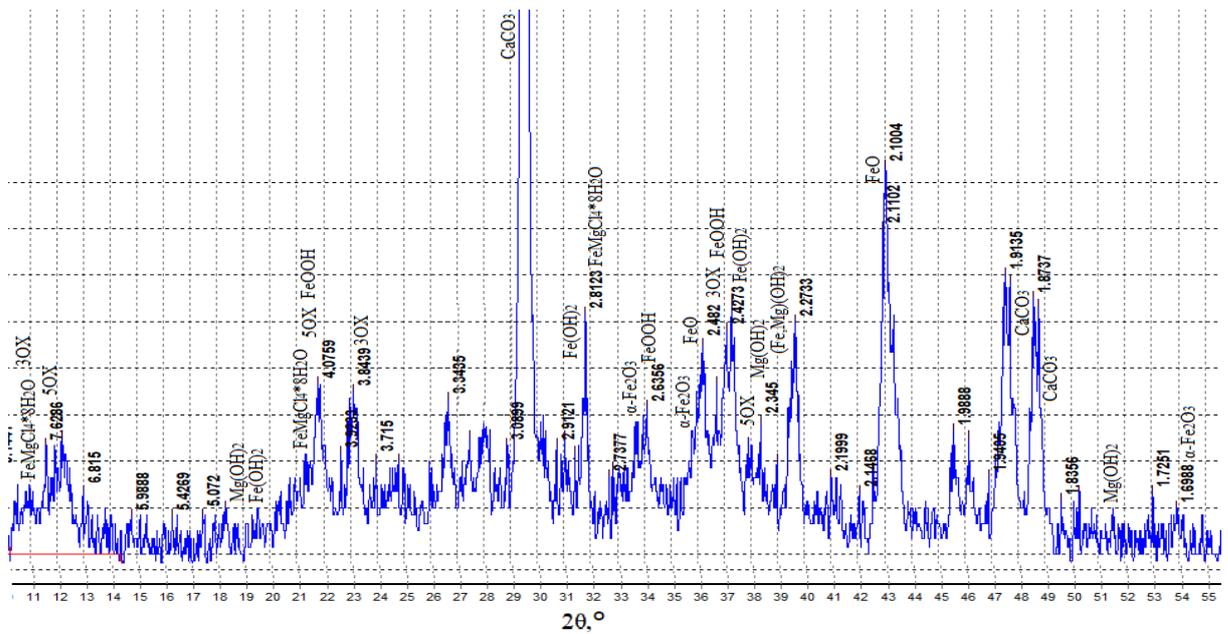


Рисунок 5.24 – Рентгенограмма пенобетона, полученного на основе хлормagneзиального теста с добавкой никелевого шлака в количестве 20 % от массы вяжущего через одни сутки твердения. Плотностью затворителя – $1,22 \text{ г/см}^3$, концентрация водной суспензии оксида магния – 15 %

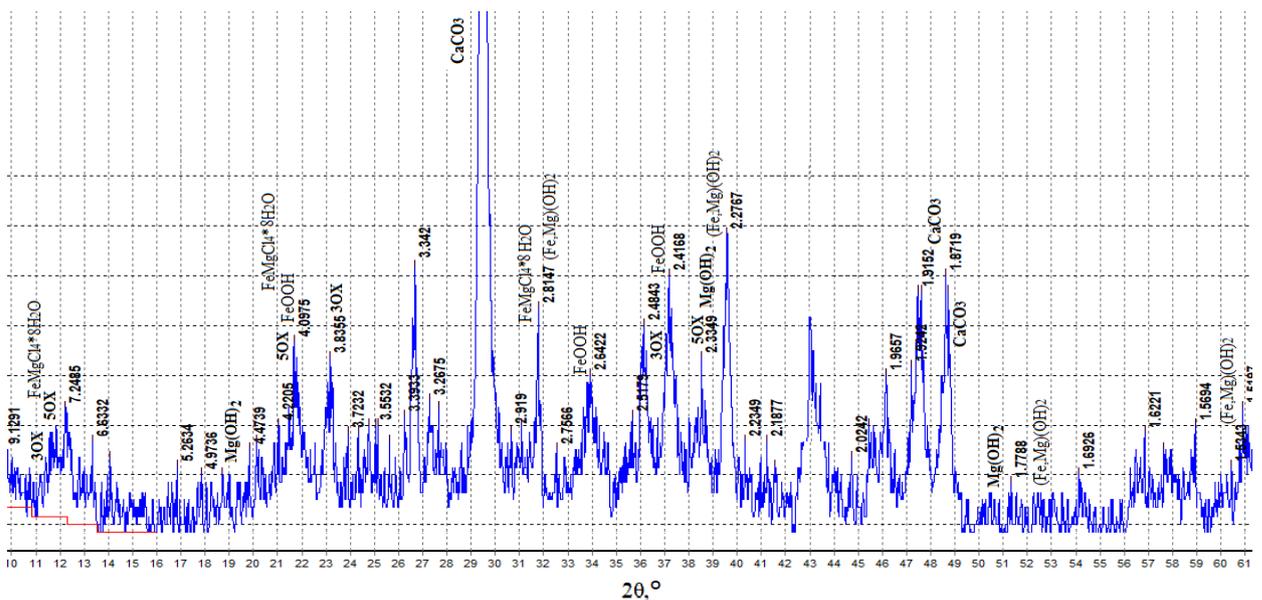


Рисунок 5.25 – Рентгенограмма пенобетона, полученного на основе хлормagneзиального теста с добавкой никелевого шлака в количестве 20 % от массы вяжущего через 28 суток твердения. Плотностью затворителя – $1,22 \text{ г/см}^3$, концентрация водной суспензии оксида магния – 15 %

По результатам проведенных анализов можно сделать вывод, о том, что исследуемый магнезиальный камень состоит преимущественно из

пентаоксигидрохлорида, гидроксида и триоксигидрохлорида магния, а также значительного количества карбоната кальция, о чем свидетельствуют соответствующие пики на рентгенограммах и характер кривых потери массы приведенных дериватограмм.

На рентгенограмме образцов испытанных в возрасте первых суток присутствуют отклики характерные для соединений оксидов железа FeO ($d|n = 2,153, 2,49, 1,523 \text{ \AA}$), Fe₂O₃ ($d|n = 2,70, 2,519, 1,694 \text{ \AA}$), гидроксида железа Fe(OH)₂ ($d|n = 2,42, 4,61, 2,82 \text{ \AA}$), гетита FeOOH ($d|n = 4,18, 2,45, 2,69 \text{ \AA}$), амакинита (Mg,Fe)(OH)₂ ($d|n = 2,33, 1,728, 1,53, 2,8 \text{ \AA}$) и FeMgCl₄*8H₂O ($d|n = 2,819, 4,149, 8,337 \text{ \AA}$).

На рентгенограмме образцов испытанных в двадцать восьмые сутки твердения также присутствуют следы железосодержащих гидратных фаз: гетита, амакинита и FeMgCl₄*8H₂O, и практически отсутствуют пики характерные для окислов железа.

Таким образом, можно сделать вывод о работоспособности механизма катионного обмена между железосодержащими и магнийсодержащими соединениями, благодаря которому ионы железа встраиваются в структуру оксигидрохлоридов, образуя соединения стойкие к растворению в воде. Наличие ионов трехвалентного железа в составе никелевого шлака также способствует нейтрализации отрицательного заряда содержащих хлор новообразований, что способствует снижению гигроскопичности затвердевшего композита.

Формирование основных структурообразующих минералов и набор прочности так же, как и в случае с составами, не модифицированными ионами железа, происходит в первые сутки твердения, следовательно, удаление излишней влаги из системы можно осуществлять сушкой отформованных изделий.

Таким образом, в результате исследования были разработаны составы магниезаального пенобетона на основе вяжущих с низким содержанием свободного оксида магния. Для разработки составов использовали приемы

упрочнения стенок пенных ячеек суспензией оксида магния, активацию процессов роста оксигидрохлоридов, а также введение добавки никелевого шлака, понижающего гигроскопичность магнезиального камня.

Оптимальные составы разработанных пенобетонов и сравнение их свойств с требованиями государственного стандарта приведены в таблице 5.11. Класс по прочности назначали в соответствии с требованиями государственного стандарта [35]. При контроле и оценке прочности использовали схему Г с числом единичных значений прочностей образцов $n = 3$ и коэффициентом требуемой прочности $K_t = 1,43$ при контроле образцов ячеистого бетона.

Прочности образцов $15 \times 15 \times 15$ см, подвергнутых сушке при 80°C в течение 24 часов, во вторые сутки твердения приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Прочностные характеристики оптимальных составов разработанных пенобетонов

Состав №1: Магнезиальный пенобетон плотность затворителя = $1,22 \text{ г/см}^3$ Концентрация раствора оксида магния – 15 %		Состав №2: Магнезиальный пенобетон плотность затворителя = $1,22 \text{ г/см}^3$ Концентрация раствора оксида магния – 15 % Добавка никелевого шлака – 20 %	
Номер образца	Прочность при сжатии, МПа	Номер образца	Прочность при сжатии, МПа
1	4,4	1	5,1
2	4,5	2	5,2
3	4,3	3	5,3
Средняя	4,4	Средняя	5,2

Расчет класса по прочности состава №1

$$B_{\text{норм}} = R_{\text{ср}} / K_t = 4,4 / 1,43 = 3,1. \quad (5.1)$$

Следовательно, разработанный магниальный неавтоклавный пенобетон соответствует классу по прочности В3.

Расчет класса по прочности состава №2

$$V_{\text{норм}} = R_{\text{ср}} / K_t = 5,2 / 1,43 = 3,6. \quad (5.2)$$

Следовательно, разработанный магниальный неавтоклавный пенобетон соответствует классу по прочности В3,5.

Таблица 5.11 – Свойства неавтоклавных магниальных пенобетонов

Показатель	ГОСТ 25485-89 «Бетоны ячеистые. Технические условия»	Магниальный пенобетон ρ затворителя = 1,22 г/см ³ Концентрация суспензии оксида магния – 15 %. Сушка по режиму при 80 °С.	Магниальный пенобетон ρ затворителя = 1,22 г/см ³ Концентрация суспензии оксида магния – 15 % Добавка никелевого шлака – 20 %. Сушка по режиму при 80 °С.
Марка по плотности	D900	D900	D900
Класс прочности при сжатии	B2,5 – B5	B3	B3,5
Сорбционная влажность при относительной влажности воздуха 75 % / 95 %	15 / 22	15,9 / 21,7	9,89 / 15,1

Продолжение таблицы 5.11

Показатель	ГОСТ 25485-89 «Бетоны ячеистые. Технические условия»	Магнезиальный пенобетон ρ затворителя = 1,22 г/см ³ Концентрация суспензии оксида магния – 15 %. Сушка по режиму при 80 °С.	Магнезиальный пенобетон ρ затворителя = 1,22 г/см ³ Концентрация суспензии оксида магния – 15 % Добавка никелевого шлака – 20 %. Сушка по режиму при 80 °С.
Коэффициент паропроницаемости мг/(м·ч·Па)	0,12	0,13	0,12
Коэффициент теплопроводности Вт/(м·°С)	0,24	0,24	0,22
Пористость, % общая / открытая	-	69,40 / 13,31	71,62 / 13,14
Модуль упругости, МПа·10 ⁻³	-	2,9	3,1

Таким образом, разработанные составы позволяют получать магнезиальные пенобетоны, свойства которых не только соответствуют требованиям технического регламента, но и превосходят некоторые контрольные показатели.

5.1.9 Технология производства магнезиального пенобетона с низкой гигроскопичностью

Производство пенобетона на основе магнезиальных вяжущих с низким содержанием оксида магния может быть организовано по классической технологической схеме, включающей пеногенератор для изготовления пены и растворосмеситель [138, 94].

Принципиальная схема производства модифицированного неавтоклавногo магнезиального пенобетона представлена на рисунке 5.26.

Сырьевые материалы поставляются на предприятие ж/д и автотранспортом. Вяжущее, хлорид магния шестиводный (бишофит), оксид магния и вспученный перлит транспортируются в биг-бэгах с полиэтиленовым вкладышем. Концентрат пенообразователя поставляется в бочках объемом 200 литров или в еврокубах. Биг-бэги со склада сырья перемещаются на растариватели с дозирующими устройствами. Вяжущее и перлит дозируются в смеситель хлормагнезиального раствора. Бишофит и концентрат пенообразователя дозируются в смеситель затворителя и смеситель рабочего раствора пенообразователя соответственно. Оксид магния дозируется в смеситель модифицирующего раствора (суспензии). Рабочий раствор пенообразователя совместно с модифицирующей суспензией оксида магния подается в пеногенератор. Скорость вращения смесительного вала 200 – 250 об/мин. Продолжительность взбивания пены 4 – 6 мин. Раствор бишофита подается в смеситель хлормагнезиального раствора для образования теста нормальной густоты.

Скорость вращения смесительного вала 51 об/мин. Продолжительность цикла перемешивания – 6 минут. Полученные пена и раствор самотеком поступают в пенобетонмешалку. Скорость вращения смесительного вала 45 об/мин. Готовый поризованный раствор самотеком поступает в формы размером 600×300×200 мм.

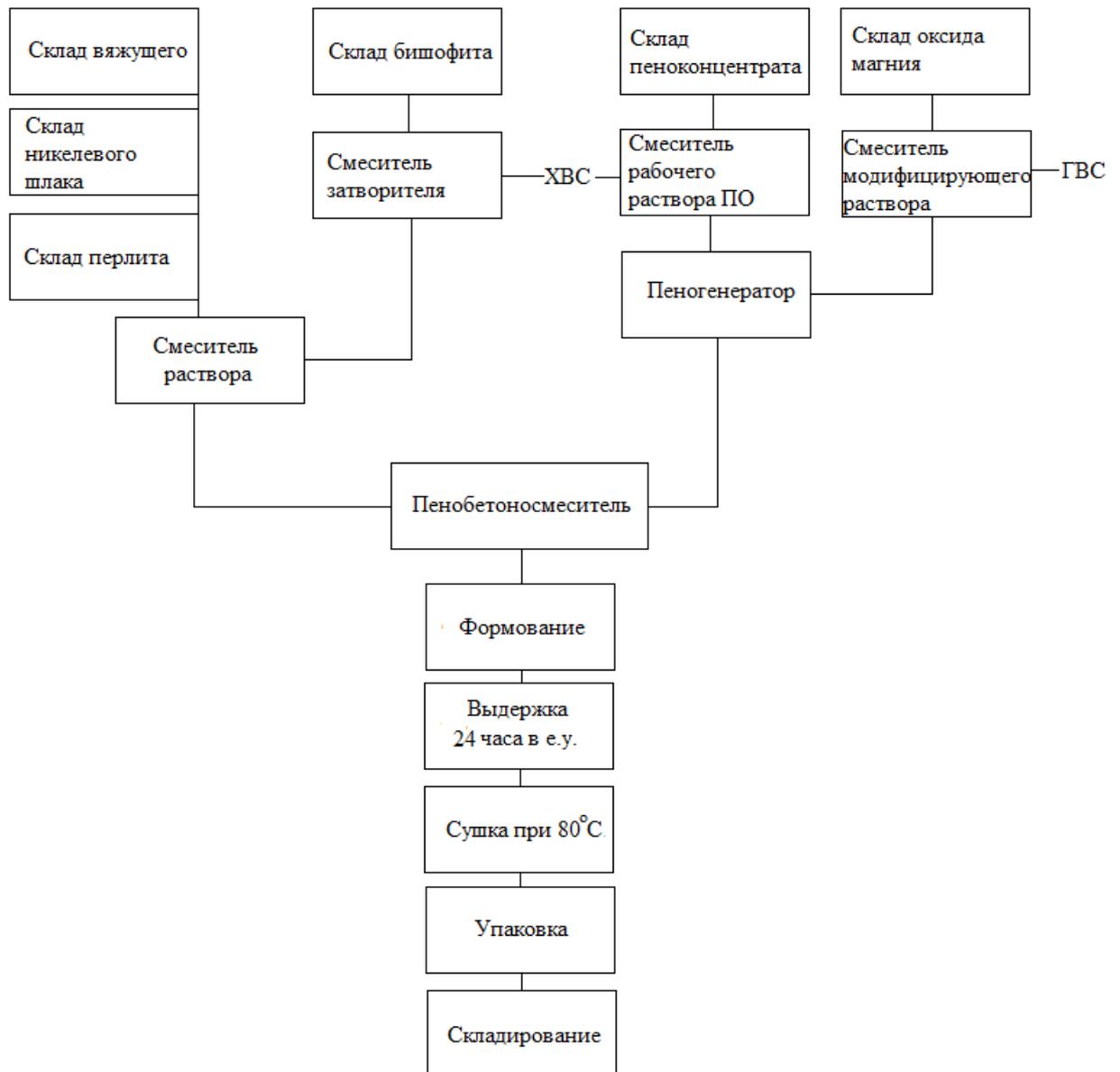


Рисунок 5.26 – Технологическая схема производства модифицированного неавтоклавного магниального пенобетона

Изделия в течение суток набирают прочность в естественных условиях, подвергаются распалубке и помещаются в сушило, где находятся в течение 24 часов при 80 °С и относительной влажности воздуха – 0 %. Готовые изделия укладываются на поддон, упаковываются в термоусадочную пленку и перемещаются на склад готовой продукции.

5.2 Тяжелые бетоны на основе магнезиальных вяжущих с низким содержанием активного оксида магния

Классические тяжелые бетоны представляют собой искусственные каменные композиты, включающие вяжущий компонент, а также крупный и мелкий заполнитель.

В данной работе на основании известных литературных данных, подтверждающих эффективность совместной работы магнезиального вяжущего с карбонатными заполнителями, было принято решение использовать щебень магнийсодержащих горных пород из отвалов Саткинского месторождения в качестве крупного заполнителя и отсева дробления данных пород в качестве мелкого заполнителя.

Разработку составов бетонных смесей было решено проводить в соответствии с методом абсолютных объемов, подразумевающим максимальное сокращение расхода вяжущего.

5.2.1 Исследование возможности использования фракционированных магнийсодержащих горных пород, составляющих отвалы Саткинского месторождения, в качестве заполнителей для тяжелого бетона

Наиболее рациональный подход, позволяющий применять горные породы, составляющие отходные отвалы, подразумевает разделение существующей смеси фракций на смеси пригодные для использования в качестве заполнителей и смеси пригодные для использования в качестве сырья для производства вяжущего. Смесь фракций рассевали на ситах 40, 5 и 0,16 мм из набора КП-109.

Фракции 40...5 мм использовали в качестве крупного заполнителя, а смесь 5...0,16 мм в качестве мелкого заполнителя.

Для определения пригодности использования данных фракций была проведена оценка основных физико-механических характеристик материала.

Результаты экспериментов и требования действующих государственных стандартов приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Свойства заполнителей на основе горных пород из отвалов от добычи магнезита

Крупный заполнитель			Мелкий заполнитель		
Свойство	Щебень фракции 40...5 мм	ГОСТ 8267-93	Свойство	Отсев фракции 5...0,16 мм	ГОСТ 8736-2014
Зерновой состав щебня	f (40-70)-0 %, f (20-40)-5.4 %, f (10-20)-70.6 %, f (5-10)-22.4 %, f (<5)-1.6 %;	–	Зерновой состав песка	f (2,5-5)-8,3 %, f (1,25-2,5)-23,6 %, f (0,63-1,25)-31,7 %, f (0,315-0,63)-24,8 %, f (0,16-0,315)-8,8 %	–
Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы	30,92 %	Св. 25 до 35 вкл.	Модуль крупност и песка	2,89	0,7...3,5
Содержание глины в комках	0 %	Не более 0,25 %	Содержание пылевидных частиц	0,2 %	Не более 1 %
Содержание пылевидных и глинистых частиц	0,7 %	Не более 2 %	Насыпная плотность	1,58 г/см ³	–

Продолжение таблицы 5.12

Крупный заполнитель			Мелкий заполнитель		
Свойство	Щебень фракции 40...5 мм	ГОСТ 8267- 93	Свойство	Отсев фракции 5...0,16 мм	ГОСТ 8736-2014
Марка щебня по прочности (дробимости)	1200	Более 300	–	–	–
Содержание зерен слабых пород	3 %	Не более 15 %	–	–	–
Морозостойк ость щебня	F150	F15... F400	–	–	–
Насыпная плотность	1,52 г/см ³	–	–	–	–

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что фракционированная соответствующим образом горная порода, составляющая отвалы Саткинского месторождения, пригодна для использования в качестве заполнителей при производстве тяжелого бетона.

5.2.2 Разработка состава тяжелого бетона на основе вяжущего с низким содержанием активного оксида магния

Для разработки состава и изготовления тяжелой бетонной смеси принимали заполнитель, соответствующий характеристикам, указанным в подразделе 5.2.1. В качестве связующего компонента использовали магниальное вяжущее, полученное обжигом магнийсодержащих горных пород, составляющих отвалы Саткинского месторождения по режиму, приведенному в подразделе 4.3. Характеристики используемого вяжущего приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Свойства магнезиального вяжущего с низким содержанием активного оксида магния

Свойство	Прочность при сжатии, МПа	Сроки схватывания, мин	Нормальная густота, %	Насыпная плотность, кг/м ³
Показатель	63	Начало – 90 Конец – 300	28	850

Предварительный расчет состава тяжелой бетонной смеси был проведен по упрощенной методике Б. Г. Скрамтаева с учетом особенностей применяемых материалов (приложение В).

С целью снижения гигроскопичности и повышения водостойкости разрабатываемого тяжелого бетона, 20 % вяжущего в разработанном составе заменяли тонкомолотым никелевым шлаком.

По результатам данного расчета была изготовлена тяжелая бетонная смесь, отвечающая характеристикам, приведенным в таблице 5.14. Прочность полученных на основе заданной рецептуры бетонных образцов представлена в таблице 5.15.

Таблица 5.14 – Характеристики тяжелой бетонной магнезиальной смеси

Наименование показателей		Единица измерения	Значение (марка)
Подвижность		-	П1
Плотность		кг/м ³	2489
Сохраняемость		Ч	1
Расслаиваемость	Водоотделение	%	0,1
	Раствороотделение	%	1

Таблица 5.15 – Прочностные характеристики тяжелого магниального бетона

Номер образца	Прочность при сжатии, МПа	Средняя прочность при сжатии, МПа
1	50,3	50,9
2	51,4	
3	51	

Расчет класса по прочности состава №1 проводили согласно схеме Г действующего технического регламента [35]:

$$B_{\text{норм}} = R_{\text{ср}} / K_t = 50,9 / 1,28 = 39,7. \quad (5.3)$$

Следовательно, разработанный тяжелый магниальный бетон соответствует классу по прочности В35.

Таким образом, на основе вяжущего, полученного из горных пород отвалов Саткинского месторождения, используемых также в качестве крупного и мелкого заполнителей, были получены образцы тяжелого бетона класса по прочности В35, со средней плотностью 2489 кг/м³.

Из-за низкой подвижности область применения разработанной магниальной бетонной смеси ограничена устройством конструкций с малым количеством армирующих элементов. Для расширения диапазона подвижности бетонных смесей на основе магниальных вяжущих с низким содержанием оксида магния, было принято решение использовать добавку-пластификатор, выбранную на основании рекомендаций [135].

5.2.3 Разработка тяжелых магниальных смесей различной подвижности

Наиболее эффективной группой добавок для магниальных вяжущих с низким содержанием оксида магния являются добавки на

нафталинсульфоформальдегидной основе. Для эксперимента была выбрана добавка «Полипласт СП-3», относящаяся к данной группе соединений. В качестве контрольных точек были приняты наибольшее и наименьшее рекомендуемое производителем количество пластификатора по отношению к вяжущему.

Известно, что кислотность среды влияет на эффективность работы пластификатора, повышение плотности затворителя способствует снижению эффективности влияния пластификатора на подвижность растворной смеси. Снижение количества затворителя может способствовать недостатку ионов хлора в системе для формирования оптимального фазового состава. Следовательно, для получения наиболее эффективного состава тяжелой бетонной смеси необходимо подобрать оптимальное соотношение плотности затворителя и количества добавки-пластификатора.

Был спланирован и реализован двухфакторный эксперимент. Варьируемыми факторами были выбраны: количество добавки-пластификатора, в процентах по отношению к массе вяжущего (0; 0,4; 0,8) и плотность водного раствора бишофита, являющегося затворителем, в г/см³ (1,18; 1,20; 1,22).

Бетонную смесь замешивали в два приема: сухую смесь магниезиального вяжущего с никелевым шлаком затворяли 3/5 частями раствора бишофита с водным раствором добавки-пластификатора, смесь крупного и мелкого заполнителя смачивали 2/5 частями раствора бишофита. Готовое тесто смешивали с увлажненным заполнителем. Количество затворителя корректировали по содержанию воды в растворе добавки-пластификатора, сохраняя постоянное водо-вяжущее отношение.

Для готовой бетонной смеси определяли плотность и подвижность по осадке стандартного конуса. Для образцов тяжелого бетона определяли плотность, предел прочности при сжатии в первые и 28 сутки твердения.

План-матрица эксперимента и основные результаты приведены в таблице 5.16. Зависимости величины осадки конуса растворной смеси и

прочностных характеристик магнезиального тяжелого бетона от количества добавки-пластификатора и плотности затворителя в первые и 28 сутки твердения в графическом виде приведены на рисунках 5.27 – 5.29.



$$\Delta h = 13 - 1,00x + 6,50y + 0,00x^2 - 1,50y^2 - 1,00xy$$

Рисунок 5.27 – Зависимость величины осадки конуса бетонной смеси от количества добавки-пластификатора и плотности используемого затворителя, см ($F_0 = 1,6 < F_{\text{табл}} = 4,3$)

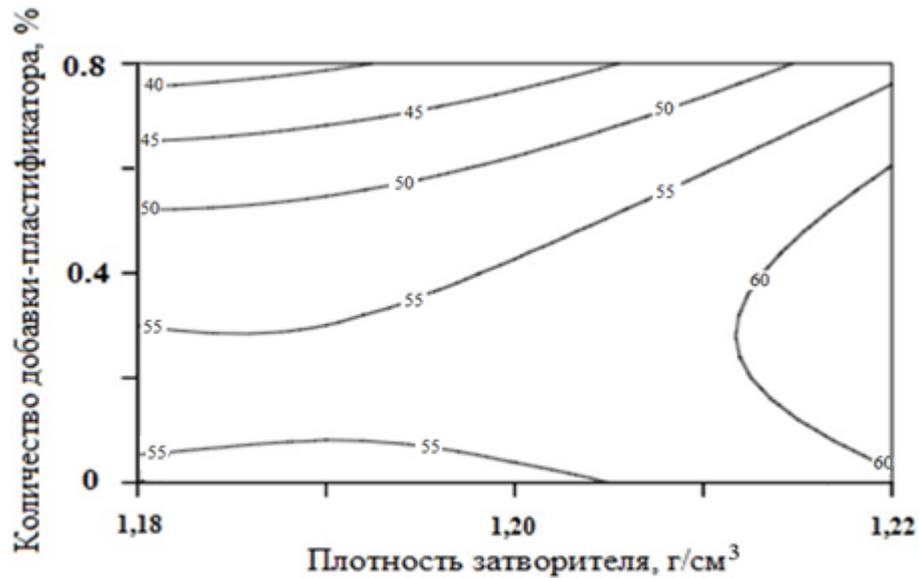
Таблица 5.16 – Свойства тяжелой магниальной смеси и образцов тяжелого бетона на ее основе

Плотность затворителя, г/см ³		Дозировка добавки, %		Плотность смеси, кг/м ³	Плотность тяжелого бетона, кг/м ³	Осадка конуса, см	Прочность при сжатии, МПа	
код	знач.	код	знач.				1 сутки	28 сутки
-1	1,18	-1	0	2481	2470	5	9,08	50,1
0	1,20	-1	0	2486	2473	5	19,06	51,8
+1	1,22	-1	0	2490	2480	5	14,63	58,1
-1	1,18	0	0,4	2488	2481	14	11,24	52,5
0	1,20	0	0,4	2490	2486	13	11,64	55,9
+1	1,22	0	0,4	2494	2490	12	10,70	64,4
-1	1,18	+1	0,8	2489	2486	20	3,83	39,2
0	1,20	+1	0,8	2491	2489	18	6,88	43,3
+1	1,22	+1	0,8	2496	2492	16	5,09	53,9



$$R_{сж}^{1сут} = 13,51 + 1,06x - 4,52y - 3,43x^2 - 1,43y^2 - 1,09xy$$

Рисунок 5.28 – Зависимость прочности тяжелого магниального бетона в первые сутки твердения от количества добавки-пластификатора и плотности используемого затворителя, МПа ($F_0 = 1,6 < F_{табл} = 3,9$)



$$R_{сж}^{28сут} = 40,25 + 5,05x - 6,3y + 2,96x^2 - 6,85y^2 - 2,90xy$$

Рисунок 5.29 – Зависимость прочности тяжелого магниального бетона в двадцать восьмые сутки твердения от количества добавки-пластификатора и плотности используемого затворителя, МПа ($F_0 = 2,4 < F_{табл} = 3,9$)

По полученным зависимостям можно сделать вывод, о том, что повышение количества добавки-пластификатора в системе выше определенного уровня способствует снижению прочности тяжелого бетона. Повышение концентрации затворителя позволяет нивелировать отрицательное влияние количественного содержания добавки на прочность тяжелого бетона, что, по-видимому, является следствием повышения кислотности среды, ухудшающей пластифицирующие свойства добавки. Самую высокую прочность (более 60 МПа) имеют бетоны, получаемые при плотности затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$ и количестве добавки 0,025 – 0,5 %. Подвижность смесей в данном диапазоне может составлять от 6 до 14 см осадки конуса, что соответствует маркам бетонной смеси по подвижности П2 и П3. Бетонную смесь марки по подвижности П4 можно получить при количестве добавки от 0,5 до 0,8 %. При это, самая высокая прочность, достигаемая бетоном, составляет 50 МПа. Область подвижных составов сужается при повышении концентрации затворителя, что также связано со снижением эффективности работы пластификатора в среде с повышенной кислотностью. Области оптимальных значений для пластифицированных тяжелых бетонных смесей приведены на рисунке 5.30.

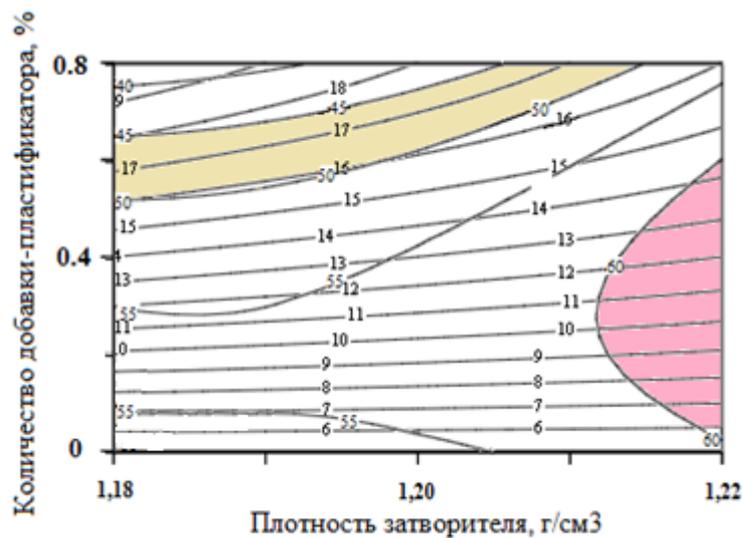


Рисунок 5.30 – Области оптимальных составов пластифицированных тяжелых бетонных смесей

Прочности образцов оптимального состава в первые сутки твердения приведены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Прочность образцов в двадцать восьмые сутки твердения

Состав №2: Плотность затворителя 1,22 г/см ³ и 0,4 % добавки пластификатора	
Номер образца	Прочность при сжатии, МПа
1	60,0
2	64,4
3	67,0
Средняя	64,4

Расчет класса по прочности состава №2 проводили согласно схеме Г действующего технического регламента [35]:

$$R_{\text{норм}} = R_{\text{ср}} / K_t = 64,4 / 1,28 = 50,3. \quad (5.4)$$

Следовательно, разработанный магниальный тяжелый бетон соответствует классу по прочности В50. Для состава магниального тяжелого бетона без добавки-пластификатора и оптимального пластифицированного состава были исследованы основные физико-механические свойства, определяющие эксплуатационные характеристики материалов на его основе. Результаты эксперимента приведены в таблице 5.18.

Таблица 5.18 – Основные эксплуатационные свойства оптимальных составов разработанных тяжелых магниальных бетонов

Свойство	Состав тяжелого бетона с плотностью затворителя 1,2 г/см ³ и 0 % добавки пластификатора	Состав тяжелого бетона с плотностью затворителя 1,22 г/см ³ и 0,4 % добавки пластификатора
Марка бс по подвижности	П1	П3

Продолжение таблицы 5.18

Свойство	Состав тяжелого бетона с плотностью затворителя 1,2 г/см ³ и 0 % добавки пластификатора	Состав тяжелого бетона с плотностью затворителя 1,22 г/см ³ и 0,4 % добавки пластификатора
Класс по прочности	B35	B50
Плотность, кг/м ³	2478	2490
Гигроскопичность, %	1,89	1,94
Коэффициент водостойкости	0,85	0,85
Модуль упругости, МПа·10 ⁻³	35	40
Истираемость, г/см ²	0,06	0,05

Таким образом, можно сделать вывод, о том, что обеспечение подвижности тяжелой бетонной смеси на основе магниезальных вяжущих с низким содержанием активного оксида магния возможно путем введения добавки-пластификатора на нафталинсульфоформальдегидной основе. Введение добавки в количестве до 0,5 % при плотности затворителя 1,22 г/см³ способствует также повышению прочности хлормagneзиального композита.

Повышение количества добавки, вводимой в бетонную смесь сверх определенного значения, зависящего от плотности затворителя, способствует снижению прочностных характеристик затвердевшего бетона. Для выявления причин снижения прочности провели дополнительное исследование структуры модифицированного добавкой магниезального камня.

5.2.4 Исследование структуры магнезиального камня, модифицированного добавкой-пластификатором на нафталинсульфоформальдегидной основе

Для выявления взаимосвязи структурных изменений магнезиального камня в зависимости от наличия и концентрации добавки-пластификатора на нафталинсульфоформальдегидной основе использовали метод электронно-растровой микроскопии.

Для изготовления образцов применяли ранее разработанное вяжущее, свойства которого приведены в подразделе 5.2.3. В качестве затворителя использовали водный раствор бишофита с плотностью 1,22 г/см³. Контрольные концентрации добавки-пластификатора – 0, 0,4 и 0,8 % от массы вяжущего. Образцы изготавливали из пластифицированного теста нормальной густоты путем формования образцов-кубов с размером ребра 2 см.

Изучение сколов затвердевшего магнезиального камня проводили в возрасте 1 и 28 суток. Для выявленных характерных новообразований в структуре исследовали элементный химический состав посредством рентгеновского микроанализатора. Микрофотографии исследуемых образцов приведены на рисунках 5.31 – 5.33.

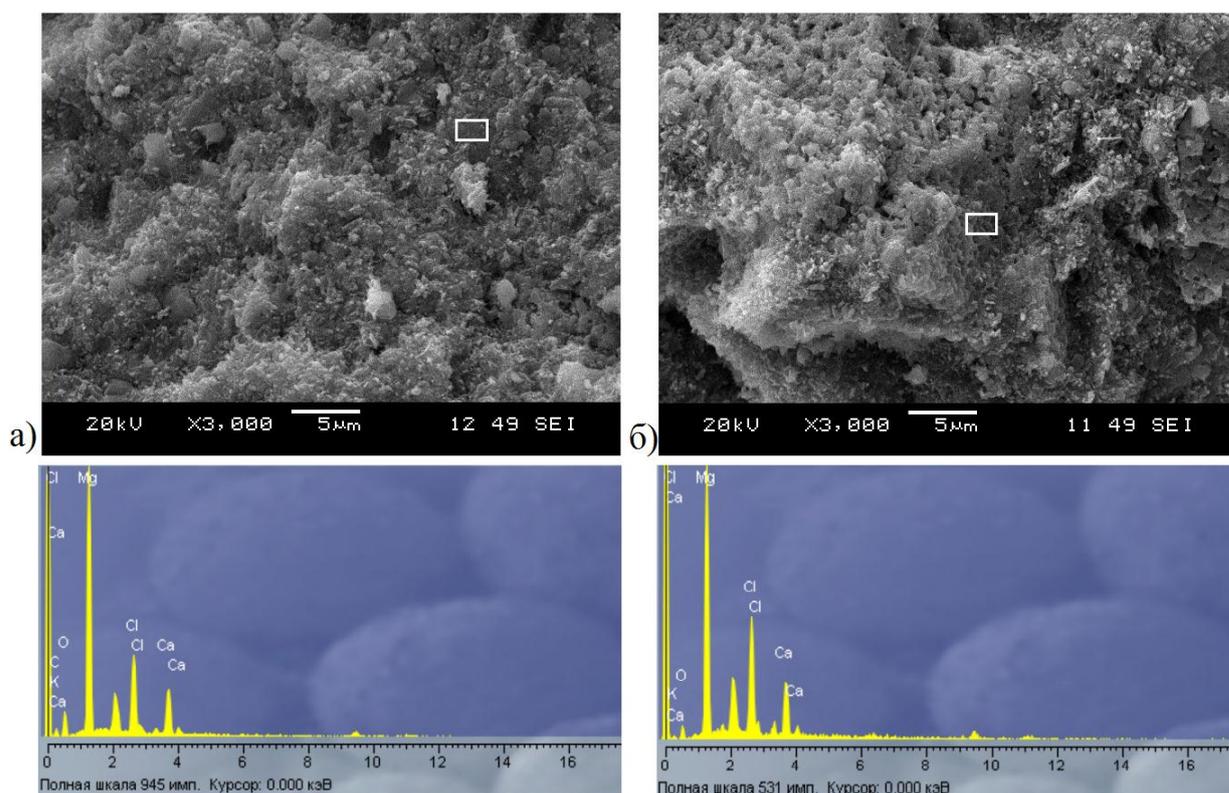


Рисунок 5.31 – Микрофотографии образцов магниального камня, не модифицированного добавкой-пластификатором в возрасте, а) 1 суток, б) 28 суток

На микрофотографиях сколов магниального камня, не модифицированного добавкой-пластификатором, в первые и двадцать восемь суток твердения наблюдается преобладание слабозакристаллизованной мелкоблочной структуры, состоящей в основном из пентаоксигидрохлорида магния. Фаза триоксигидрохлорида магния присутствуют в виде локализованных сростков коротких игловидных кристаллов. Количественное содержание данной фазы в течение двадцати восьми суток твердения практически не изменяется.

Сколы образцов, полученных на основе магниального камня с 0,4 % добавки-пластификатора, также преимущественно состоят из пентаоксигидрохлорида магния, но представленного в виде крупных аморфизированных блоков.

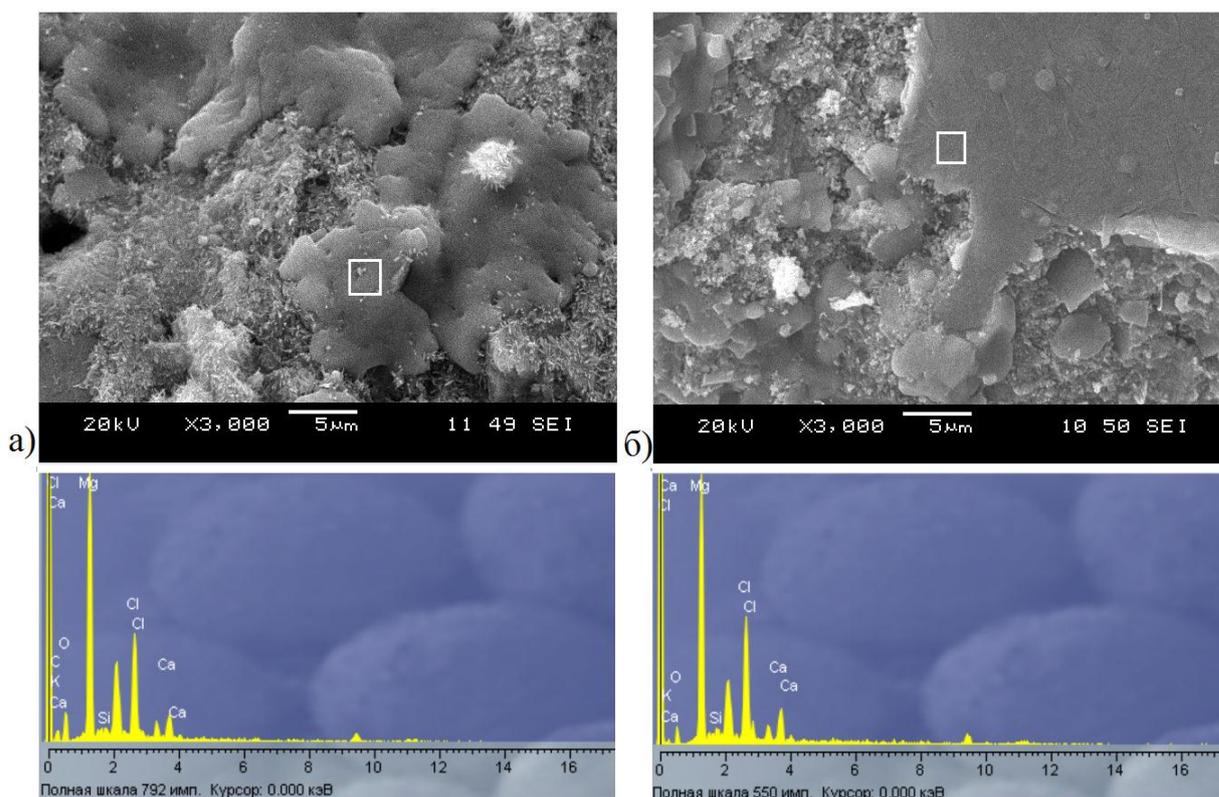


Рисунок 5.32 – Микрофотографии образцов магниального камня, модифицированного добавкой-пластификатором в количестве 0,4 % от массы вяжущего в возрасте, а) 1 суток, б) 28 суток

Такого рода различия в структуре новообразований имеющих единую генетику могут указывать на увеличение вязкости среды в процессе твердения и/или ускорение процесса протекания реакции гидратации в системе [145]. Кристаллы триоксигидрохлорида магния в первые сутки твердения присутствуют в виде сростков и единичных игловидных кристаллов на поверхности новообразований пентаоксигидрохлорида магния. На сколе образца, твердевшего в течение 28 суток, присутствие фазы триоксигидрохлорида магния выражено менее заметно.

В образце с 0,8 % добавки-пластификатора в первые сутки твердения наблюдается повышенное количество игловидных кристаллов триоксигидрохлорида магния на поверхности крупных блоков пентаоксигидрохлорида магния.

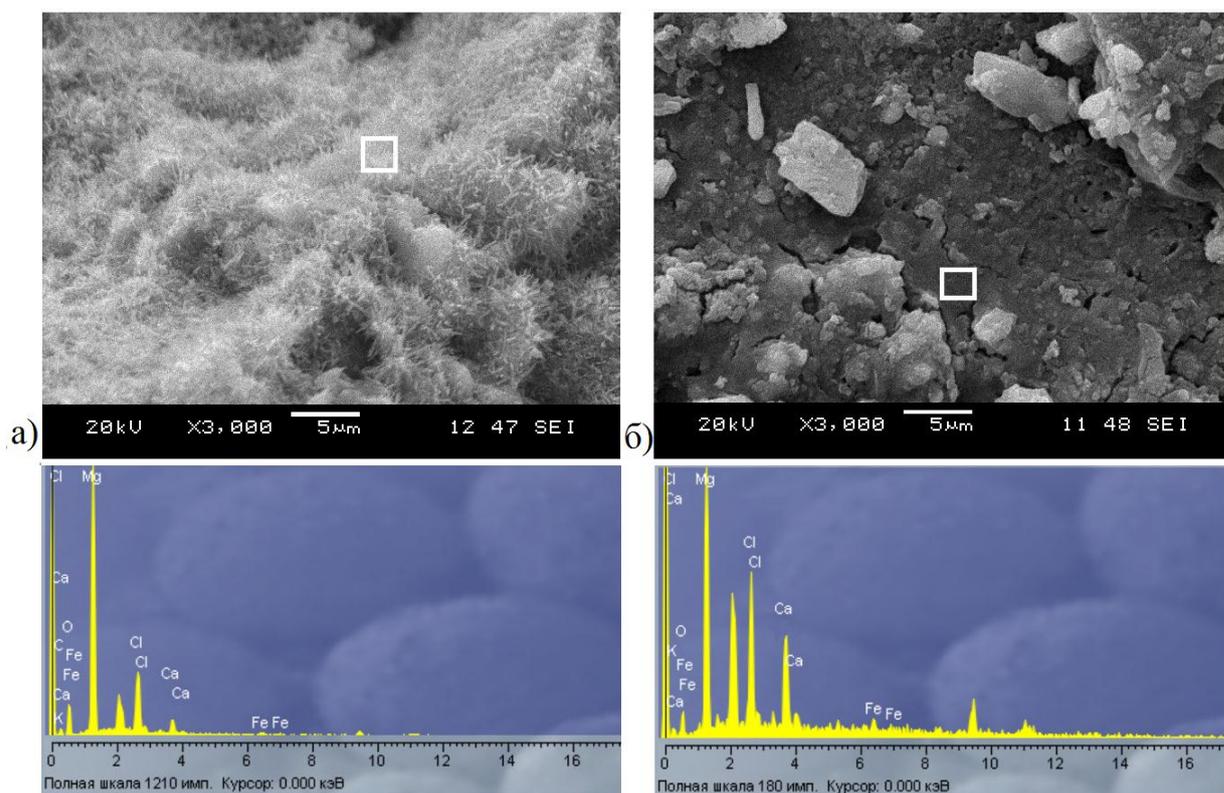


Рисунок 5.33 – Микрофотографии образцов магниального камня, модифицированного добавкой-пластификатором в количестве 0,8 % от массы вяжущего в возрасте, а) 1 суток, б) 28 суток

В двадцать восьмые сутки твердения количество кристаллов триоксигидрохлорида магния заметно снижается, обнажая уплотненную структуру, состоящую преимущественно из пентаоксигидрохлорида магния.

Результаты исследования подтверждают выведенные ранее зависимости нарастания прочности образцов тяжелого бетона, полученных на основе магниальных вяжущих с аналогичным количеством добавки-пластификатора и плотностью затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$.

Повышенное содержание добавки-пластификатора в хлормagneзиальной композиции способствует увеличению количественного содержания триоксигидрохлорида магния в первые сутки твердения, что, в свою очередь, способствует снижению прочностных характеристик исследуемых образцов. В течение двадцати восьми суток триоксигидрохлорид магния частично переходит в пентаоксигидрохлорид за счет постепенной активации непрогидратировавшего оксида магния, а также

под влиянием изменяющихся условий влажности и кислотности среды рассматриваемого искусственного камня.

Помимо наличия низкопрочных соединений триоксигидрохлорида в составе магнезиального камня, на прочностные характеристики также оказывает влияние форма и состояние основного структурообразующего минерала – пентаоксигидрохлорида магния.

Самой высокой прочностью обладают образцы тяжелого бетона, полученного на магнезиальном вяжущем с низким содержанием оксида магния, 0,4 % добавки-пластификатора и плотностью затворителя 1,22 г/см³. Высокую прочность композита обеспечивает структура магнезиального камня, представленная крупными уплотненными аморфизированными блоками пентаоксигидрохлорида магния (рисунок 5.34, б).

Пониженная прочность у образцов с 0 и 0,8 % добавки объясняется наличием в исследуемой структуре поровых пространств. В составе бездобавочного магнезиального камня пентаоксигидрохлорид магния представляет собой плотно сращенные между собой пластинки, что указывает на начало кристаллизационных процессов (рисунок 5.34, а). В магнезиальном камне, с добавлением 0,8 % пластификатора, пентаоксигидрохлорид магния слабозакристаллизован и имеет вид мелких сращенных по гранями призм (рисунок 5.34, в).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение добавки пластификатора позволяет влиять не только на повышение пластичности хлормagneзиальной смеси, но и на процесс структурообразования основных гидратных фаз.

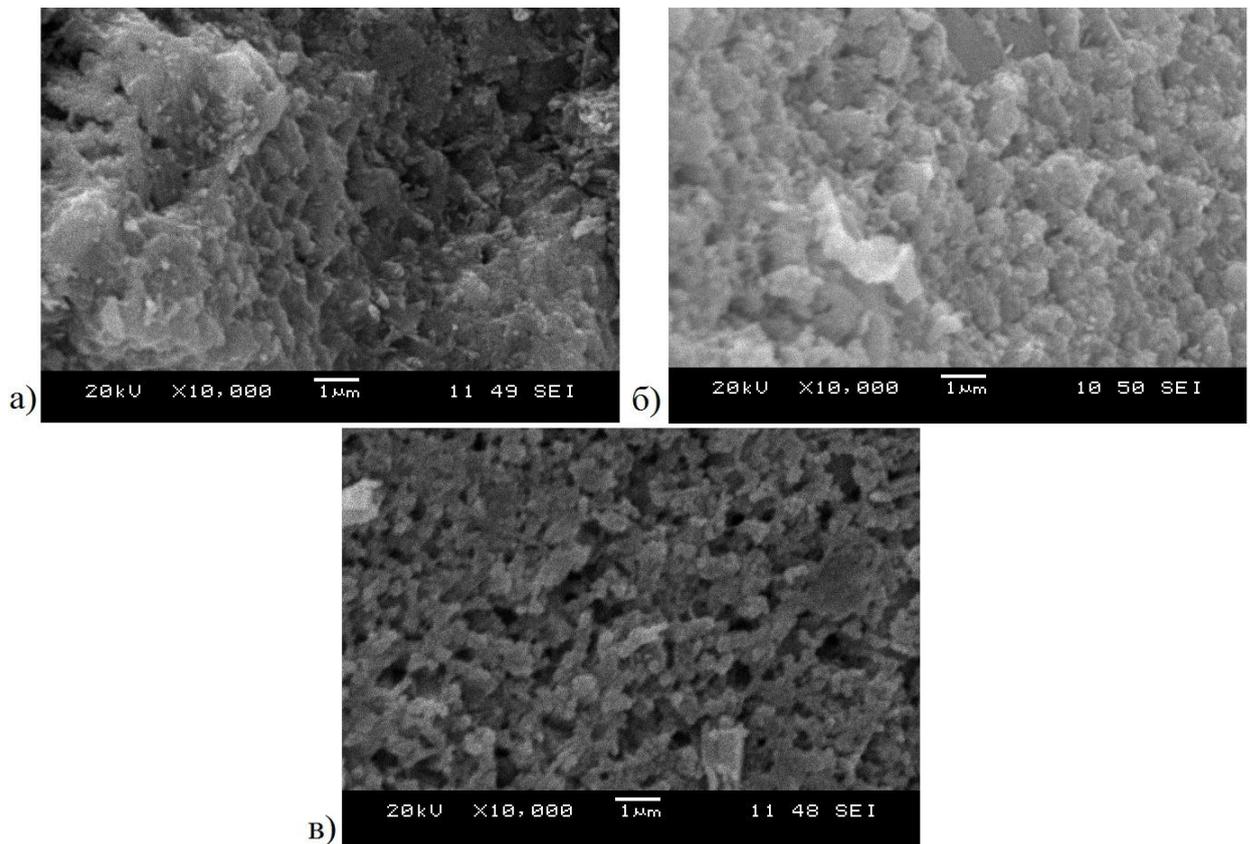


Рисунок 5.34 – Структурная форма фазы пентаоксигидрохлорида магния в образцах магниезального камня в возрасте 28 суток, а) без добавки-пластификатора, б) 0,4 % добавки-пластификатора, в) 0,8 % добавки-пластификатора

Оптимальное соотношение добавки на нафталинсульфоформальдегидной основе и плотности хлорсодержащего затворителя позволяет получать магниезальный камень, образованный преимущественно аморфизированным пентаоксигидрохлоридом магния, обеспечивающим затвердевшему композиту наивысшие прочностные характеристики за счет наиболее уплотненной структуры. Отсутствие или избыток данного типа добавки способствует образованию слабозакристаллизованного пентаоксигидрохлорида магния в системе. Формирование кристаллической фазы способствует образованию межкристаллических пустот в структуре магниезального камня, что оказывает отрицательное влияние на его прочностные характеристики.

5.2.5 Технологическая схема производства тяжелых магнезиальных бетонов

Магнийсодержащая горная порода добывается путем разработки отходных отвалов и поставляется на предприятие автосамосвалами. Классификация сырьевого материала происходит на грохоте с ситами 70, 40, 5 и 0,16 мм. Фракция породы более 70 мм по ленточному транспортеру поступает в щековую дробилку крупного дробления, где измельчается до фракции 70...40 мм. Сырье фракции 70...40 мм из дробилки крупного дробления и после грохота поступает в щековую дробилку среднего дробления, где измельчается до фракции 20...10 мм. Сырье фракции 20...10 мм совместно с фракцией менее 0,16 мм поступает в молотковую дробилку, где измельчается до фракции 4...0 мм. Данная фракция используется для производство вяжущего по технологии, описанной в разделе 4.4. Готовое вяжущее складировается в силосах с системой аэрации.

Фракции 40...5 мм и 5...0,16 мм поступают на склады крупного и мелкого заполнителя соответственно, где формируются в насыпи. Крупный заполнитель поступает в бетоносмесительный цех ковшовым элеватором, мелкий заполнитель транспортируется ленточным конвейером. Вяжущее поступает в стационарный бетоносмеситель посредством пневмотранспорта.

Бишофит поступает на предприятие в биг-бэгах авто или ж/д транспортом. Выгрузка и дозирование бишофита осуществляется посредством растаривателя биг-бэгов с дозирующим шнековым транспортером. Бишофит дозируется в смеситель подготовки затворителя совместно с водой. Плотность затворителя измеряется работником лаборатории после каждого замеса и фиксируется в журнале. Готовый раствор затворителя подается в бетоносмеситель насосом.

Добавка-пластификатор поставляется на предприятие в жидком виде авто или ж/д транспортом и хранится на складе в емкости, оборудованной лопастной мешалкой и весовым дозатором. Дозирование добавки в

бетоносмеситель осуществляется в зависимости от требований, предъявляемых к подвижности конкретной бетонной смеси.

Технологическая схема производственного процесса приведена на рисунке 5.35.

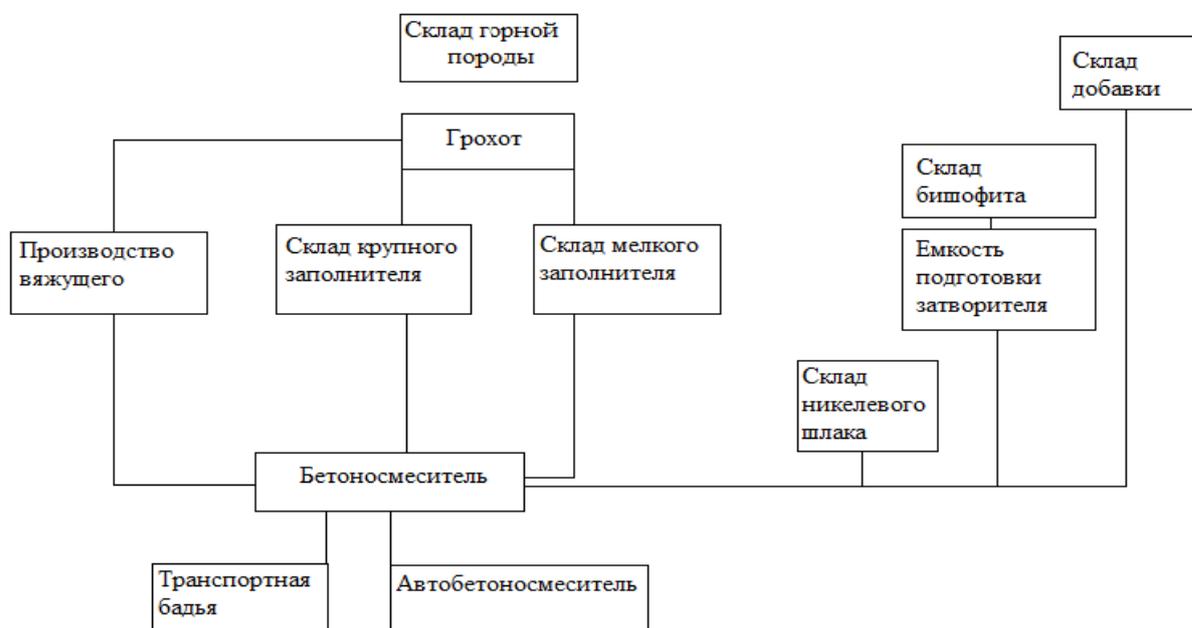


Рисунок 5.35 – Принципиальная схема производства тяжелой магнезиальной бетонной смеси

Разработанная технологическая схема может быть использована на предприятиях по производству товарного бетона и сборных железобетонных конструкций.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Установлено, что большинство известных видов пенообразователей различной природы имеют показатели pH, соответствующие щелочным средам, что затрудняет их совместную работу с тестом магнезиального вяжущего на основе ВНСМ, имеющим показатель pH соответствующий слабокислым средам.

2. Выявлена целесообразность введения в тесто вяжущего легкого заполнителя для снижения его плотности и упрощения процесса поризации

путем введения технической пены. Наиболее эффективным легким заполнителем для магнезиальных пенобетонов является вспученный перлит.

3. Показана эффективность введения добавки в виде водной суспензии оксида магния для повышения стабильности технических пен.

4. Установлено, что модификация поризованной смеси добавкой-активатором формирования структурообразующих фаз в виде водного раствора оксида магния повышает прочностные характеристики неавтоклавных магнезиальных пенобетонов, ускоряет процесс набора прочности и способствует предпочтительному формированию стабильной фазы пентаоксигидрохлорида магния, являющегося основным структурообразующим минералом. Оптимальная концентрация раствора добавки-активатора составляет 15 % при плотности затворителя 1,22 г/см³.

5. Разработан состав неавтоклавного магнезиального пенобетона с классом по прочности при сжатии В3,5, маркой по плотности D900, сорбционной влажностью при относительной влажности воздуха 75,5 / 97 % – 9,89 / 15,1 %, коэффициентом паропроницаемости – 0,12 мг/(м·ч·Па), коэффициентом теплопроводности – 0,22 Вт/(м·°С).

6. Разработан состав тяжелой бетонной смеси на основе вяжущего с низким содержанием оксида магния, магнийсодержащих заполнителей и железосодержащих добавок. Свойства разработанной бетонной смеси: класс по прочности – В35 марка по подвижности П1, плотность – 2486 кг/м³, сохраняемость – один час, водоотделение – 0,1 %, раствооротделение – 1 %.

7. Разработана подвижная магнезиальная бетонная смесь (марка по подвижности П3) с применением добавки-пластификатора на нафталинсульфоформальдегидной основе. Тяжелый бетон на основе данной смеси имеет класс по прочности – В50, плотность – 2478 кг/м³, гигроскопичность – 1,94 %, коэффициент водостойкости – 0,85.

**ГЛАВА 6. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩЕГО С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ
ОКСИДА МАГНИЯ И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**6.1 Экономическая эффективность производства вяжущих с
низким содержанием оксида магния по разработанной технологии**

Основные данные и результаты расчетов приведены в таблицах 6.1 – 6.8.

Таблица 6.1 – Исходные данные

Вид изделия	Вяжущее из доломитов
Количество рабочих дней	365
Продолжительность смены, ч	8
Производительность в смену, т	32
Количество смен в сутки	3
Производство в сутки, т	96
Теплоноситель	Природный газ

Таблица 6.2 – Стоимость энергоносителей и материалов

Наименование	Ед. изм.	Цена, руб. с НДС
Горная порода из отвалов	т	170
Электроэнергия	кВт·ч	3,06
Природный газ	м ³	4,46
Хлорид натрия	т	3000

Таблица 6.3 – Производственные фонды для вяжущего из доломитов

Наименование	Цена, руб. с НДС	Кол-во	Итого
Вращающаяся печь с холодильником	15 млн	1	15 млн
Шаровая мельница	1,5 млн	1	1,5 мл.
Бункер приемочный	600 тыс.	1	600 тыс.
Бункер промежуточный	270 тыс.	2	540 тыс.
Шламбассейн	1,5 млн	1	1,5 млн
Смеситель добавки	100 тыс.	1	100 тыс.
Раствариватели и затариватели	1 млн	1	1 млн
Транспортирующее и дозировующее оборудование	3,2 млн	-	3,2 млн
Грохот с двумя ситами	400 тыс.	1	400 тыс.
ИТОГО	---	---	23 840 000

Таблица 6.4 – Потребление электроэнергии и природного газа

Электроэнергия	Мощность, кВт	Количество, шт.	Общее	В смену, ч	Итого, в сут.	
					кВт ч	руб.
Вращающаяся печь	34	1	34	8	816	---
Грохот	12	1	12	8	288	---
Дробилка	15	1	15	8	360	---
Шаровая мельница	60	1	60	7	1260	---
Трансп. и дозир. оборудование	2	1	2	8	48	---
Освещение	0,1	30	3	8	72	---
ИТОГО, электроэнергия в сутки					2844	8 715,96

Продолжение таблицы 6.4

Природный газ	м ³ /т	Количество, шт.	Общее	В сутки, м ³	В сутки, руб.
Вращ. печь с холодильником (температура обжига 750 °С)	40	1	40	3 840	17 126,4

Таблица 6.5 – Затраты на сырьевые материалы

Наименование	Расход сырья на т готовой продукции, кг	Цена сырья, руб./т	Затраты на сырье, руб./т
Горная порода из отвалов	1200	170	204
Хлорид натрия	24	3000	72
Итого			276

Таблица 6.6 – Заработная плата

Персонал	Численность, чел.	Отчисления на заработную плату в месяц, руб.	Отчисления на заработную плату в год, руб.
Мастер	2	50 000	600 000
Рабочие	14	224 000	2 688 000
Отчисления во внебюджетные фонды		34 %	1 117 920
Итого			4 405 920

Таблица 6.7 – Основные фонды

Стоимость ОПФ	23 840 000 р.
Амортизационные отчисления, в год	2 384 000 р.

Таблица 6.8 – Расчет затрат на производство продукции и ее рыночной стоимости

Вид затрат	Затраты на 1 т вяжущего, руб.
Сырье	276
Электроэнергия	90,79
Природный газ	178,4
Оплата труда	125,74
Отчисления на амортизацию ОПФ	68,04
ИТОГО	
Себестоимость	738,97
Рыночная цена	950

Таким образом, себестоимость вяжущего с низким содержанием оксида магния составляет 738,97 рублей за тонну.

Рентабельность изготовления магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния на основе горных пород, составляющих отходные отвалы огнеупорных производств, при рыночной стоимости 1175 рублей за тонну составит:

$$\text{Рентабельность} = (950 - 738,97) / 738,97 \cdot 100 \% = 28,5 \% \quad (6.1)$$

Рыночная стоимость аналогов составляет в среднем от 10 000 до 51 000 рублей за тонну.

6.2 Экономическая эффективность производства магниальных пенобетонов с низкой гигроскопичностью

Для определения экономической эффективности разработанного материала был произведен расчет затрат на кубический метр готовой продукции и определена рентабельность ее производства.

Основные затраты, входящие в себестоимость продукции, представлены в таблицах 6.9 – 6.14.

Таблица 6.9 – Стоимость сырьевых материалов и энергоносителей

Наименование	Единица измерения	Цена, руб., с НДС
ВНСМ	т	950
Бишофит	т	5 500
Оксид магния	т	11 500
Никелевый шлак	т	820
Перлит	т	10 000
Пенообразователь	т	70 000
Электроэнергия	кВт·ч	3,06

Таблица 6.10 – Затраты на оборудование и амортизацию

Наименование	Цена, руб., с НДС	Кол-во, шт.	Итого	Амортизация	
				%, в год	руб.
Пеногенератор	68,5 тыс.	1	68,5 тыс.	10	6,85 тыс.
Смеситель	98 тыс.	5	490 тыс.	10	49,0 тыс.
Дозатор	15тыс.	5	75 тыс.	5	3,75 тыс.

Продолжение таблицы 6.10

Наименование	Цена, руб., с НДС	Кол-во, шт.	Итого	Амортизация	
				%, в год	руб.
Растворонасос	104 тыс.	1	104 тыс.	10	10,4 тыс.
Раствориватель биг-бэгов	22,5 тыс.	4	90 тыс.	10	9 тыс.
ИТОГО			827,5 тыс.		79 тыс.

Дневная производительность предприятия составляет 18 м³ готовой продукции, таким образом, отчисления на амортизацию ОПФ на 1 м³ пенобетона будут составлять 9,143 рублей.

Таблица 6.11 – Потребление электроэнергии

Оборудование	Мощ- ность, кВт	Кол- во, шт.	Общая мощ- ность, кВт	Часы работы в сутки	Итого		Затраты на 1 м ³ пено бетона, руб.
					кВт·ч	руб.	
Пеногенера- тор	2,2	1	2,2	12	26,4	81,3	4,52
Смеситель	3,1	5	15,5	12	186	572,88	31,8
Растворонасос	2,2	1	2,2	12	26,4	81,3	4,52
Дозатор	3,5	5	17,5	12	210	646,8	35,93
Освещение	0,1	25	2,5	12	60	184,8	10,2
ИТОГО							86,97

Таблица 6.12 – Затраты на сырьевые материалы

Наименование	Расход сырья на м ³ готовой продукции, кг	Цена сырья, руб./т	Затраты на сырьё, руб./ м ³
ВНСМ	397,25	950	377,38
Никелевый шлак	79,45	820	65,14
Бишофит технический	138	5 500	759
Вода техническая	182,5	2,5	0,46
Пенообразователь	1,23	70 000	86,1
Перлит	79,45	10 000	794,5
Оксид магния	3,3	11 500	37,95
ИТОГО			2120,53

Таблица 6.13 – Затраты на оплату труда рабочих

Персонал	Численность, чел.	Отчисления на заработную плату в месяц, в руб.	Затраты на 1 м ³ пенобетона, руб.
Начальник смены	2	50 тыс.	89,6
Вспомогательный производственный персонал	4	80 тыс.	143,4
Отчисления во внебюджетные фонды	34 %	44,2 тыс.	79,2
ИТОГО			312,2

Таблица 6.14 – Расчет затрат на производство продукции и ее рыночной стоимости

Вид затрат	Затраты на 1 м ³ пенобетона, руб.
Сырье	2120,53
Электроэнергия	86,97
Оплата труда	312,2
Отчисления на амортизацию ОПФ	1,06
ИТОГО	
Себестоимость	2520,76
Рыночная цена	3050

Таким образом, себестоимость пенобетона на магнезиальном вяжущем с низким содержанием оксида магния составляет 2520,76 рублей за 1 м³ пенобетона.

Рентабельность изготовления пенобетона на основе магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния при рыночной стоимости 3050 рублей за кубический метр составит:

$$\text{Рентабельность} = ((3050 - 2520,76) / 2520,76) \cdot 100 \% = 20,9 \% . \quad (6.2)$$

Стоимость магнезиального вяжущего ПМК – 75 составляет приблизительно 10000 рублей за тонну.

Подсчет затрат на производство неавтоклавного магнезиального пенобетона по аналогичной технологии с использованием высокомагнезиального вяжущего приведен в таблице 6.15.

Таблица 6.15 – Расчет себестоимости на магнезиальном вяжущем ПМК – 75

Вид затрат	Затраты на 1 м ³ пенобетона на ПМК – 75, руб.
Сырье	7444,8
Электроэнергия	32,78
Оплата труда	312,2

Продолжение таблицы 6.15

Вид затрат	Затраты на 1 м ³ пенобетона на ПМК – 75, руб.
Отчисления на амортизацию ОПФ	1,06
ИТОГО	
Себестоимость	7790,84
Рыночная цена	9419

Таким образом, затраты на получение неавтоклавного пенобетона на основе высокомагнезиального вяжущего ПМК – 75 составляют 7790,84 рублей за 1 м³ пенобетона.

Средняя рыночная стоимость портландцементного пенобетона плотности D900 и класса по прочности В3,5 составляет 3600 рублей за 1 м³.

На рисунке 6.1 приведена сравнительная гистограмма рыночных и расчетных стоимостей пенобетонов на основе портландцемента, высокомагнезиального вяжущего и магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния.

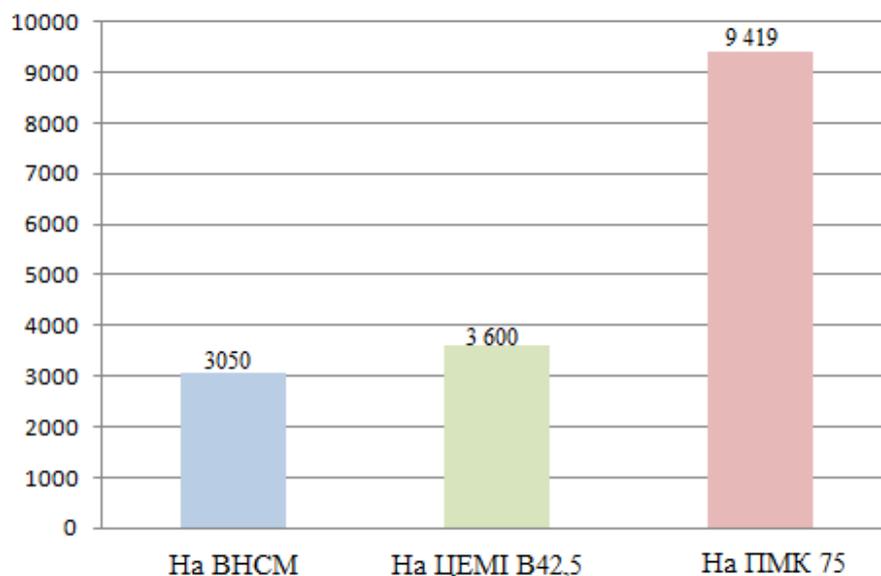


Рисунок 6.1 – Сравнительная гистограмма рыночных стоимостей пенобетонов марки по плотности D900 и класса по прочности В3,5 на основе различных вяжущих, в рублях

Проведенный экономический расчет показал, что производство пенобетона на основе магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния является более выгодным по сравнению с производством на основе традиционно используемых материалов. Так, экономический эффект производства 1 м³ пенобетона на ВНСМ по сравнению с пенобетонами на основе высокомагнезиального вяжущего ПМК – 75 составляет 6369 рублей. Экономический эффект производства аналогичного объема продукции по сравнению с материалами-аналогами, изготовленными на портландцементе составляет 550 рублей.

Помимо преимущества, обусловленного сравнительно низкой стоимостью, ячеистые бетоны на основе магнезиальных вяжущих имеют ряд преимуществ, связанных с высокой стойкостью магнезиального камня к распространению и воздействию различных биодеструкторов и болезнетворных организмов, таких как, например, плесневые грибы [166].

6.3 Экономическая эффективность производства магнезиальных тяжелых бетонов

Наиболее рациональная с точки зрения эффективного природопользования технология тяжелого бетона на основе магнезиального вяжущего включает затраты на производство:

- вяжущего,
- крупного и мелкого заполнителя,
- бетонной смеси.

Расчет себестоимости вяжущего произведен в разделе 6.1.

6.3.1 Производственные затраты для крупного и мелкого заполнителя из горных пород, составляющих отходные отвалы

Исходные данные:

- количество рабочих дней в году 365;

- продолжительность смены 8 часов;
- производительность тонн в смену 76,66;
- смен в сутки 3;

Стоимость сырья (с НДС) 170 рублей за тонну. Электроэнергия (с НДС) 3,06 рублей за кВт в час.

Оборудование представлено в таблице 6.16. Расчет потребляемой электроэнергии оборудования необходимого для производства заполнителей, отчисления на заработную плату и основной фонд представлены в таблицах 6.17 – 6.19. Общий расчет затрат на производство приведены в таблице 6.20.

Таблица 6.16 – Оборудование для производства заполнителей

Наименование	Кол-во	Цена с НДС	Итого, руб.
Вибрационный грохот (фракции 40...5)	1	400 тыс.	400 тыс.
Вибрационный грохот (фракции 5...0,16мм)	1	400 тыс.	400 тыс.
Бункер для крупного заполнителя	1	300 тыс.	300 тыс.
Бункер для мелкого заполнителя	1	200 тыс.	200 тыс.
Оборудование для транспортирования или дозирования	–	2,4 млн.	2,4 млн.
ИТОГО			3 700 000

Таблица 6.17 – Потребляемая электроэнергия необходимого оборудования

Наименование	Мощность, кВт	Кол- во	Итого	В смену, ч	Итого в сутки	
					кВт/ч	руб.
Вибрационный грохот фракции 5...70 мм	12	1	12	8	288	–

Продолжение таблицы 6.17

Наименование	Мощность, кВт	Кол- во	Итого	В смену, ч	Итого в сутки	
					кВт/ч	руб.
Вибрационный грохот фракции 0,16...5 мм	12	1	12	8	288	–
Оборудование для транспортирования или дозирования	2	2	4	8	96	–
Освещение	0,1	60	6	8	144	–
ИТОГО, в сутки					816	2 497

Таблица 6.18 – Заработная плата

Персонал	Численность, чел	Отчисления на заработную плату в месяц, руб	Отчисления на заработную плату в год, руб
Мастер	2	50 000	600 000
Рабочие	14	224 000	2 688 000
Отчисления во внебюджетные фонды	34 %		1 117 920
Итого			4 405 920

Таблица 6.19 – Основные фонды

Стоимость ОПФ	3 700 000 р.
Амортизационные отчисления, в год	370 000р.

Таблица 6.20 – Расчет затрат на производство продукции и ее рыночной стоимости

Вид затрат	Затраты на 1 т, руб.
Сырье	204
Электроэнергия	157,46
Оплата труда	125,74
Отчисления на амортизацию ОПФ	13,22
ИТОГО	
Себестоимость	500,4

Себестоимость заполнителей, производимых методом классификации некондиционных горных пород огнеупорных производств, не превышает стоимость аналогичных материалов, представленных на рынке.

6.3.2 Расчет стоимости магнезиальный бетонной смеси

Для сравнения стоимости тяжелых бетонных смесей был произведен расчет себестоимости на 1 м³ разработанной бетонной смеси класса В50 и марки по подвижности ПЗ. Ориентировочную рыночную цену разработанной смеси сравнивали с рыночной стоимостью бетонной смеси на основе портландцемента с аналогичным классом по прочности и маркой по подвижности.

Исходные данные:

- количество рабочих дней в году 365;
- продолжительность смены 8 часов;
- производительность 200 м³ в смену;
- смен в сутки 3;
- стоимость электроэнергии (с НДС) – 3,06 руб/кВт·час;

Расчет себестоимости приведена в таблицах 6.21 – 6.26.

Таблица 6.21 – Стоимость сырьевых составляющих тяжелого магнезиального бетона В50 с применением пластификатора СП-3

Название	Количество на 1 м ³ , кг	Цена, руб./кг	Общая стоимость, млн
ВНСМ	362,8	0,739	268,11
Никелевый шлак	90,7	0,820	74,37
Щебень	987,3	0,500	493,65
Отсев	796,2	0,500	398,1
Хлорид магния (бишофит)	225	7,5	843,75
Техническая вода	112,5	0,14	15,75
ПОЛИПЛАСТ СП-3	4,5	85	382,5
ИТОГО			2 476,23

Таблица 6.22 – Оборудование для производства заполнителей

Наименование	Кол-во	Цена с НДС	Итого, руб.
Транспортирующее и дозирующее оборудование	500 тыс.	-	500 тыс.
Бетоносмеситель	1,5 млн.	1	1,5 млн.
ИТОГО			2 000 000

Таблица 6.23 – Потребляемая электроэнергия необходимого оборудования

Наименование	Мощность, кВт	Кол- во	Итого	В смену, ч	Итого в сутки	
					кВт/ ч	руб.
Бетоносмеситель	12	1	12	8	288	–

Продолжение таблицы 6.23

Наименование	Мощность, кВт	Кол- во	Итого	В смену, ч	Итого в сутки	
					кВт/ ч	руб.
Оборудование для транспортирования или дозирования	2	2	4	8	96	–
Освещение на производстве	0,1	20	2	8	48	–
ИТОГО, в сутки					432	1321,92

Таблица 6.24 – Заработная плата

Персонал	Численность, чел.	Отчисления на заработную плату в месяц, руб.	Отчисления на заработную плату в год, руб.
Мастер	2	50 000	600 000
Рабочие	14	224 000	2 688 000
Отчисления во внебюджетные фонды	34 %		1 117 920
Итого			4 405 920

Таблица 6.25 – Основные фонды

Стоимость ОПФ	2 000 000 р.
Амортизационные отчисления, в год	200 000 р.

Таблица 6.26 – Расчет затрат на производство продукции и ее рыночной стоимости

Вид затрат	Затраты на 1 т
Сырье	2 476,23
Электроэнергия	6,6
Оплата труда	60,36
Отчисления на амортизацию ОПФ	2,74
ИТОГО	
Себестоимость	2 545,93
Рыночная стоимость	3 125

Таким образом, себестоимость бетонной смеси класса В50 на магниезальном вяжущем с низким содержанием оксида магния составляет 2545,93 рублей за 1 м³.

Рентабельность изготовления пенобетона на основе магниезального вяжущего с низким содержанием оксида магния при рыночной стоимости 3125 рублей за кубический метр составит:

$$\text{Рентабельность} = (3125 - 2545,93) / 2545,93 \cdot 100 \% = 22,7 \%. \quad (6.3)$$

Рыночная стоимость аналогов составляет в среднем 4500 рублей за 1 м³. На рисунке 6.2 приведена сравнительная гистограмма рыночных и расчетных стоимостей тяжелой бетонной смеси на основе вяжущего с низким содержанием активного оксида магния и портландцемента. Таким образом, производство разработанного тяжелого магниезального бетона является рентабельным, а сам продукт экономически более эффективным, чем аналоги, представленные на рынке.

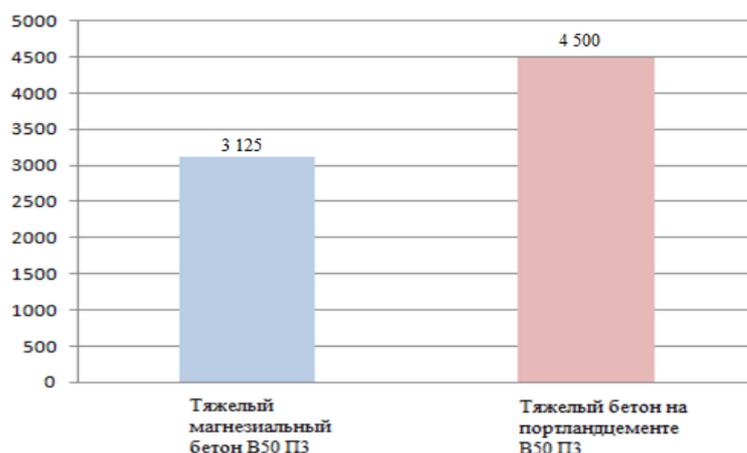


Рисунок 6.2 – Гистограмма рыночных стоимостей тяжелых бетонных смесей класса по прочности В50 и марки по подвижности ПЗ на магниальном вяжущем и портландцементе, в рублях

Помимо высокой экономической эффективности, производственный процесс подразумевает повышение доли перерабатываемой побочной продукции горнодобывающих и огнеупорных производств, что может оказать благоприятное влияние на экологическую обстановку региона, в котором размещается данное производство.

6.4 Промышленное внедрение результатов исследования

Опытная партия магниального вяжущего с низким содержанием активного оксида магния первой категории, разработанного в данной диссертационной работе, была произведена на промышленной площадке ООО «МЦЗ» в г. Сатка (Приложение Г). Технические характеристики полученного продукта полностью соответствовали требованиям нормативной документации, регламентирующей выпуск аналогичного типа вяжущих на основе доломитов [36].

Вяжущее из опытной партии использовали в качестве сырьевого компонента в производстве пенобетонных блоков (марка по плотности D900, класс по прочности В3,5) и товарного бетона (марка по подвижности ПЗ, класс по прочности В50) по рецептурам, разработанным в данной диссертационной работе (Приложение Д, Е).

Для внедрения данных материалов при строительстве гражданского объекта был разработан технологический регламент на производство строительных работ с использованием конструкционных материалов на основе ВНСМ. Полученные материалы использовали при строительстве нескольких жилых домов на территории загородного жилого комплекса «Новая Прага» в г. Челябинск. Экономический эффект от применения 30 м^3 магнизиальных пенобетонных блоков и 12 м^3 товарного бетона составил 33 тысячи рублей (Приложение Ж).

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 магниезиальных 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 ± 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 магниезиального 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 м³ пенобетонных блоков и 12 м³ 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВНСМ – магнезиальное вяжущее с низким содержанием активного оксида магния;

5ОХГ – пентагидрооксихлорид магния;

3ОХГ – триоксигидрохлорид магния;

СДО – смола древесная омыленная;

ППП – потери при прокаливании;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ЧДА – чистый для анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверина, Г. Ф. Влияние фактора фракционной неоднородности магнезиального сырья на свойства получаемого вяжущего / Г. Ф. Аверина, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар // Сборник докладов. XIII Международной конференции «Тенденции развития науки и образования» (30.04.2016). Самара: НИЦ «Л-Журнал». – 2016. – С. 5 – 7.
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.
3. 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.
4. 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.
5. Адлер, Ю. П. Введение в планирование эксперимента [Текст] / Ю. П. Адлер. – М.: Металлургия, 1968. – 155 с.
6. Алхасов, А. Б. Комплексное освоение геотермальных ресурсов / А. Б. Алхасов, Д. А. Алхасова, Р. М. Алиев, А. Ш. Рамазанов // Юг России: экология, развитие. – 2016. – №. 1. – С. 149 – 158.
7. Бадамшин, Р. Р. Исследование долговечности композитов на основе магнезиальных вяжущих в условиях химически агрессивных сред / Р. Р. Бадамшин // Academia. Архитектура и строительство. – 2009. – №. 5. – С. 552 – 553.

8. Баранов, В. Я. Пены. Получение, свойства и их применение в нефтепромысловом деле [Текст] / В. Я. Баранов, В. И. Фролов. – Метод. указ.: – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2000 г. – 10 с.
9. Белянкин, Д. С. Петрография технического камня [Текст] / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. – М.: АН СССР, 1952. – 583 с.
10. Боженов, П. И. Комплексное использование минерального сырья и экология [Текст] / П. И. Боженов. – М.: Изд-во АСВ, 1994. – 264 с.
11. Бутт, Ю. М. Общая технология силикатов [Текст] / Ю. М. Бутт, Г. Н. Дудеров, М. А. Матвеев. – М.: Госстройиздат. – 1962. – 470 с.
12. Ваганов, А. П. Ксилолит (производство и применение) [Текст] / А. П. Ваганов. – Л.– М.: Госстройиздат, 1959. – 143 с.
13. Вайвад, А. Я. Доломитовые вяжущие вещества [Текст] / А. Я. Вайвад, Б. Э. Гофман, К. П. Карлсон. – Рига: Изд-во Академии наук Латвийской ССР. – 1958. – 236 с.
14. Вайвад, А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества [Текст] / А. Я. Вайвад – Рига: Наука, 1971. – 315 с.
15. Варлаков, А. С. Серпентины ультраосновных пород Урала / А. С. Варлаков // Уральский минералогический сборник. – Миасс: Изд-во Институт минералогии УРО РАН, 1999. – № 9. – С. 78 – 101.
16. Вентцель, Е. С. Теория вероятностей [Текст] / Е. С. Вентцель. – М.: Наука, 1969. – 576 с.
17. Волконский Б. В., Минерализаторы в цементной промышленности [Текст] / Б. В. Волконский, П. Ф. Коновалов, С. Д. Макашев. – М.: Промстройиздат, 1964. – 140 с.
18. Выродов, И. П. О структурообразовании магнезиальных цементов / И. П. Выродов // ЖПХ. – 1960. – Т. 33. – № 11. – С. 2399.
19. Глазунов, О. М. О серпентине из ЮЗ отрогов Восточного Саяна / О. М. Глазунов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 1964. – Т. 127. – №. 1. – С. 18 – 26.

20. Горбаненко, В. М. Технология и свойства модифицированного магнезиального вяжущего и бетона для устройства полов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / В. М. Горбаненко – Челябинск, 2003. – 24 с.
21. Горная энциклопедия [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: <http://www.mining-enc.ru>
22. Горшков, В. И. Основы физической химии [Текст]: учеб. / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М: Изд-во МГУ, 1993. – 336 с.
23. Горшков, В. С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства [Текст] / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, А. В. Абакумов. – М.: Стройиздат. – 1995. – 576 с.
24. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст] / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.
25. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Стандартиформ, 2018. – 30 с.
26. ГОСТ 10181-2014 Смеси бетонные. Методы испытаний. – М.: Стандартиформ, 2015. – 24 с.
27. ГОСТ 10832-2009 Песок и щебень перлитовые вспученные. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2011. – 19 с.
28. ГОСТ 1216-87 Порошки магнезитовые каустические. Технические условия. – Изделия огнеупорные. Технические условия. Часть 2: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – С. 148 – 156.
29. ГОСТ 12730.1-78 Бетоны. Методы определения плотности. – М.: Стандартиформ, 2007. – 5 с.
30. ГОСТ 12730.4-78 Бетоны. Методы определения показателей пористости. – М.: Стандартиформ, 2007. – 7 с.
31. ГОСТ 12852.6-77 Бетон ячеистый. Метод определения сорбционной влажности. – М.: Издательство стандартов, 1995. – С. 8–11.

32. ГОСТ 12865-67 Вермикулит вспученный. М.: ИПК Издательство стандартов, 1995. – 6 с.
33. ГОСТ 13087-2018 Бетоны. Методы определения истираемости – М.: Стандартиформ, 2012. – 12 с.
34. ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2008. – 11 с.
35. ГОСТ 18105-2010 Бетоны. Правила контроля и оценки прочности. – М.: Стандартиформ, 2012. – 16 с.
36. ГОСТ 18105-2010 Бетоны. Правила контроля прочности. – М.: Стандартиформ, 2015. – 16 с.
37. ГОСТ 23789-2018 Вяжущие гипсовые. Методы испытания. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1987. – 12 с.
38. ГОСТ 24211-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – М.: Стандартиформ, 2010. – 12 с.
39. ГОСТ 24452-80 Методы определения призмочной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона. – М.: Стандартиформ, 2005. – 13 с.
40. ГОСТ 24816-2014 Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности. – М.: Стандартиформ, 2015. – 4 с.
41. ГОСТ 25485-89 Бетоны ячеистые. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 14 с.
42. ГОСТ 25898-2012 Материалы и изделия строительные. Методы определения сопротивления паропрооницанию. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 6 с.
43. ГОСТ 27005-2014 Бетоны легкие и ячеистые. Правила контроля средней плотности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 6с.
44. ГОСТ 30629-2011 Материалы и изделия облицовочные из горных пород. Методы испытаний. – М.: ГУП ЦПП, 2000. – 64 с.
45. ГОСТ 310.2-76 Цементы. Методы определения тонкости помола. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 5 с.

46. ГОСТ 31359-2007 Бетоны ячеистые автоклавного твердения. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.
47. ГОСТ 4526-75 Реактивы. Магний оксид. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 10 с.
48. ГОСТ 55067-2012 Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 12 с.
49. ГОСТ 5802-86 Растворы строительные. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2018. – 14 с.
50. ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. – М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2000. – 23 с.
51. ГОСТ 8269.0-97 Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. – М.: Стандартинформ, 2018. – 51 с.
52. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2018. – 26 с.
53. Гришина, М. Н. Получение водостойких магнезиальных вяжущих с использованием местного сырья и отходов промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / М. Н. Гришина. – Барнаул, 1998. – 21 с.
54. Грубенман, У. Метаморфизм горных пород [Текст] / У. Грубенман, П. Ниггли. – Москва-Ленинград: ГЕОРАЗВЕДИЗДАТ, 1933. – 376 с.
55. Гурова, Е. В. Исследование поверхностных свойств белковых растворов для получения технического пенообразователя / Е. В. Гурова // Омский научный вестник. – 2004. – №. 3. – С. 64 – 66.
56. Деревянко, В. Н. Физико-механические свойства магнезиального камня / В. Н. Деревянко, А. П. Полтавцев, А. А. Максименко, Н. В. Кондратьева // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – 2013. – № 1. – С. 13 – 20.

57. Добрецов, Н. Л. Фации метаморфизма [Текст] / Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто, В. С. Соболев, Н. В. Соболев, В. В. Хлестов. – М.: Недра, 1970. – 432 с.
58. Добрецов, Н. Л. Фации регионального метаморфизма высоких давлений / Н. Л. Добрецов, В. С. Соболев, Н. В. Соболев, В. В. Хлестов. – М.: Недра, 1974. – 328 с.
59. Душевина, А. М. Разработка способов комплексного использования доломитов: На примере доломитов Таензинского: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / А. М. Душевина. – Барнаул, 2005. – 18 с.
60. Елисеев, Н. А. Метаморфизм [Текст] / Н. А. Елисеев. – Недра, 1959. – 418 с.
61. Жукова, И. А. Магнезит, брусит, дунит / И. А. Жукова. – Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. – Москва, 2013. – Вып. 39. – 45 с.
62. Зимич В. В. Эффективные магнезиальные материалы строительного назначения с пониженной гигроскопичностью: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / В. В. Зимич. – Челябинск, 2010. – 23 с.
63. Зимич, В. В. Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормагнезиального камня путем введения трехвалентного железа / В. В. Зимич, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Т. Н. Черных // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 58 – 61.
64. Зимич, В. В. Формирование структуры и свойств магнезиального камня, модифицированного соединениями двух- и трехвалентных металлов / В. В. Зимич, Л. Я. Крамар // сб. докладов. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2009. – С. 93 – 97.
65. Зырянова, В. Н. Водостойкие композиционные магнезиальные вяжущие вещества на основе природного и техногенного сырья: автореф. дис. ... док. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / В. Н. Зырянова. – Томск, 2010., – 40 с.

66. Ивашов, П. В. Брусит – новое природное магниевое минеральное сырье дальнего востока России / П. В. Ивашов // Устойчивое развитие горных территорий. – 2009. – №. 2. – С. 27 – 30.
67. Ильина, В. П. Высокомагнезиальное сырье Карелии и перспективы его использования / В. П. Ильина, Т. В. Попова, П. В. Фролов // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: КарНЦ РАН. – 2011. – С. 190 – 196.
68. Кабанов, В. С. Магнезиальные оксихлоридные цементы. Продукты твердения и их растворимость / В. С. Кабанов // Горнопромышленные отходы как сырье для производства строительных материалов. – М.:РАН, Кольский научный центр им. Кирова, 1992. – С. 78 – 83.
69. Каприелов, С. С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Ю. Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4 – 5.
70. Капустина, И. Б. Исследование возможности получения магнезиально-минеральной матрицы на основе доломита для иммобилизации радиоактивных отходов / И. Б. Капустина, В. Н. Соловьев, Г. И. Фокина, А. С. Левчук // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2012. – №. 4. – С. 17 – 23.
71. Касиков, А. Г. Водостойкие магнезиальные вяжущие на основе продуктов переработки шлака цветной металлургии / А. Г. Карасиков, В. В. Тюкавкина, Б. И. Гуревич, Е.А. Майорова // Строительные материалы, 2012, № 11. – С. 70 – 73.
72. Килессо, С. И. Пеномагнезит, его свойства и технология производства [Текст] / С. И. Килессо, А. В. Иванова. – М.: Изд-во Мин-ва коммунал. хоз-ва РСФСР. – 1974. – 31 с.
73. Клейкова, Н. И. Строительные камни. Том 2. Часть 7. Уральский федеральный округ / Н. И. Клейкова. – Государственный баланс запасов

полезных ископаемых Российской Федерации. – Москва, 2012. – Вып. 76. – С. 373 – 563

74. Корнилова, В. П. Минералы группы серпентина из кимберлитовых пород Якутии / В. П. Корнилова, Л. В. Никишова, К. Н. Никишов // Парагенезы минералов кимберлитовых пород. Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР. – 1981. – 65 с.

75. Кошелев, В. А. Разработка составов магниезиального 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.

76. Крамар, Л. Я. Бетоны на магниезиальных вяжущих для водостойких полов / Л. Я. Крамар, А. С. Королев, В. М. Горбаненко, С. В. Нуждин // Сб. докладов научно-практической конференции «Проблемы повышения надежности и качества строительства» (3.04.2003). Челябинск. – 2003. – С. 12 – 18.

77. Крамар, Л. Я. Обжиг бруситовой породы для получения магниезиального вяжущего строительного назначения / Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных // Популярное бетоноведение. – 2009. – №5. – С. 47 – 53.

78. Крамар, Л. Я. Особенности твердения магниезиального вяжущего / Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Б. Я. Трофимов / Цемент и его применение. – 2006. – №. 5. – С. 58 – 61.

79. Крамар, Л. Я. Применение серпентиновых отходов добычи хризотил-асбеста в производстве строительных материалов / Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, А. А. Орлов, В. В. Прокофьева // Сухие строительные смеси. – 2011. – №. 2. – С. 14 – 16.

80. Крамар, Л. Я. Теоретические основы и технология магниезиальных вяжущих и материалов: автореф. дис. ... док. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / Л. Я. Крамар. – Челябинск, 2007. – 36 с.

81. Кривобородов, Ю. Р. Применение вторичных ресурсов для получения цемента /Ю. Р. Кривобородов, И. Ю. Бурлов, А. Ю. Бурлов/ Строительные материалы. – 2009. – №2. – С.44 – 45.
82. Кривобородов, Ю. Р. Специальные цементы [Текст]: учеб. пособие / Ю. Р. Кривобородов, Т. В. Кузнецова – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 64 с.
83. Крыжановский В. И. Месторождение серпентин-асбеста в Березовской, Каменской, и Монетной дачах на Урале / В. И. Крыжановский / Тр. Геол. Музея им. Петра В. б. Имп. Акад. Наук. – 1907. – Т. 1. – №. 3. – С. 57 – 79.
84. Кузнецов, А. М. Технология вяжущих веществ и изделий из них [Текст] / А. М. Кузнецов. – М.: Высшая школа, 1963. – 455 с.
85. Кузнецова, Т. В. Использование минеральных добавок – резерв увеличения объема производства цемента / Т. В. Кузнецова / Alitiinform, 2009. – № 2. – С. 28 – 36.
86. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
87. Кузьменков, М. И. Интенсификация процесса декарбонизации доломита солевыми добавками / М. И. Кузьменков, Е. В. Марчик, Р. Я. Мельникова // Работа в рамках ГКПНИ «Химические реагенты и материалы». – Минск.: Белорусский государственный технологический университет, 2009. – 9 с.
88. Лотов, В. А. Магнезиальный цемент повышенной водостойкости / В. А. Лотов, Н. А. Митина // Вестник науки Сибири. – 2011. – №. 1 (1). – С. 673-767.
89. Лыткина, Е. В. Ксилолитовые и костролитовые строительные материалы с использованием композиционного магнезиального вяжущего, содержащего диабаз / Е. В. Лыткина // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2010. – №. 9. – С. 26 – 29.

90. Маракушев, А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород [Текст] / А. А. Маракушев. – Наука, 1965. – 327 с.
91. Маткович, В. Магнезиальный цемент (цемент Сореля) / В. Маткович, И. Рогич // Шестой международный конгресс по химии цемента. – Том 2. – Книга 1. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 94 – 100.
92. Матур, С. М. Геология докембрийских месторождений алмазов Индии / С. М. Матур // Геология и полезные ископаемые древних платформ: материалы Индо-Советского симпозиума по науке о Земле, Москва, сентябрь 1981 г. – 1984. – 116 с.
93. Милковский, А. В. Минералогия [Текст] / А. В. Милковский, О. В. Кононов. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 312 с.
94. Моргун, Л. В. Пенобетон [Текст] / Л. В. Моргун – Ростов-на-Дону: Рост. гос. строит. ун-т, 2012. – 154 с.
95. Носов, А. В. Высокопрочное доломитовое вяжущее / А. В. Носов, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар, Е. А. Гамалий // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – Т. 13. – №. 1. – С. 30 – 37.
96. Носов, А. В. Магнезиальное вяжущее из доломитов и материалы на его основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / А. В. Носов. – Челябинск, 2014. – 24 с.
97. Носов, А. В. Эффективность различных добавок-интенсификаторов при обжиге доломитов / А. В. Носов, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар // Строительные материалы. – 2014. – №. 6. – С. 71 – 71.
98. Нуждин, С. В. Комплексно модифицированное магнезиальное вяжущее и бетоны на его основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / С. В. Нуждин. – Челябинск, 2006. – 23 с.
99. Орлов, А. А. и др. Низкообжиговое магнезиальное вяжущее из бруситовых пород / А. А. Орлов, Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Б. Я. Трофимов, Е. С. Белобородова // Вестник Южно-Уральского государственного

университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2010. – №. 33 (209). – С. 25 – 28.

100. Орлов, А. А. Магнезиальное вяжущее низкотемпературного обжига из бруситовых пород и материалы на его основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / А. А. Орлов. – Челябинск, 2012. – 24 с.

101. Орлов, А. А. Сульфатно-магнезиальная композиция и сухие штукатурные смеси на ее основе / А. А. Орлов, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2009. – №. 35 (168). – С. 39 – 42.

102. Орлов, А. А. Энергосбережение при получении магнезиального вяжущего строительного назначения / А. А. Орлов, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов // Строительные материалы. – 2011. – №8(680). – С. 58 – 61.

103. Пат. 1749211 МПК4 С 04 В 38/08. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных формовочных изделий / М. Н. Петросян. – № 4893126/33; заявл. 17.10.90; опубл. 23.07.92; Бюл. № 27, 3 с.

104. Пат. 2090535 МПК7 6 С 04 В 28/30. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий и способ ее получения / Г. В. Спиринов. – № 95108209/03; заявл. 31.05.95; опубл. 20.09.97, 3 с.

105. Пат. 2107675 Российская Федерация, МПК6 С 04 В 38/02. Газобетон / В. Н. Воронин. – № 97111151/03; заявл. 11.07.97; опубл. 27.03.98, 4с.

106. ПБ 03-576-03 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением – М.: Стандартинформ, 2012 г. – 12 с.

107. Петров, А. П. О генезисе «аморфных» магнезитов и их практическом значении / А. П. Петров // Высокомагнезиальное сырье. - М.: Наука, 1991. – 128 с.

108. Петров, В. П. Высокомагнезиальное минеральное сырье [Текст] / В. П. Петров. – Наука, 1991. – 336 с.

109. Прокофьева, В. В. Строительные материалы на магнезиальном сырье / В. В. Прокофьева, З. В. Багаутдинов, Г. А. Денисов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 1999. – №2. – С. 30 – 31.
110. Розов, М. Н. Интенсификация производства клинкера во вращающихся печах / М. Н. Розов, Б. И. Нудельман, И. Т. Уварова // Цемент. – 1961. – №5. – С. 14 – 15.
111. Рудакова, С. И. Строительные камни / С. И. Рудакова. - Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. – Москва. – 1995. – Вып. 66. – 539 с.
112. Самченко, С. В. Влияние микрокремнезема на свойства водостойких магнезиальных вяжущих / С. В. Самченко, О. А. Белимова, Т. А. Лютикова // Экспресс-обзор ВНИИЭСМ. Серия 1. Цементная промышленность. – 1999. – Выпуск 4. – С. 15 – 20.
113. Самченко, С. В. Модифицирование макро - и микроструктуры композиционных материалов гидросиликатами кальция / С. В. Самченко, Е. М. Макаров// Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20. – № 4. – С.20 – 24.
114. Сватовская, Л. Б. Модели строения твердого тела и процессы твердения / Л. Б. Сватовская // Цемент. – 1990. – № 5. – С. 11 – 12.
115. Сизиков, А. М., Пути повышения качества магнезиальных бетонов [Текст] / А. М. Сизиков, Е. В. Шаповалова. – Омск: СибАДИ, 2009. – 94 с.
116. Складорова, Г. Ф. Перспективы комплексного использования магнезитового сырья месторождений Дальнего Востока / Г. Ф. Складорова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – №. 1. – С. 302 – 309.
117. Смирнов, В. А. Бетоны на основе магнезиальных вяжущих для устройства полов промзданий : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / – В. А. Смирнов. – Москва, 2005. – 24 с.

118. Смолин, П. П. К вопросу о генезисе Саткинских магнезитов / П. П. Смолин // Тезисы докладов I Уральского петрографического совещания. – 1961. – Т. 3. – С. 281 – 282.
119. Смолин, П. П. Минерагения, проблемы развития сырьевых баз и рационального использования магнезита, брусита и талька / П. П. Смолин // Сборник: Высокомагнезиальное минеральное сырье – М.: Наука, 1991. – 336 с.
120. Сутула, И. Г. Смешанные магнезиальные вяжущие из низкообжигового брусита и материалы на их основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / И. Г. Сутула. – Барнаул, 2008. – 22 с.
121. Сычев, М. М. Некоторые аспекты химической активности цементов и бетонов / М. М. Сычев, Л. Б. Сватовская // Цемент. – 1979. – № 4. – С. 13 – 14.
122. Тарасов, А. Г. Доломит для металлургии / А. Г. Тарасов. – Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. – Москва, 2013. – Вып. 71. – 51 с.
123. Тимашев, В. В. Синтез и исследование комплексных солей кальция / В. В. Тимашев, Л. И. Сычева, Е. М. Нестерина // Труды Всесоюзного совещания по гидратации и твердению вяжущих. – Львов, 1981. – С. 49 – 52.
124. Торопов, Н. А. О механизме действия щелочных минерализаторов на диссоциацию карбоната кальция / Н. А. Торопов, И. Г. Лугинина // Неорганические материалы, 1969. – т.V. – №5. – С. 914 – 920.
125. ТУ 1500-002-23860774-99 Магнезит сырой дробленый классифицированный Халиловского месторождения. – 10 с.
126. ТУ 2111-088-00209527-2000 Концентрат минеральный галит (соль каменная для технического применения). – 6 с.
127. ТУ 2453-001-00279870-04 "Смола древесная омыленная "СДО". – 6 с.
128. ТУ 2481-008-80824910-2012 Пенообразователь ПБ-Формула-2012. – 7 с.
129. ТУ 2483-003-13420175-2015 Протеиновый пенообразователь (Эталон). – 10 с.

130. ТУ 5744-001-60779432-2009 Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия. – 12 с.
131. ТУ 7266-001-72664728-2014. Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия. – 12 с.
132. Хорошавин, Л. Б. Магнезиальные огнеупоры [Текст] / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 576 с.
133. Чайковский И. И. и др. Эвапоритовые месторождения Пермского Прикамья и их минеральные ассоциации / И. И. Чайковский, Т. А. Калинина, О. В. Коротченкова, Е. П. Чиркова // Месторождения камнесамоцветного и нерудного сырья различных геодинамических обстановок (XVI Чтения памяти академика А. Н. Заварицкого). Екатеринбург: ИГГ. – 2015. – С. 201 – 206.
134. Черных, Т. Н. Магнезиальные вяжущие из бруситовой породы Кульдурского месторождения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / Т. Н. Черных. – Челябинск, 2005. – 22 с.
135. Черных, Т. Н. Математическая модель для назначения составов хлормagneзиальных композиций / Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, А. А. Орлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математическое моделирование и программирование. – 2016. – Т. 9. – №. 1. – С. 137 – 145.
136. Черных, Т. Н. Физико-химические закономерности получения энергоэффективных магнезиальных вяжущих веществ с улучшенными характеристиками и материалов на их основе: автореф. дис. ... док. техн. наук: 05.17. 11 [Текст] / Т. Н. Черных. – Томск, 2016. – 37 с.
137. Шамшуров, В. М. Исследование кинетики диссоциации карбонатов в технологических смесях / В. М. Шамшуров, Т. И. Тимошенко // Энерго- и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: Сб. докл. Междунар. науч. – практич. конф. (3-5 октября 2000 г.) – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. – Ч. 1. – С. 349 – 355.

138. Шахова, Л. Д. Технология пенобетона. Теория и практика [Текст]: монография / Л. Д. Шахова. – Москва: Изд-во АСВ, 2010. – 246 с.
139. Шелихов, Н. С. Магнезиально-известковые огнеупоры из минерального сырья Татарстана / Н. С. Шелихов, Р.З. Рахимов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №7. – С. 41 – 44.
140. Шелягин, В. В. Магнезиальный цемент (сырье, технология получения и свойства) [Текст] / В. В. Шелягин. – Санкт–Петербург: «Перспектив науки», 2006. – 206 с.
141. Штунц, Х. Минералогические таблицы / Х. Штунц; перевод с немецкого Т. А. Яковлевой, О. А. Арбузовой, В. Е. Гордеевой; под общ. ред. А. С. Поваренных. – М.: Гос. научно-техн. изд-во лит. по горному делу, 1962. – 654 с.
142. Щербакова, Т. А. Новое высокомагнезиальное карбонатное сырье для огнеупорной промышленности России / Т. А. Щербакова, А. И. Шевелёв, П. П. Сенаторов // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 5. – С. 11 – 15.
143. Щипцов, В. В. Магнезиальное сырье: история, мировой потенциал и ресурсы Карелии / В. В. Щипцов // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: КарНЦ РАН. – 2012. – С. 45 – 61.
144. Электронный вариант картотеки ASTM компании CmpphysLaboratory [Электронный ресурс], 1994.
145. Юхневский, П. И. Строительные материалы и изделия: учебное пособие [Текст] / П. И. Юхневский, Г. Т. Широкий. – Мн.: Технопринт, 2004. – 476 с.
146. Akaо, M. The hydrogen bonding of hydromagnesite / M. Akaо, S. Iwai // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1977. – Т. 33. – №. 4. – С. 1273 – 1275.
147. 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.

148. Averina, G. F. Identification of principles for calculating composition of heavy magnesia concrete / G. F. Averina, E. V. Lazarevich, E. S. Skopina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – T. 451. – №. 1. – C. 012033.
149. Averina, G. F. Unified assessment technique for magnesium production waste to be applied in construction / G. F. Averina, T. N. Chernykh, L. Y. Kramar, B. Y. Trofimov // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2017. – T. 1800. – №. 1. – C. 020003.
150. Bariand, P. Hydromagnesite from Soghan, Iran / P. Bariand, F. P. Cesbron, H. Vachey, M. Sadrzadeh // Mineralogical Record. – 1973. – T. 4. – P. 18 – 20.
151. Bearat, H. Magnesium hydroxide dihydroxylation / Carbonation reaction process: implications for carbon dioxide mineral sequestration / H. Bearat, M. J. McKelvy, A. V. G. Chizmeshya, R. Sharma, R. W. Carpenter // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – No 85 (4) – P. 742–748.
152. Beruto, D. T. Effect of mixtures of H₂O (g) and CO₂ (g) on the thermal half decomposition of dolomite natural stone in high CO₂ pressure regime / D. T. Beruto, R. Vecchiattini, M. Giordani // Thermochemica Acta. – 2003. – 404. – P. 25 – 33.
153. Biliuski, H. Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements / H. Biliuski, B. Matcovic, C. Mazuranic, T. Zumic // J. Amer. Ceram. Soc., 1984. – Vol. 67. – 2. – P. 266 – 269.
154. Bishimbaev, V. Complex use of mineral and technogenic magnesia raw materials for the production of building materials and products / V. Bishimbaev, T. Khydyakova, V. Verber, K. Gapparova // Journal «Industry of Kazakhstan». – 2011. – № 69. – P.71 – 73.
155. Budd, D. A. Cenozoic dolomites of carbonate islands: Their attributes and origin/ D. A. Budd // Earth Science Reviews, 1997, v. 42, P. 1 – 47.
156. Carmichael, S. K. Formation of Replacement Dolomite in the Latemar Carbonate Buildup, Dolomites, Northern Italy: Part 1. Field Relations, Mineralogy,

and Geochemistry / S. K. Carmichael, J. M. Ferry, W. F. McDonough // *Am. Journal of Science*. – 2008. – v. 308. – P. 851 – 884.

157. Carmichael, S. K. Formation of Replacement Dolomite in the Latemar Carbonate Buildup, Dolomites, Northern Italy: Part 2. Origin of the Dolomitizing Fluid and the Amount and Duration of Fluid Flow / S. K. Carmichael, J. M. Ferry // *Am. Journal of Science*. – 2008. – v. 308. – P. 885 – 904.

158. Catti, M. Static compression and H disorder in brucite, Mg(OH)₂, to 11 GPa: a powder neutron diffraction study / M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1995. – T. 22. – №. 3. – P. 200 – 206.

159. Erdman, S. V. Magnesia binder preparation from local natural and technogenic raw materials / S. V. Erdman, K. M. Gapparova, T. M. Khudyakova, A. V. Tomshina // *Procedia Chemistry*. – 2014. – №10. – P. 310 – 313.

160. Hill, C. A. Cave minerals of the world / C. A. Hill, P. Forti, T. R. Shaw. – Huntsville: National speleological society, 1997. – T. 238. – 463 p.

161. Hrabe, Z. The influence of water vapour on decomposition of magnesite and brucite / Z. Hrabe, S. Svetik // *Thermochimica Acta*. – 1985. – №92. – P. 653 – 656.

162. Isetti, G. Ricerchesulla struttura della Brucite / G. Isetti // *Periodico di Mineralogia*. – 1965. – T. 34. – P. 327 – 335.

163. Mercier, G. Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation. / G. Mercier, J. F. Blais, E. Cecchi, S. P. Veetil, L. C. Pasquier, S. Kentish. – U.S. Patent Application No. 10/150,079. – 20 p.

164. Nahdi, K. Mg(OH)₂dehydroxylation: A kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA) / K. Nahdi, F. Rouquerol, M. T. Ayadi // *Solid State Sciences*. – 2009. – №11. – P. 1028 – 1034.

165. Offenlegungsschrift 4040180.4 A 1 Bundesrepublik Deutschland, Int CI5 C 04 B 38/02. Offenlegungsschrift / Peter Dr. -anmeldetag 15.12.90; offenlegungstag 17.06.92, – 6 p.

166. Uryasheva N. N. Research of the magnesia cement stability to the impact of corrosive biological environments / N. N. Uryasheva, O. I. Kovaleva,

N. V. Kovalev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – T. 451. – №. 1. – C. 012035.

167. Wilson, E. N. Dolomitization front geochemistry, fluid flow patterns, and the origin of massive dolomite: The Triassic Latemar buildup, Northern Italy / E. N. Wilson, L. A. Hardie, O. M. Phillips // American Journal of Science, 1990. – v. 290. – P. 741 – 796.

168. Xia, X. Equation of state of brucite; single-crystal Brillouin spectroscopy study and polycrystalline pressure-volume-temperature measurement / X. Xia, D. J. Weidner, H. Zhao // American Mineralogist. – 1998. – T. 83. – №. 1 – 2. – P.68 – 74.

169. XuLingling Dolomite used as raw material to produce MgO based expansive agent / XuLingling, Deng Min // Cement and Concrete Research. – 2005. – №35. – P. 1480 – 1485.

170. Zhang, C. Hunan daxuexuebao. Zuranxexueban / C. Zhang, D. Deng. // J. Hunan Univ. Natur. Sci. – 1994. – 21. – № 4. – P. 121 – 128.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(Обязательное)

Результаты дифференциально-термического и рентгенографического анализов образцов магниальных пенобетонов в суточном возрасте

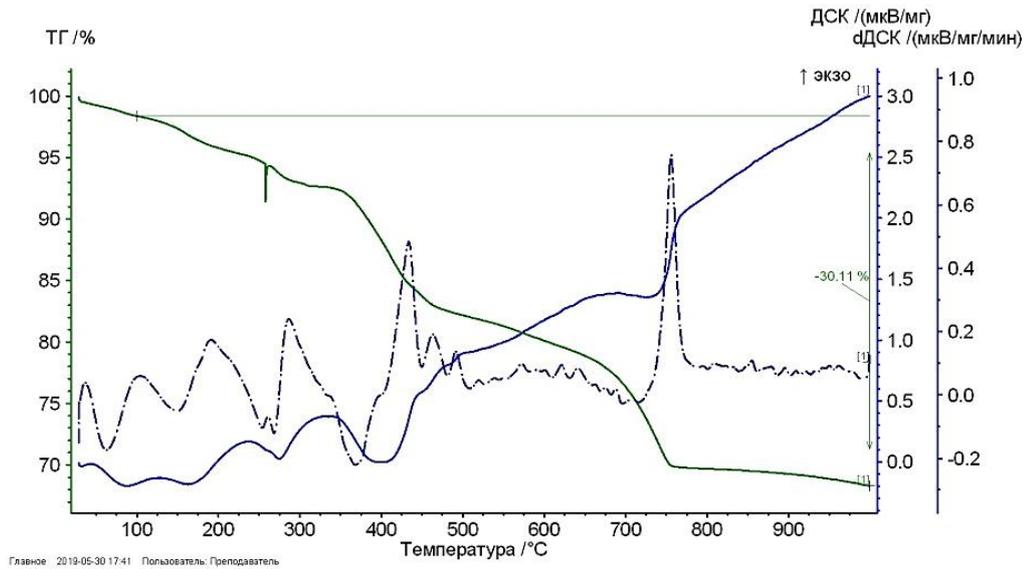


Рисунок А.1 – Дериватограмма образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,18 \text{ г/см}^3$

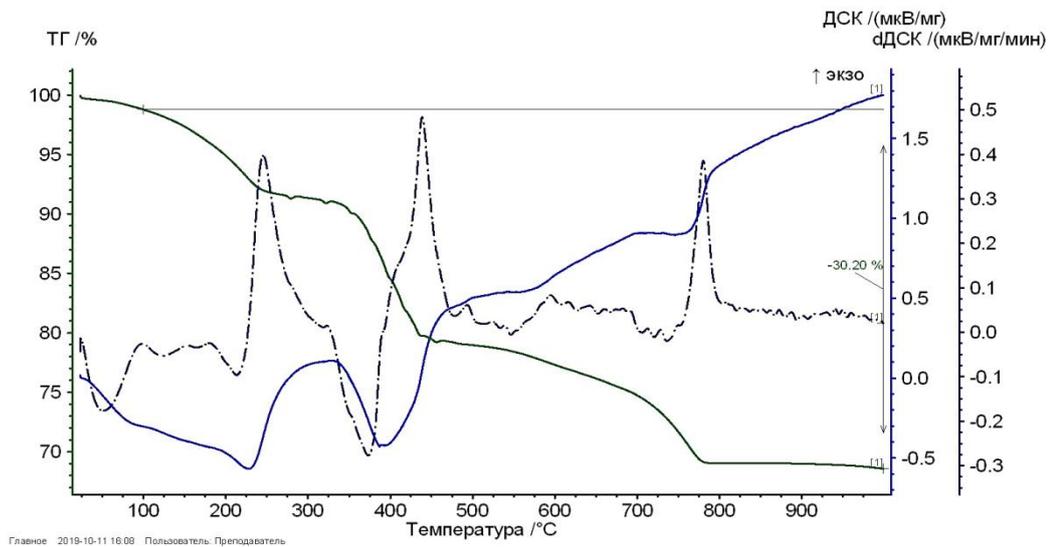


Рисунок А.2 – Дериватограмма образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,18 \text{ г/см}^3$

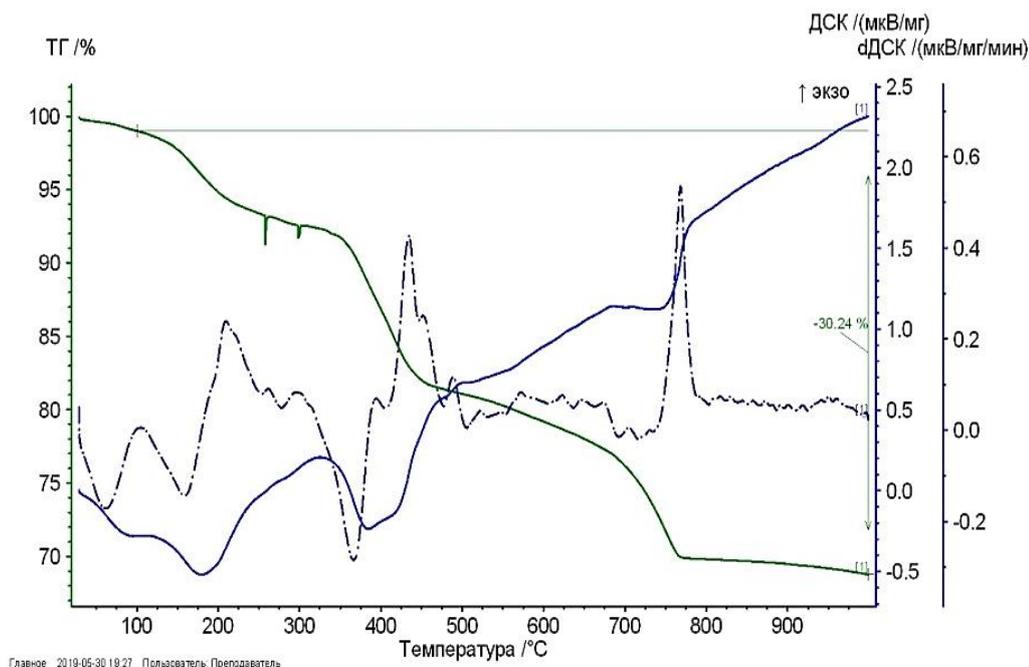


Рисунок А.3 – Дериватограмма образца пенобетона, модифицированного 30 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,18 \text{ г/см}^3$

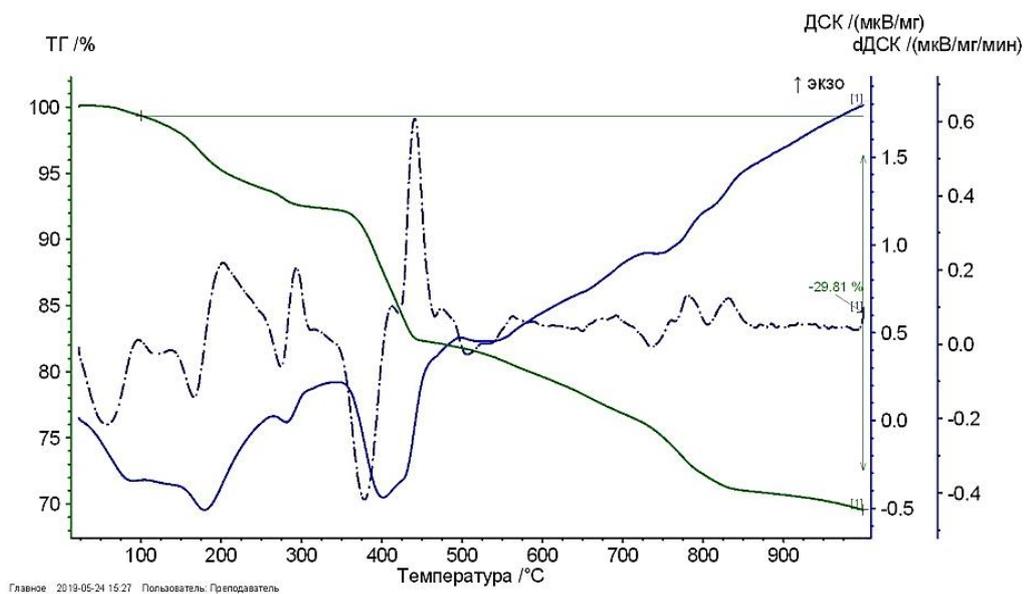


Рисунок А.4 – Дериватограмма образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

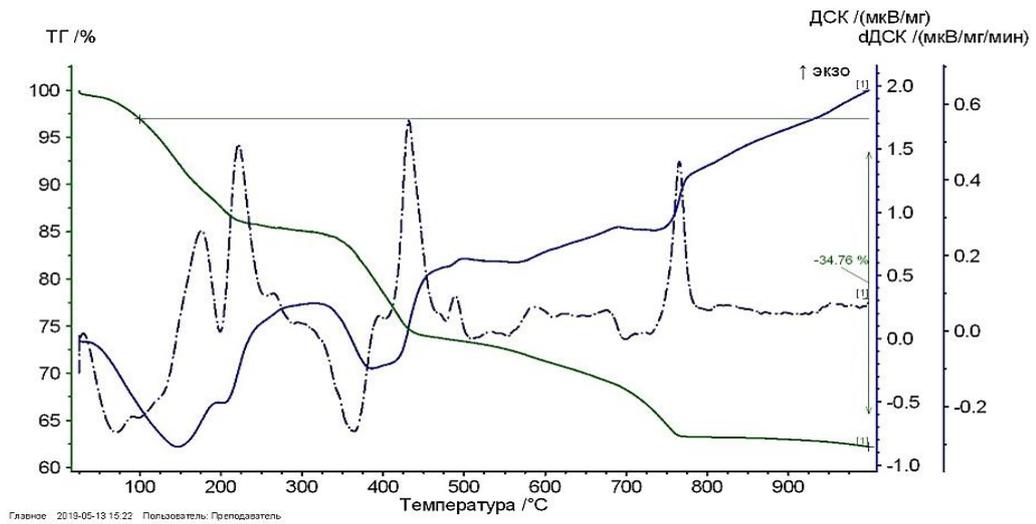


Рисунок А.5 – Дериватограмма образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

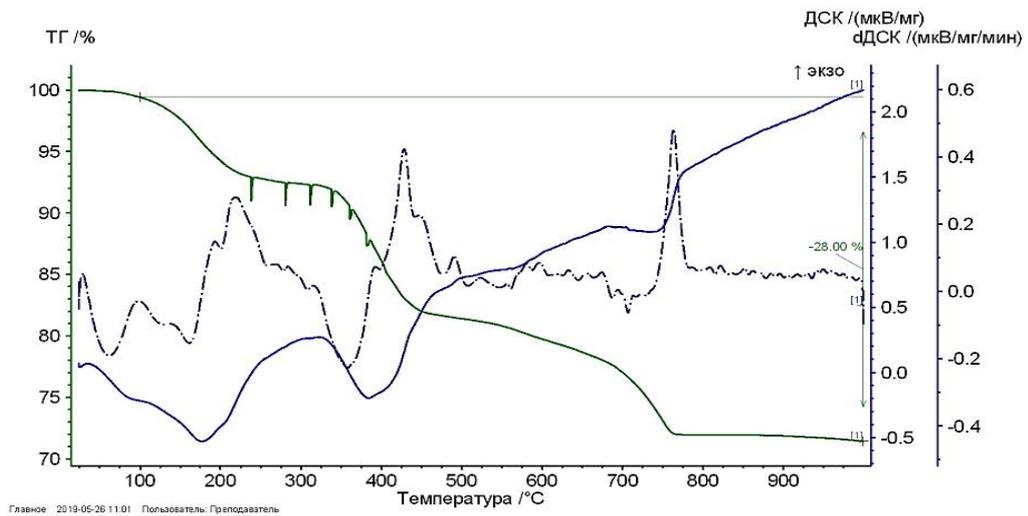


Рисунок А.6 – Дериватограмма образца пенобетона, модифицированного 30 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

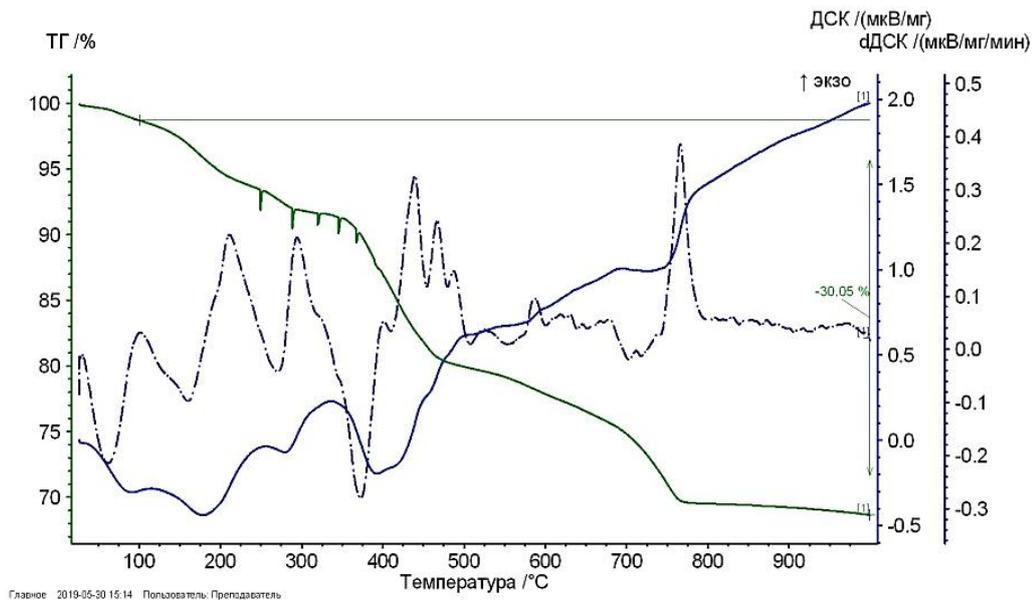


Рисунок А.7 – Дериватограмма образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

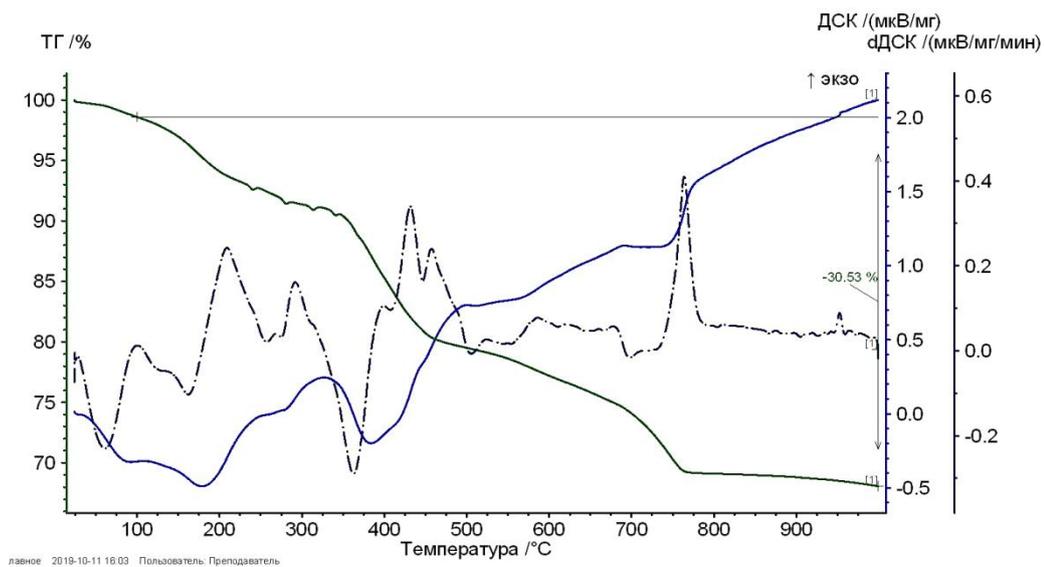


Рисунок А.8 – Дериватограмма образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$

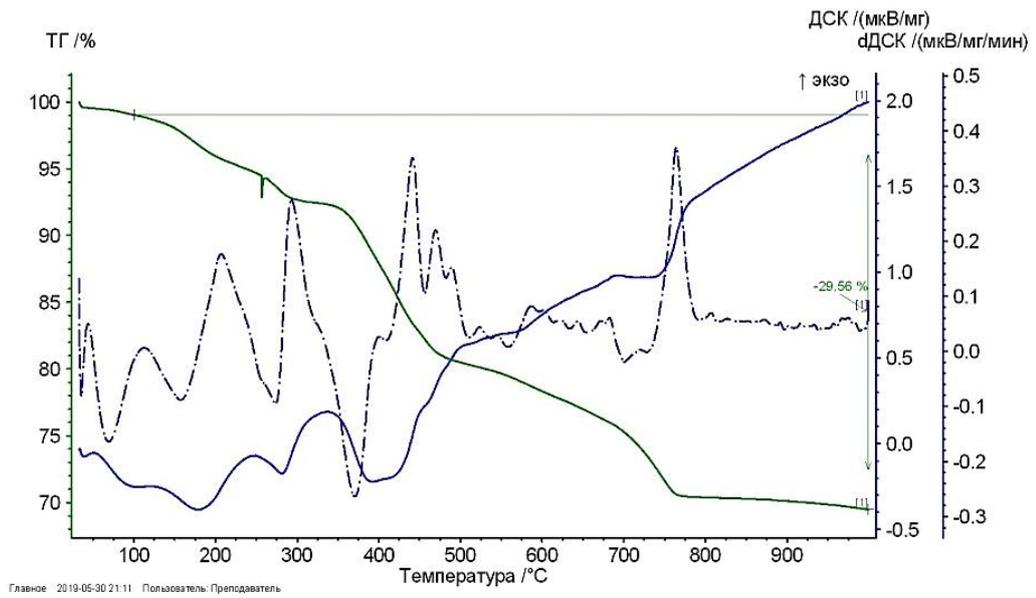


Рисунок А.9 – Дериватограмма образца пенобетона, модифицированного 30 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$

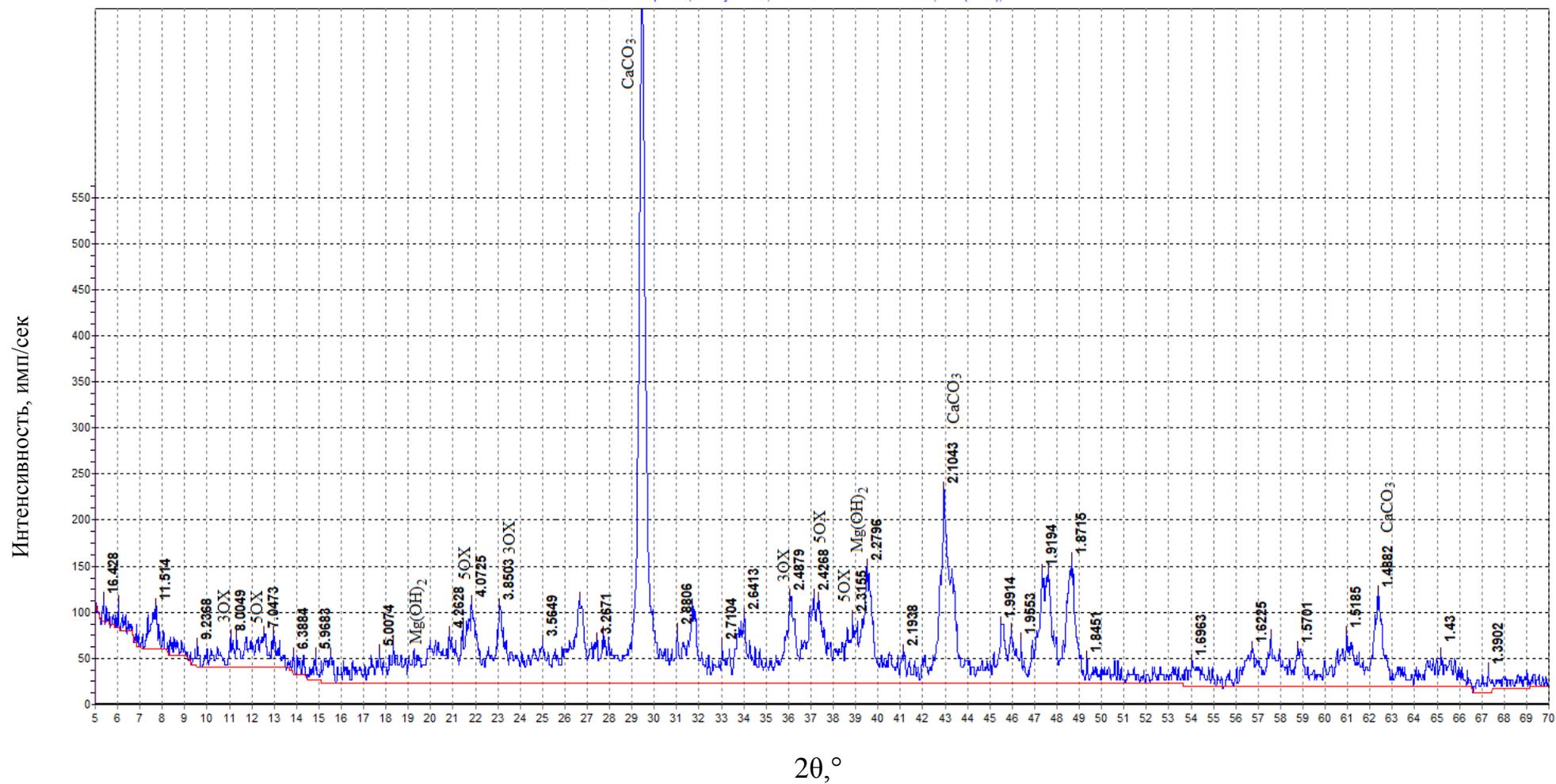


Рисунок А.10 – Рентгенограмма образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,18 г/см³

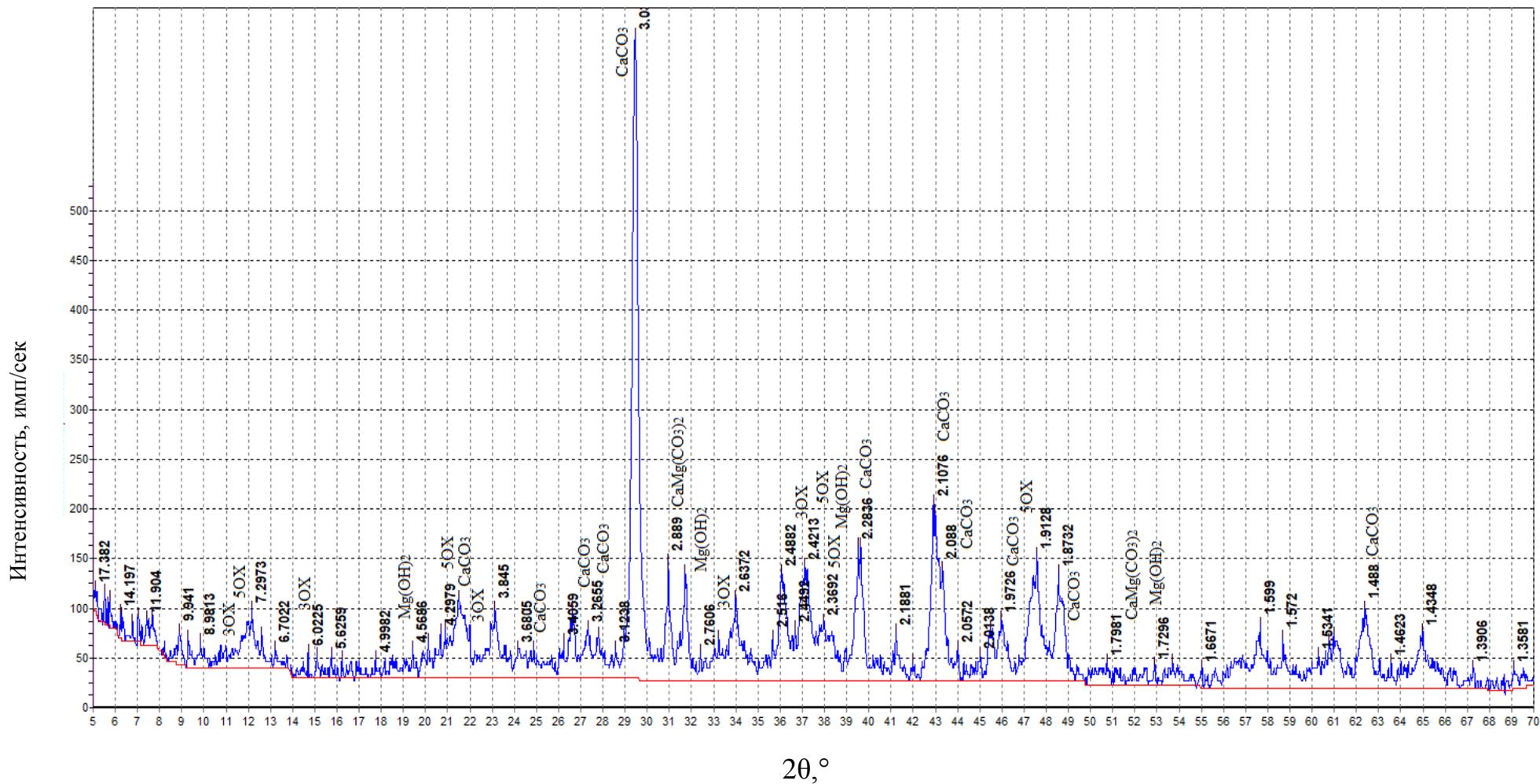


Рисунок А.11 – Рентгенограмма образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,18 г/см³

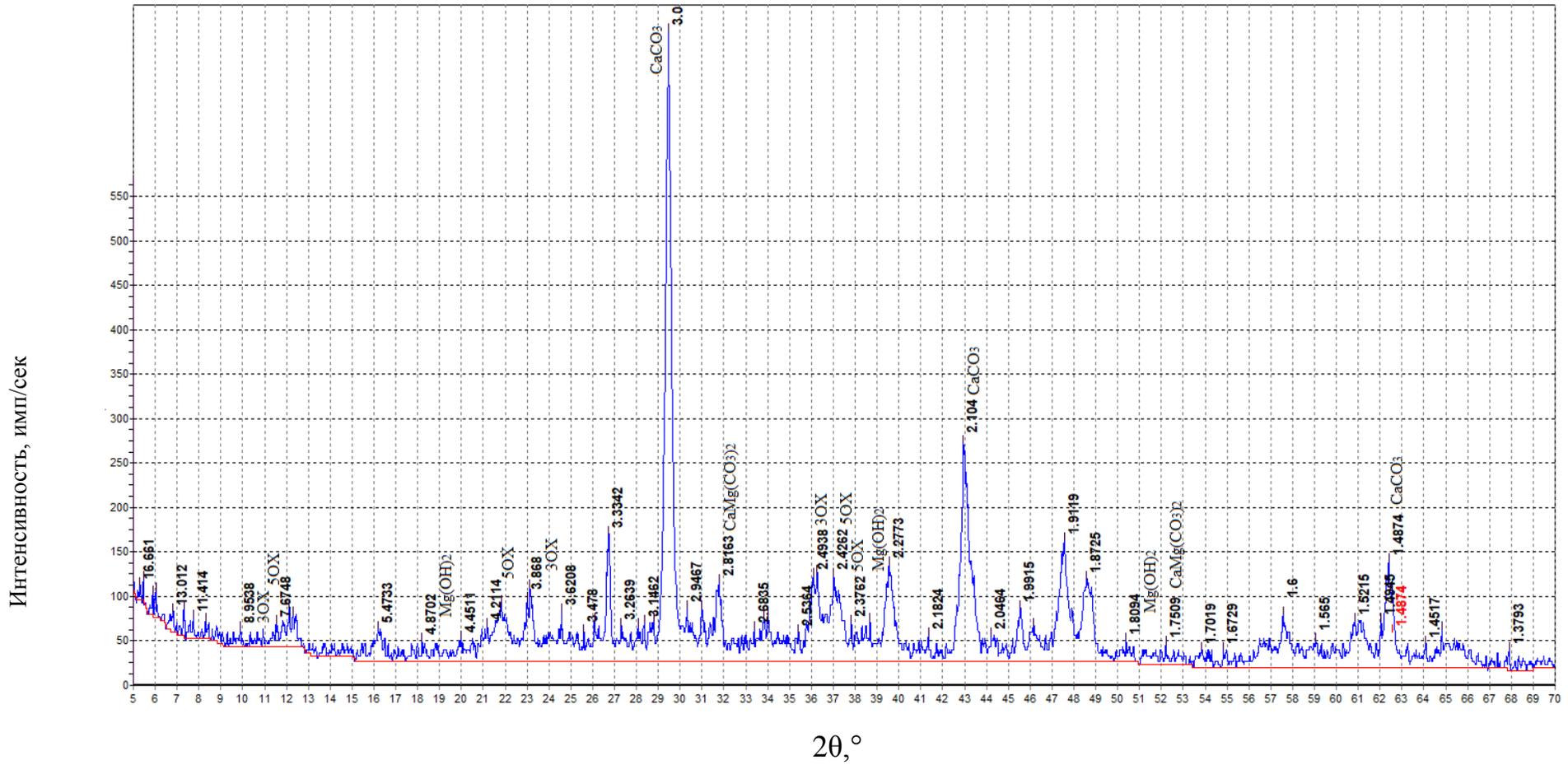


Рисунок А.13 – Рентгенограмма образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,2 г/см³

Интенсивность, имп/сек

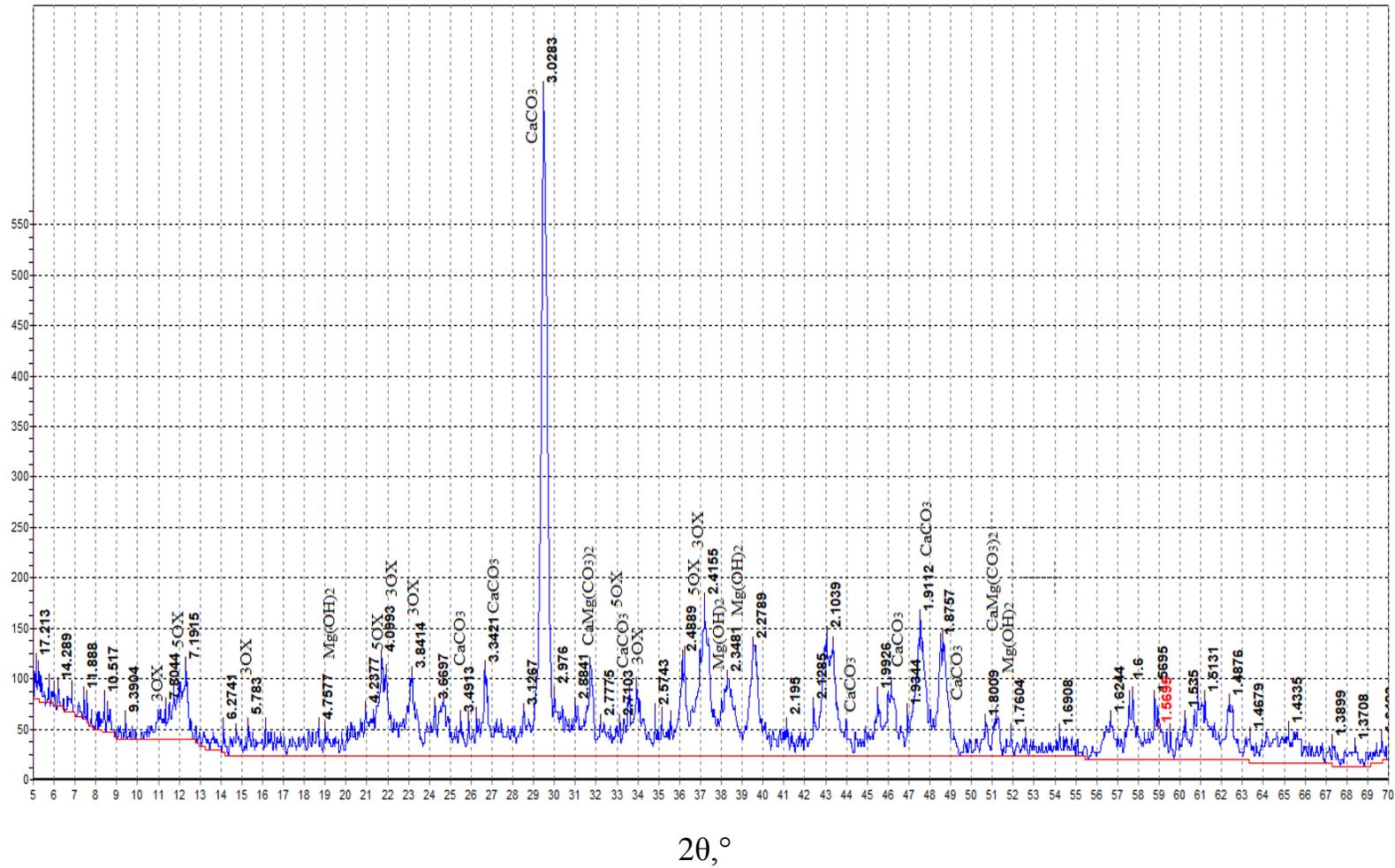


Рисунок А.14 – Рентгенограмма образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,2 г/см³

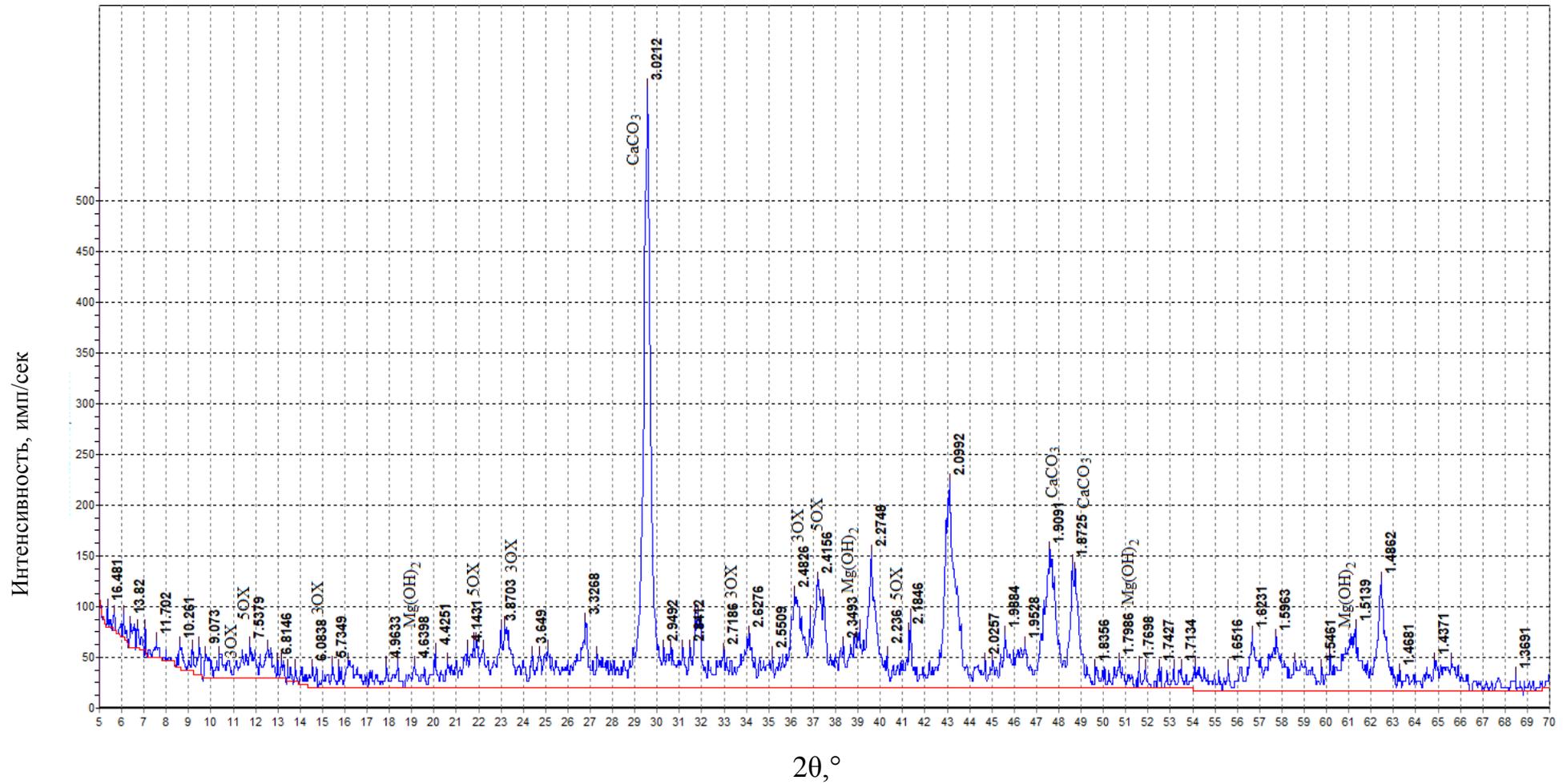


Рисунок А.15 – Рентгенограмма образца пенобетона, модифицированного 30 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,2 г/см³

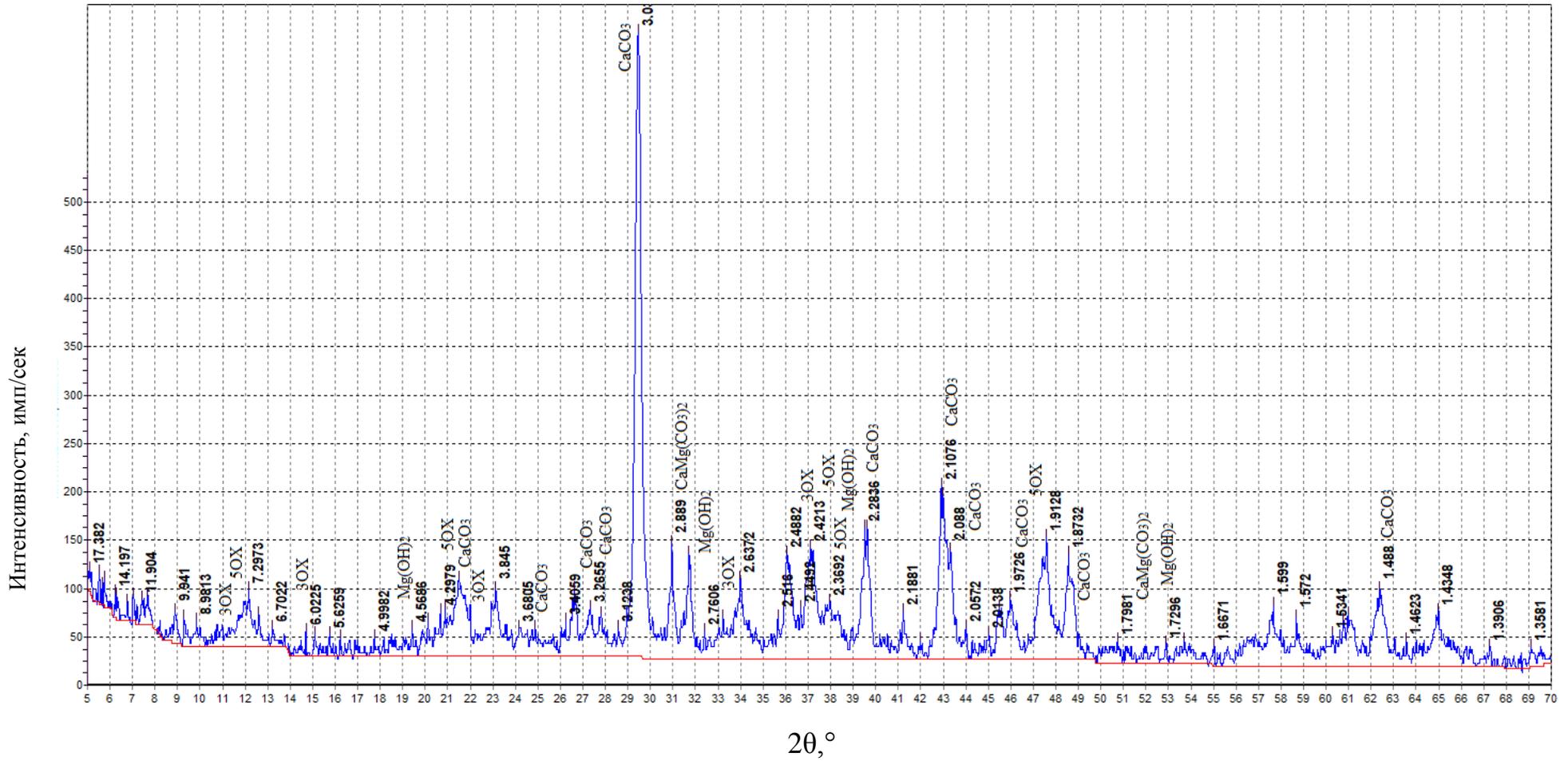


Рисунок А.16 – Рентгенограмма образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,22 г/см³

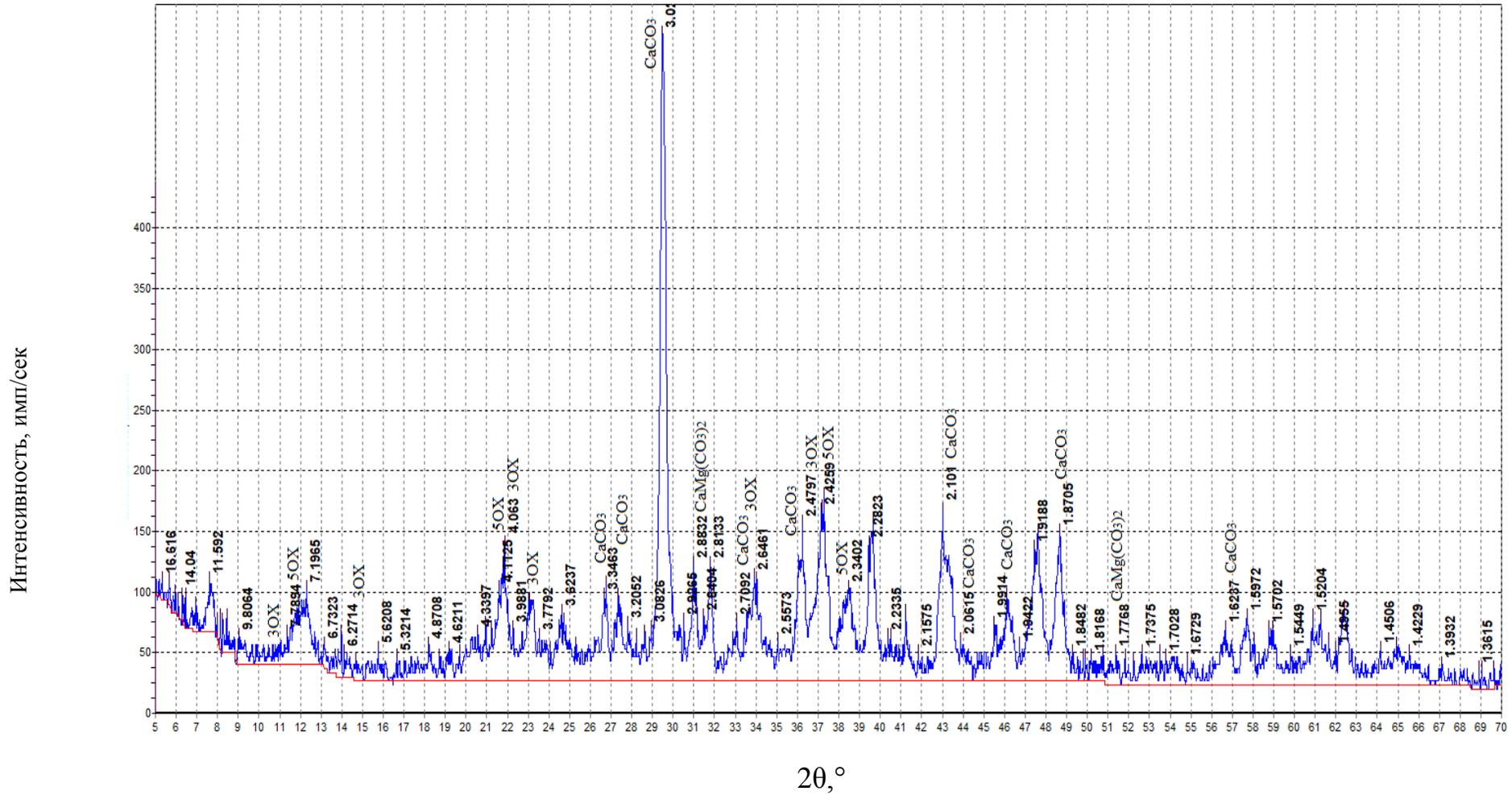


Рисунок А.17 – Рентгенограмма образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,22 г/см³

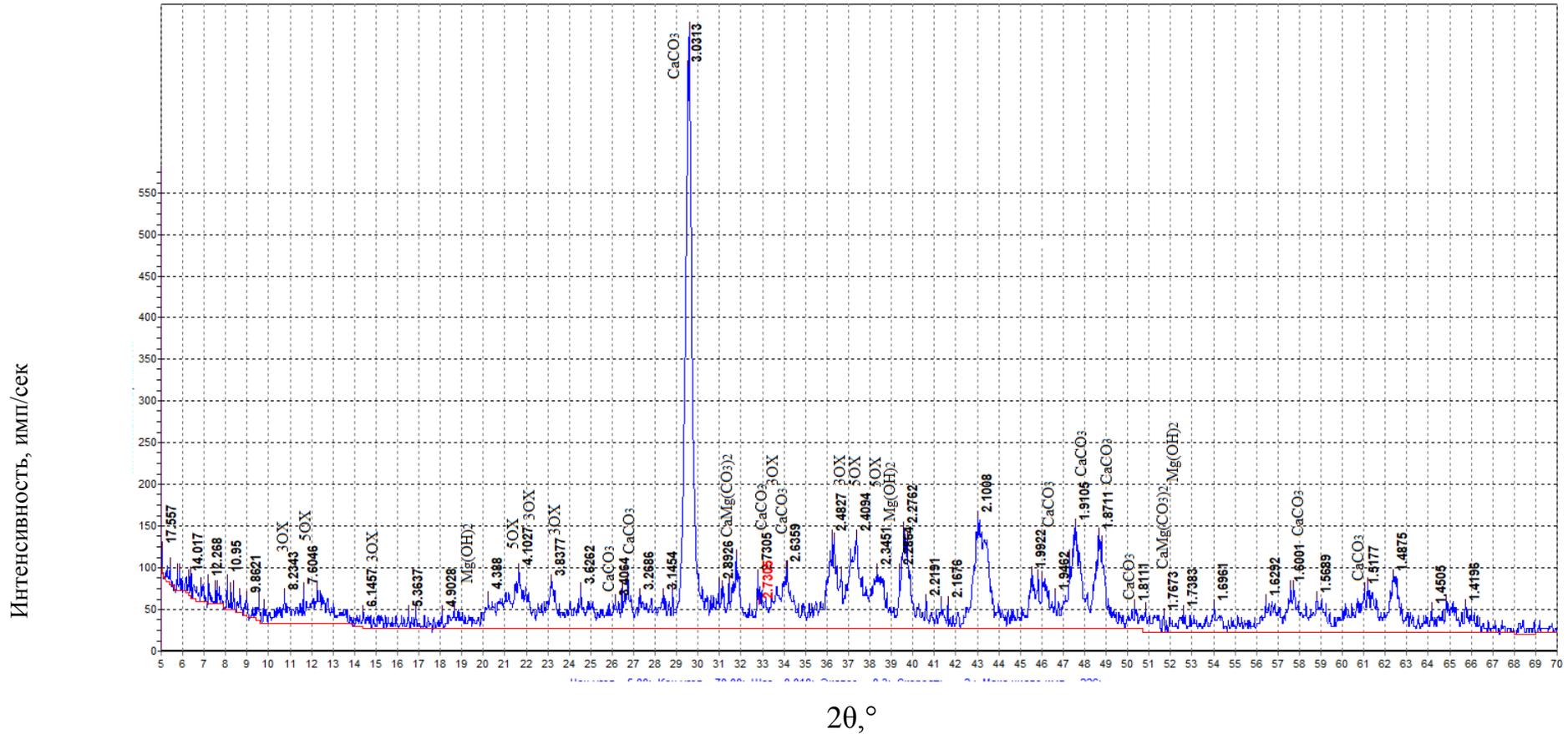


Рисунок А.18 – Рентгенограмма образца пенобетона, модифицированного 30 % суспензией оксида магния в первые сутки твердения. Плотность затворителя 1,22 г/см³

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Обязательное)

**Результаты дифференциально-термического анализа образцов
магнезиальных пенобетонов в возрасте семи и 28-ми суток твердения**

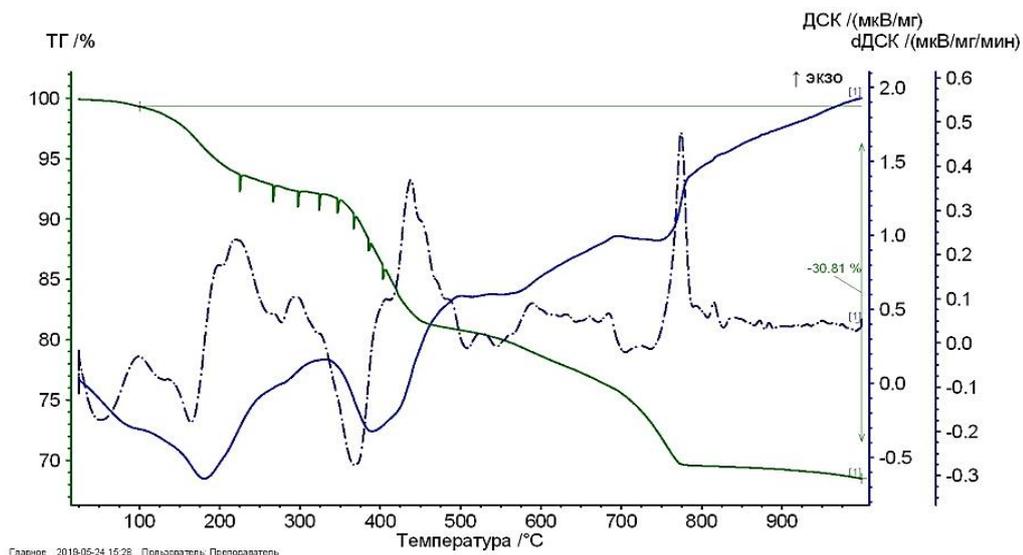


Рисунок Б.1 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в седьмые сутки твердения.

Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

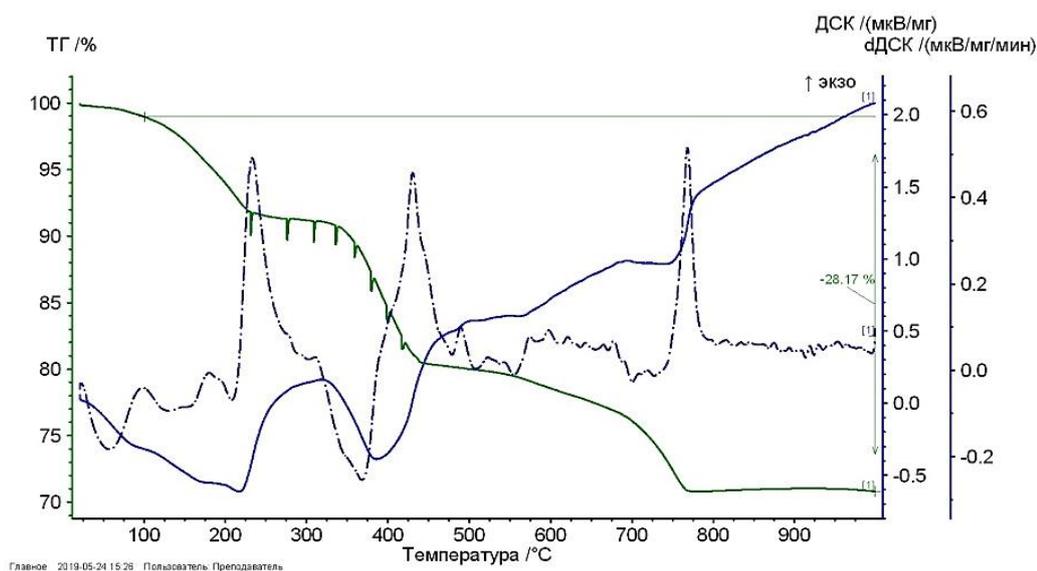


Рисунок Б.2 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, не модифицированного суспензией оксида магния в 28е сутки твердения.

Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

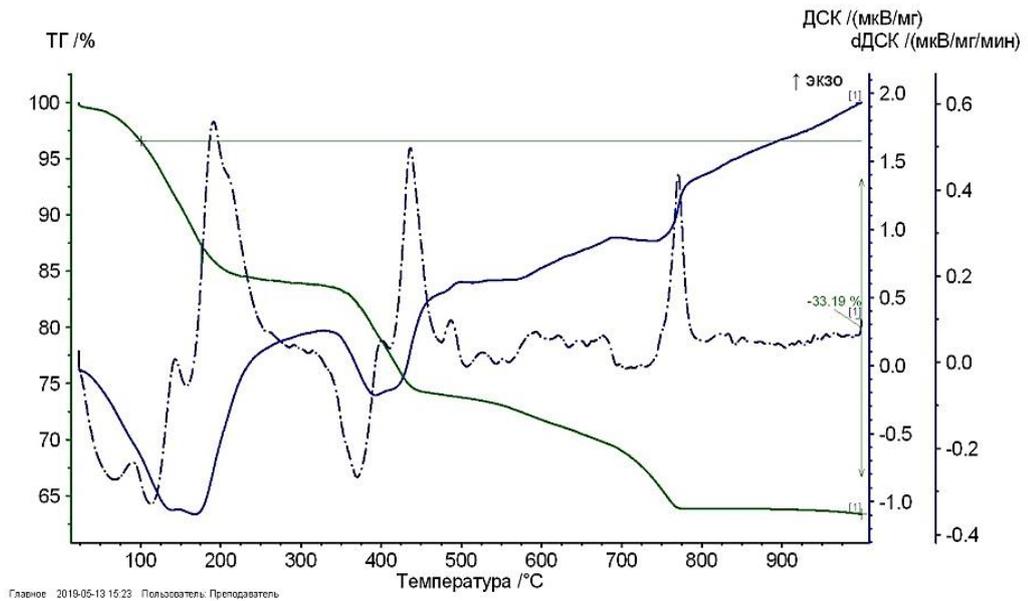


Рисунок Б.3 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в седьмые сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

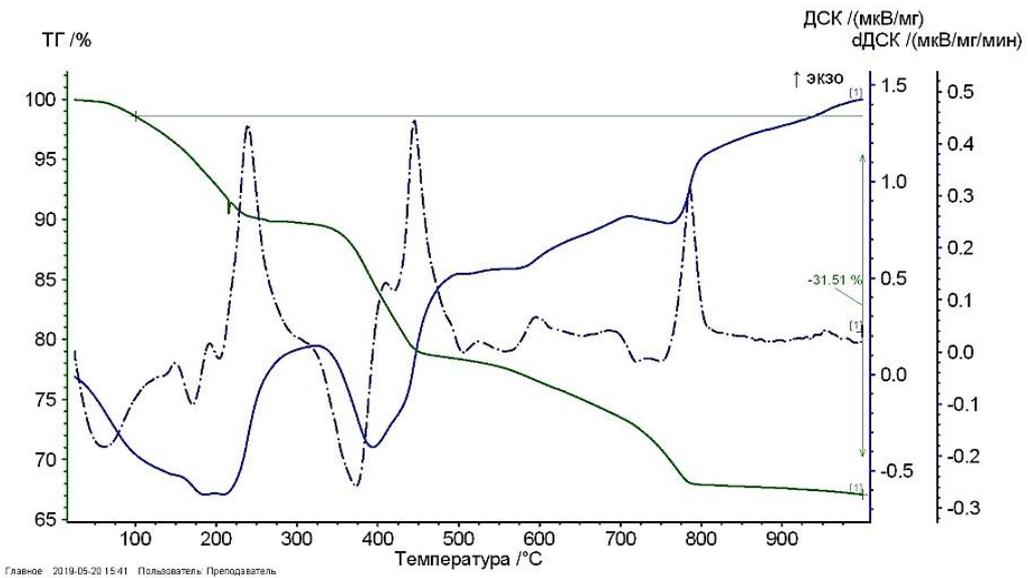


Рисунок Б.4 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в 28 сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

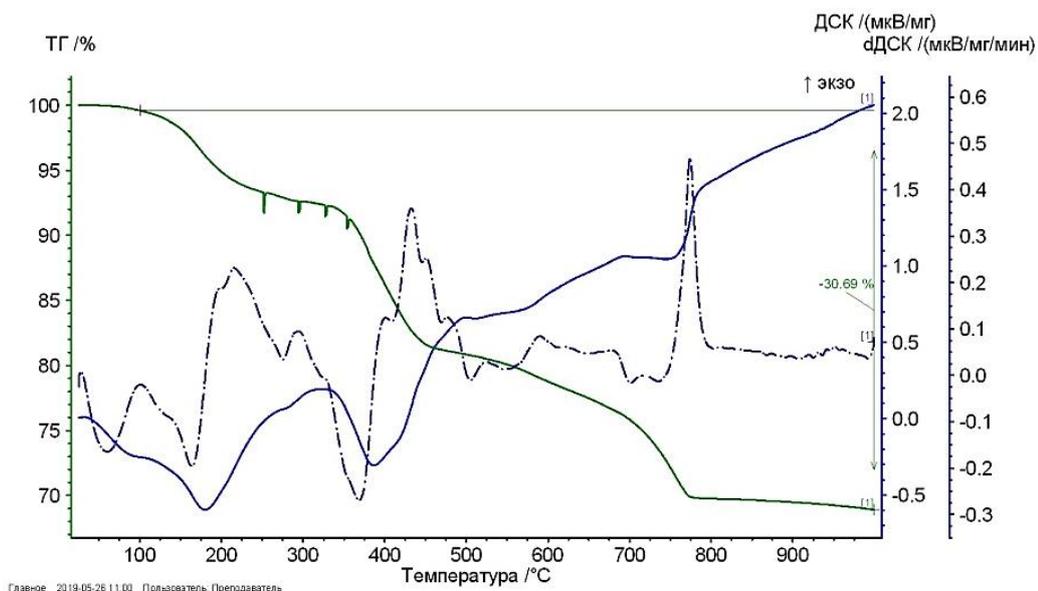


Рисунок Б.5 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 30 % суспензией оксида магния в седьмые сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

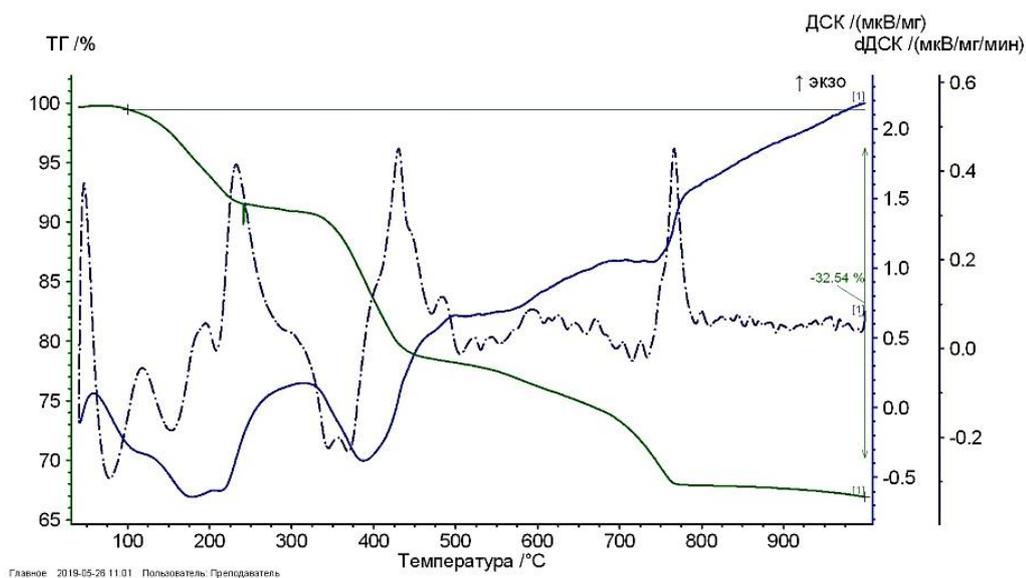


Рисунок Б.6 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 30 % суспензией оксида магния в 28 сутки твердения. Плотность затворителя $1,2 \text{ г/см}^3$

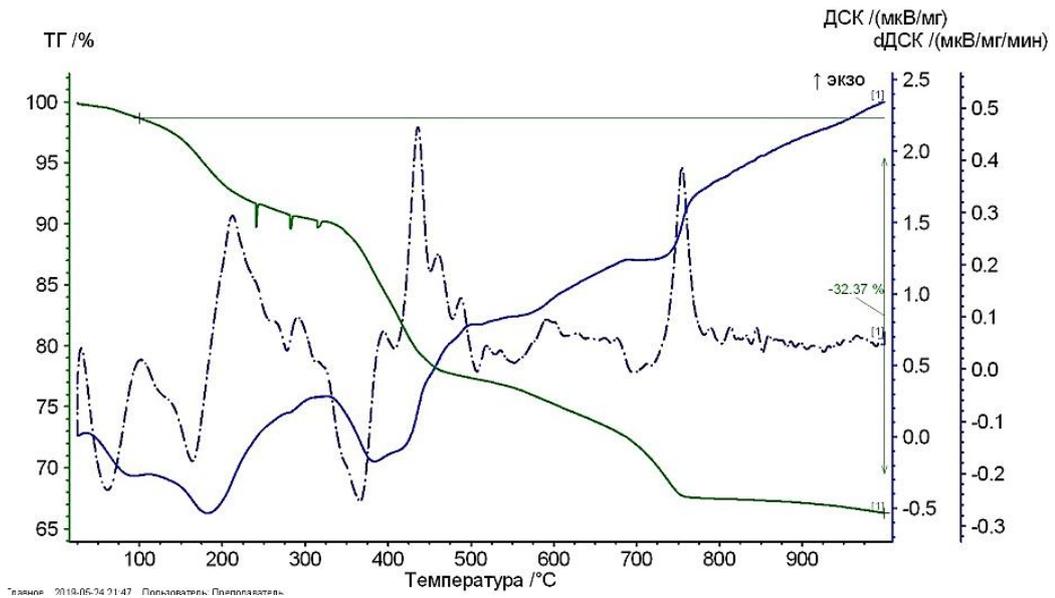


Рисунок Б.7 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в седьмые сутки твердения. Плотность затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$

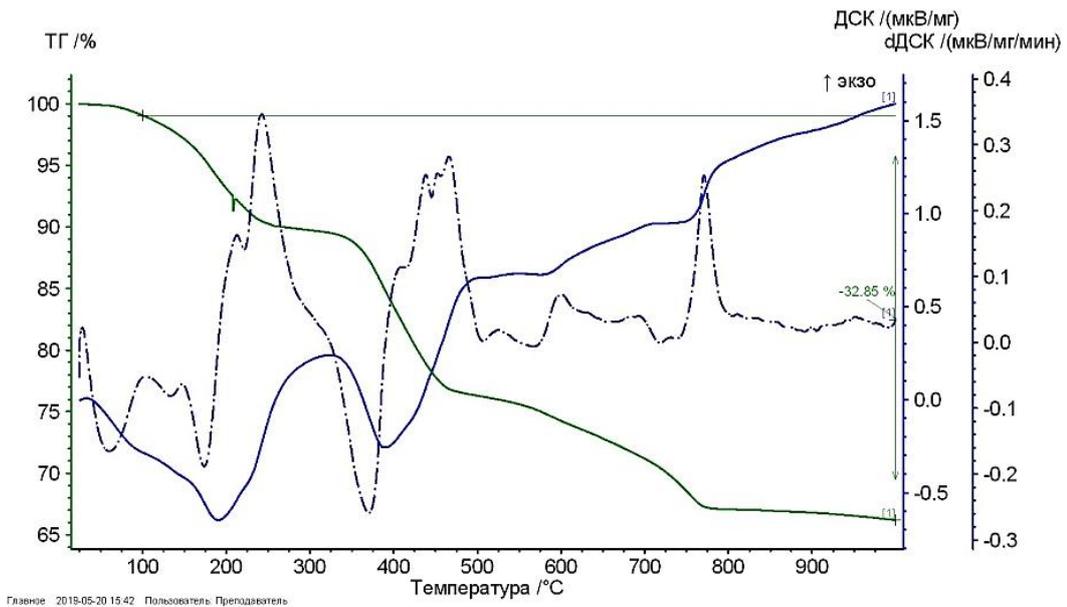


Рисунок Б.8 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в 28 сутки твердения. Плотность затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$

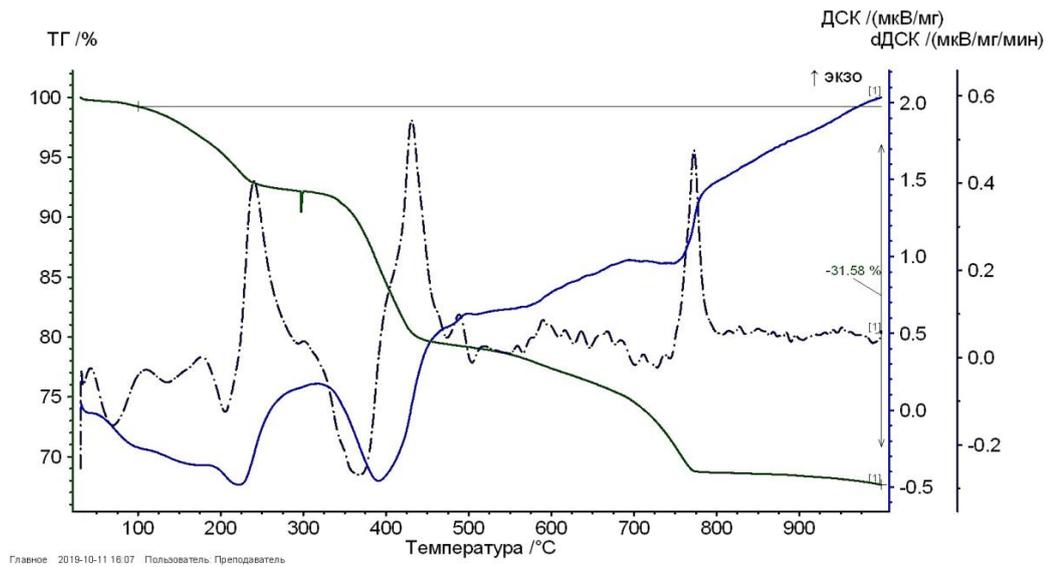


Рисунок Б.9 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в седьмые сутки твердения. Плотность затворителя $1,18 \text{ г/см}^3$

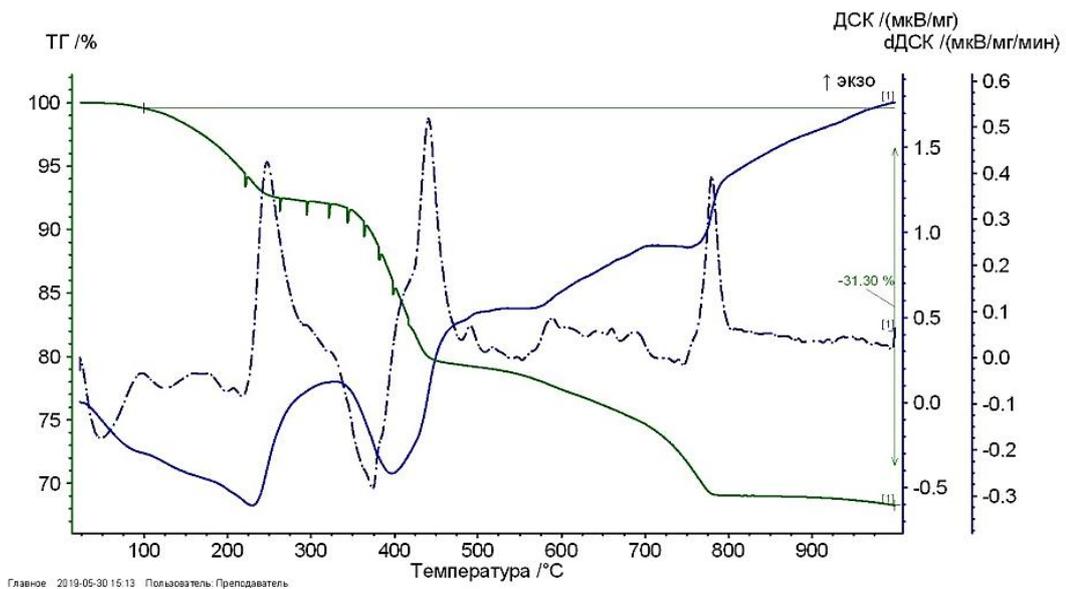


Рисунок Б.10 – Дериватограмма разложения образца пенобетона, модифицированного 15 % суспензией оксида магния в 28 сутки твердения. Плотность затворителя $1,18 \text{ г/см}^3$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Обязательное)

Расчет состава тяжелого магнезиального бетона методом абсолютных объемов

Для расчета стартового состава тяжелого магнезиального бетона был принят метод, основанный на наибольшем заполнении объема бетонного композита тяжелым заполнителем.

Характеристики, принимаемые за исходные данные для расчета состава тяжелого магнезиального бетона, представлены в таблице В.1.

Таблица В.1. Исходные данные

Характеристики	Наименование показателей	Обозначение	Единица измерения
Вязущего	Плотность	$\rho_{\text{вяж}}$	г/см ³
	Активность (марка)	R _в	МПа
Теста вязущего	Б/МВ (отношение бишофита к магнезиальному вязущему по массе)	Б/МВ	—
	Плотность	$\rho_{\text{теста}}$	г/см ³
Крупного заполнителя	Наибольшая крупность	НК	—
	Плотность зерен	$\rho_{\text{щ ист}}$	г/см ³
	Плотность насыпная	$\rho_{\text{щ нас}}$	г/см ³
	Влажность	W _щ	%
Мелкого заполнителя	Плотность зерен	$\rho_{\text{п ист}}$	г/см ³
	Плотность насыпная	$\rho_{\text{п нас}}$	г/см ³
	Модуль крупности	МК	—
	Влажность	W _п	%

1. Расчёт пустотности заполнителей

Расчёт пустотности необходим для дальнейших вычислений объемов незанятых заполнителями. Пустотность – доля межзерновых пустот в насыпном объеме материале. Определяется только для сыпучих материалов (песок, щебень и т.д.) по формуле В.1.

$$P = (1 - (\rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{ист}})) \cdot 100, \quad (\text{В.1})$$

где $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность материала, г/см³;

$\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность материала, г/см³.

2. Расчёт массы крупного и мелкого заполнителей

Первичный расчёт массы щебня происходит по формуле В.2.

$$m_{\text{Щ1}} = \rho_{\text{Щ нас}} \cdot 1000 k_{\text{р.з.}} \quad (\text{В.2})$$

где $\rho_{\text{Щ нас}}$ – насыпная плотность щебня, г/см³;

$k_{\text{р.з.}}$ – коэффициент раздвижки зерен (таблица В.2).

В связи с отсутствием зависимостей для корректировки состава по соотношению заполнителей и вяжущего теста возникает необходимость введения коэффициента раздвижки зерен. Он необходим для уменьшения количества контактных зон между заполнителями и создания оболочек из теста вяжущего вместо этих зон. Значения коэффициентов раздвижки зерен представлены в таблице В.2.

Таблица В.2. Коэффициент раздвижки зерен

Расход цемента, кг	Коэффициент раздвижки зерен при В/Ц				
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
250	–	–	1,26	1,32	1,38
300	–	1,30	1,36	1,42	–
350	1,32	1,38	1,44	–	–
400	1,4	1,46	–	–	–
450	1,52	1,56	–	–	–

Первичный расчет массы песка производится по формуле В.3.

$$m_{П1} = (P_{щ} \cdot 1000 \cdot \rho_{п \text{ нас}}) / 100 \quad (\text{В.3})$$

где $P_{щ}$ – пустотность щебня, %;

$\rho_{п \text{ нас}}$ – насыпная плотность песка, г/см³.

3. Корректировка долей заполнителей в зависимости от наибольшей крупности щебня

В зависимости от наибольшей крупности щебня и модуля крупности мелкого заполнителя его доля в смеси заполнителей необходимо корректировать.

Долю песка в смеси заполнителей по абсолютному объёму (г) выбираем в зависимости от наибольшей крупности щебня по таблице В.3.

Таблица В.3. Доля песка в смеси заполнителей

Расход цемента, кг на 1 м3 бетона	Величина г при наибольшей крупности щебня, мм		
	10	20	40
200	0,45	0,42	0,39
300	0,42	0,39	0,36
400	0,39	0,36	0,33
500	0,36	0,33	0,30
600	0,33	0,30	0,27

Примечания:

1. Таблица составлена для песка с МК = 2, при увеличении (уменьшении) МК на 0,5 доля песка увеличивается (уменьшается) на 0,03.
2. При использовании гравия доля песка уменьшается на 0,05.
3. Для жестких бетонных смесей Ж > 20 с доля песка уменьшается на 0,04, для подвижных бетонных смесей с ОК не менее 10 см доля песка увеличивается на 0,04.

Окончательный расчёт массы щебня производится по формуле В.4.

$$m_{\text{Щ}2} = (m_{\text{Щ}1} + m_{\text{П}1}) \cdot (1 - r), \quad (\text{В.4})$$

где $m_{\text{Щ}2}$ – скорректированная масса щебня, кг;

$m_{\text{Щ}1}$ – первоначальная масса щебня, кг;

$m_{\text{П}1}$ – первоначальная масса песка, кг;

r – доля песка в смеси заполнителей (таблица В.3).

Окончательный расчёт массы песка происходит по формуле В.5.

$$m_{\text{П}2} = (m_{\text{Щ}1} + m_{\text{П}1}) \cdot (1 - r), \quad (\text{В.5})$$

где $m_{\text{П}2}$ – скорректированная масса песка, кг;

$m_{\text{Щ}1}$ – первоначальная масса щебня, кг;

$m_{\text{П}1}$ – первоначальная масса песка, кг;

r – доля песка в смеси заполнителей (таблица В.3)

4. Расчёт объема занимаемого цементным тестом

Объем пустот между зернами заполнителей, предназначенный для теста вяжущего вычисляется формуле В.6.

$$V_{\text{теста}} = (\Pi_{\text{Щ}} \cdot 1000 / 100) - (m_{\text{П}2} / \rho_{\text{п нас}}) + (\Pi_{\text{п}} \cdot 1000 / 100) + (1000 - m_{\text{Щ}2} / \rho_{\text{щ нас}}), \quad (\text{В.6})$$

где $(\Pi_{\text{Щ}} \cdot 1000 / 100)$ – пустоты между зерен щебня, л;

$(m_{\text{П}2} / \rho_{\text{п нас}})$ – объем занятый зернами песка, л;

$(\Pi_{\text{п}} \cdot 1000 / 100)$ – пустоты между зерен песка;

$(1000 - m_{\text{Щ}2} / \rho_{\text{щ нас}})$ – объем незанятый заполнителями.

5. Расчёт массы вяжущего и затворителя

Для расчета массы вяжущего и затворителя необходимо рассчитать массу теста вяжущего. Масса теста вяжущего вычисляется по формуле В.7.

$$m_{\text{теста}} = V_{\text{теста}} \cdot \rho_{\text{теста}}, \quad (\text{В.7})$$

где $m_{\text{теста}}$ – масса теста вяжущего, кг;

$V_{\text{теста}}$ – объем теста вяжущего, л;

$\rho_{\text{теста}}$ – плотность теста вяжущего, кг/см³.

Для расчета долей вяжущего и затворителя в тесте вяжущего приведенные пропорциональные коэффициенты для различных значений Б/МВ в таблице В.4.

Таблица В.4. Пропорциональное соотношение при определенном Б/МВ

Б/МВ	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	1,00	1,10
Части бишофита (Чб)	1,00	3,00	7,00	7,50	4,00	1,00	1,10
вяжущего (Чмв)	2,00	5,00	10,00	10,00	5,00	1,00	1,00
Сумма частей (S)	3,00	8,00	17,00	17,50	9,00	2,00	2,10

Массу затворителя вычисляем по формуле 8.

$$m_B = (m_{\text{теста}} / S) \cdot Ч_б, \quad (B.8)$$

где m_B – масса раствора бишофита, кг;

S , $Ч_б$ – константы расчёта пропорций (Таблица В.4).

Массу магниального вяжущего вычисляем по формуле В.9.

$$m_{MB} = (m_{\text{теста}} / S) \cdot Ч_{MB} \quad (B.9)$$

где m_{MB} – масса магниального вяжущего, кг;

S , $Ч_{MB}$ – константы расчёта пропорций (Таблица В.4).

6. Расчет состава бетонной смеси на заполнителях и вяжущем, полученным на основе горной породы из отвалов Саткинского комбината ООО «Групп Магнезит»

Результаты исследования заполнителей и вяжущего приведены в сводной таблице, необходимой для расчёта состава тяжелого магниального бетона (таблица В.5).

Таблица В.5. Расчетные данные

Характеристики	Наименование показателей	Обозначение	Единица измерения	Значение
Вяжущего	Плотность	$\rho_{\text{вяж}}$	г/см ³	2,9
	Активность (марка)	R _в	МПа	85
Теста вяжущего	Б/МВ (отношение бишофита к магнезиальному вяжущему по массе)	Б/МВ	-	0,5
	Плотность	$\rho_{\text{теста}}$	г/см ³	2,1
Крупного заполнителя	Наибольшая крупность	НК	-	20
	Плотность зерен	$\rho_{\text{щ ист}}$	г/см ³	2,9
	Плотность насыпная	$\rho_{\text{щ нас}}$	г/см ³	1,52
	Влажность	W _щ	%	0
Мелкого заполнителя	Плотность зерен	$\rho_{\text{п ист}}$	г/см ³	2,98
	Плотность насыпная	$\rho_{\text{п нас}}$	г/см ³	1,58
	Модуль крупности	МК	-	2,894
	Влажность	W _п	%	0

С учётом полученных характеристик был произведен расчет состава на один кубический метр магнезиальной бетонной смеси:

$$m_{\text{Щ2}} = 987,3 \text{ кг}$$

$$m_{\text{П2}} = 796,2 \text{ кг}$$

$$m_{\text{Б2}} = 225 \text{ кг}$$

$$m_{\text{МВ2}} = 453,5 \text{ кг}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(Обязательное)



ООО «МЦЗ»

ИНН 7457009742/КПП 745701001

ОГРН 1197456009420

Банковские реквизиты:

Расчётный счёт 40702810204000047079 в Сибирском филиале ПАО «Промсвязьбанк» БИК 045004816 к/с 30101810500000000816



УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «МЦЗ»

А.Б. Селиванова

«15» _____ 2019 г.

г. Сатка

АКТ

Выпуска опытной партии магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния

Комиссия в составе:

председателя: Директора ООО «МЦЗ» Селивановой А.Б.

представителей:

- ООО «МЦЗ» в лице коммерческого директора Рожковского Д.А. и начальника отдела технического развития Федорова А.Ю.
- ФГАОУВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» в лице профессора кафедры «Строительные материалы и изделия», д.т.н. Крамар Л.Я., заведующего кафедрой «Строительные материалы и изделия», к.т.н. Орлова А.А., аспиранта кафедры «Строительные материалы и изделия» Авериной Г.Ф.

составили настоящий акт о том, что по технологии, разработанной в ходе написания Авериной Г.Ф. диссертационной кандидатской работы на кафедре «Строительные материалы и изделия» ЮУрГУ, была выпущена опытная партия магнезиального вяжущего с низким содержанием активного оксида магния в количестве 50 тонн.

Технические характеристики полученного продукта:

- Внешний вид – порошок белого цвета;
- Остаток на сите 008 – 10 %;

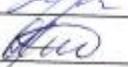
- Прочность при сжатии в 28 сутки – 86 МПа;
- Прочность при изгибе в 28 сутки – 11 МПа;
- Начало/конец схватывания – 80 минут / 5 часов;
- Склонность к растрескиванию – отсутствует.

Председатель комиссии:



/Селиванова А.Б./

Члены комиссии:

 /Родковский Д.А./
 /Федорова А.Ю./
 /Крамар Л.Я./
 /Орлов А.А./
 /Аверина Г.Ф./

Юридический, фактический и почтовый адрес:
456900, Челябинская область, Саткинский район, г. Бакал, ул. Ленина д. 5
Тел.: 8 (383) 363-07-66

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(Обязательное)



ООО Торгово Строительная Компания
Новые Технологии

ИНН 7453271153, КПП 745301001, ОГРН 1147453007602

г. Челябинск

УТВЕРЖДАЮ

Директор
 ООО ТСК «Новые технологии»
 Перминова Ирина Владимировна
 «20» 2019 г.

**АКТ**

Выпуска опытной партии неавтоклавного магнезиального пенобетона

Комиссия в составе:

председатель: Перминова Ирина Владимировна

члены комиссии:

- ООО ТСК «Новые технологии» в лице: Директор Перминова Ирина Владимировна
- ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (далее ЮУрГУ(НИУ)) в лице: профессора кафедры «Строительные материалы и изделия», д.т.н. Крамар Л.Я., заведующего кафедрой «Строительные материалы и изделия», к.т.н. Орлова А.А., аспиранта кафедры «Строительные материалы и изделия» Авериной Г.Ф.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Авериной Г.Ф. использованы в производственной деятельности ООО ТСК «Новые технологии» при внедрении технологии неавтоклавного ячеистого бетона на основе магнезиального вяжущего с низким содержанием оксида магния. Была выпущена промышленная партия ячеистого бетона в количестве 90 м³.

Технические характеристики полученного продукта:

- Класс по прочности – В 3,5;
- Марка по плотности – D 900;
- Сорбционная влажность при относительной влажности воздуха 75,5/ 97% – 9,89/15,1%;
- Коэффициент паропроницаемости – 0,12 мг/(м·ч·Па);
- Коэффициент теплопроводности – 0,22 Вт/(м·К).

Разработанный продукт соответствует требованиям ГОСТ 25485-89 «Бетоны ячеистые. Технические условия». Производство данной продукции экономически эффективно и не требует существенных затрат на переналадку стандартного оборудования для производства ячеистых бетонных блоков.

Председатель комиссии:

 /Перминова И.В./

Члены комиссии:

 /Крамар Л.Я./

 /Орлов А.А./

 /Аверина Г.Ф./

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

(Обязательное)

УТВЕРЖДАЮ

Директор
 ООО НТЦ «Строительство»
 Ф.А. Зырянов
 «12» _____ 2019 г.



г. Челябинск

АКТ

Выпуска опытной партии товарного тяжелого магнизиального бетона

Комиссия в составе:

председатель: Директор, к.т.н., Зырянов Ф.А.

члены комиссии:

- ООО НТЦ «Строительство» в лице инженера Гилевича А.А.
- ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» в лице профессора кафедры «Строительные материалы и изделия», д.т.н. Крамар Л.Я., заведующего кафедрой «Строительные материалы и изделия», к.т.н. Орлова А.А., аспиранта кафедры «Строительные материалы и изделия» Авериной Г.Ф.

составили настоящий акт о том, что по результатам диссертационной работы Авериной Г.Ф. была выпущена промышленная партия магнизиального товарного бетона в количестве 30 м³.

Технические характеристики полученного продукта:

- Плотность бетонной смеси – 2490 кг/м³;
- Подвижность бетонной смеси – ПЗ;
- Класс по прочности – В 50;
- Коэффициент водостойкости – 0,85;
- Склонность к растрескиванию – отсутствует.

Председатель комиссии:

/Зырянов Ф.А./

Члены комиссии:

/Гилевич А.А. /

 /Крамар Л.Я./

 /Орлов А.А./

 /Аверина Г.Ф./

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

(Обязательное)



Жилищно-строительный кооператив
«НОВАЯ ПРАГА»

454021, г. Челябинск,
ул. Молодогвардейцев, 45А-75
тел.: (950) 733-35-45 e-mail: stroy-ingener@yandex.ru



г. Челябинск

АКТ

Внедрения результатов кандидатской диссертационной работы
Авериной Галины Федоровны

Комиссия в составе:

председателя: к.т.н., доцента, Зимич В.В.
представителей:

- Представитель застройщика
- ФГАОУВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» в лице профессора кафедры «Строительные материалы и изделия», д.т.н. Крамар Л.Я., заведующего кафедрой «Строительные материалы и изделия», к.т.н. Орлова А.А., аспиранта кафедры «Строительные материалы и изделия» Авериной Г.Ф. составили настоящий акт о том, что в 2019 году при возведении частного коттеджа в жилищном кооперативе «Новая Прага» были использованы магнизиальные пенобетонные блоки неавтоклавного твердения в объеме 30 м³ для устройства внутренних несущих стен и товарная магнизиальная бетонная смесь в объеме 12 м³ для устройства стяжки пола. Блоки и бетонная смесь были изготовлены по технологиям, разработанным в диссертационной работе Авериной Г.Ф.

Общий экономический эффект от применения указанных материалов составил 33 тыс. рублей.



Члены комиссии:

Крамар Л.Я./
Орлов А.А./
Аверина Г.Ф./