

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

На правах рукописи

ЧЕРНЫХ ТАМАРА НИКОЛАЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ
ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Крамар Л.Я.

Челябинск, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 СОСТОЯНИЕ НАУКИ И ПРАКТИКИ ОБЛАСТИ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И МАТЕРИАЛОВ И ПУТИ РЕШЕНИЯ ЕЕ ПРОБЛЕМ	17
1.1 Магнезиальные строительные материалы и виды магнезиальных вяжущих для их производства	18
1.1.1 Перспективные магнезиальные строительные материалы	18
1.1.2 Виды и качество магнезиальных вяжущих, производящихся в настоящее время	22
1.2 Причины нестабильного качества магнезиальных вяжущих и материалов на их основе	25
1.2.1 Разнообразие сырьевой базы для производства порошков магнезиальных вяжущих	26
1.2.2 Проблемы производства порошков магнезиальных вяжущих	32
1.2.3 Критерии качества магнезиальных вяжущих	38
1.2.4 Твердение магнезиальных вяжущих	42
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ	48
2.1 Характеристики исходных материалов	48
2.1.1 Магнезиальные горные породы	48
2.1.2 Побочные продукты производств	49
2.1.3 Продукты химической промышленности	50
2.1.4 Заполнители и наполнители	51
2.2 Методы исследования и методология работы	53
2.2.1 Методы исследования	53
2.2.2 Методология исследования	59

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА И СОСТАВА	61
3.1. Исследование процессов обжига и получение порошка магнезиального вяжущего из пород линейки «кристаллический магнезит- доломитизированный магнезит-доломит»	61
3.1.1. Исследование процессов обжига кристаллического магнезита	61
3.1.2 Исследование процессов обжига доломитизированного магнезита и доломита	69
3.2. Исследование процессов обжига и получение порошка магнезиального вяжущего из пород линейки «брусит- серпентинизированный брусит-серпентин»	78
3.2.1 Исследование процессов обжига брусита и серпентинизированного брусита	78
3.2.2 Исследование процессов обжига серпентинов	84
3.3 Исследование процессов обжига и получение порошка магнезиального вяжущего из пелитоморфного магнезита	90
3.4 Условия получения качественных порошков магнезиальных вяжущих из различных пород	95
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	97
4 ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОРОШКОВ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ	98
4.1 Практика использования химического способа интенсификации обжига при получении вяжущих веществ и магнезиальных огнеупоров	98
4.2 Механическая активация исходной породы	103
4.3 Химическая интенсификация процесса обжига различных магнезиальных пород с помощью добавок-интенсификаторов обжига	105
4.3.1 Химические и физико-химические процессы, происходящие в шихте с добавками-интенсификаторами обжига при нагревании	109

4.3.2 Влияние химической природы добавок-интенсификаторов на их эффективность при обжиге и механизм действия добавок-интенсификаторов	114
4.3.3 Методика оценки эффективности добавок-интенсификаторов обжига	117
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	120
 5 РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОРОШКОВ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПОРОД	122
5.1 Получение порошков магнезиальных вяжущих из различных магнезиальных пород по энергоэффективной технологии	122
5.1.1 Получение доломитовых порошков вяжущих с применением шлама карналлитового хлоратора в качестве добавки-интенсификатора	124
5.1.2 Особенности структуры составляющих порошка доломитового вяжущего, полученного с добавками-интенсификаторами	133
5.1.3 Получение порошка вяжущего из серпентинизированного брусита с применением бишофита технического в качестве добавки-интенсификатора	139
5.2 Технология и экономическая эффективность производства порошков магнезиальных вяжущих с применением добавок-интенсификаторов	146
5.3 Оценка экологической безопасности производства порошков вяжущих из магнезиальных горных пород с добавками-интенсификаторами	152
5.3.1 Выделение вредных веществ при обжиге	152
5.3.2 Уменьшение эмиссии углекислого газа в атмосферу	155
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	156
 6 ТВЕРДЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЕ	158
6.1 Особенности гидратации магнезиальных вяжущих из пород разного	158

генезиса с различными затворителями

6.1.1 Процессы гидратации хлормagneзиальных композиций на основе вяжущих из пород разного генезиса	158
6.1.2 Процессы гидратации сульфомagneзиальных композиций на основе вяжущих из пород разного генезиса	173
6.2 Разработка математической модели для расчета состава хлормagneзиальных композиций для получения мagneзиального камня с требуемым набором свойств	182
6.3 Регулирование подвижности хлормagneзиальных композиций	195
6.4 Регулирование скорости схватывания и твердения хлормagneзиальных композиций	203
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6	207

7 ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАЗРАБОТАННЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ	209
7.1 Стекло-магнезиальные листы (СМЛ)	209
7.1.1 Проблемы производства, применения и пути развития СМЛ	209
7.1.2. Модифицирование составов СМЛ на основе вяжущего из брусита для повышения их качества	218
7.2 Взаимодействие мagneзиальных вяжущих с различными плотными заполнителями	222
7.3 Шпаклевки для комплексной системы отделки на основе СМЛ	228
7.4 Сухие строительные смеси для полов	231
7.5 Легкий бетон для звукоизоляционных перегородок	233
7.5.1 Разработка состава хлормagneзиальной вяжущей композиции для легкого бетона звукоизоляционных перегородок	234
7.5.2 Подбор состава легкого бетона для звукоизоляционных перегородок	238
7.6 Внедрение полученных результатов	244
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 7	253

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ	254
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	256
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	260
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	261
ПРИЛОЖЕНИЯ	294

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. К приоритетным направлениям развития науки и техники Российской Федерации, с учетом прогноза развития до 2030 года относятся рациональное природопользование, а также энергоэффективность и энергосбережение, что в полной мере может быть реализовано в технологии магнезиальных вяжущих и материалов на их основе. Отрасль магнезиальных вяжущих и материалов в настоящее время занимает небольшой сегмент в отечественном строительном комплексе, хотя имеет значительные перспективы развития, связанные с уникальными свойствами магнезиальных материалов (прочностью при сжатии более 40 МПа, низкой истираемостью, бактерицидностью) и их высокой технологичностью. Основным сдерживающим фактором развития являются проблемы качества производимых в настоящее время магнезиальных вяжущих и материалов, которые связаны главным образом с генетически и технологически обусловленной неоднородностью состава и свойств сырья, высокой чувствительностью свойств вяжущих к режиму обжига сырья, а также с высокой стоимостью из-за значительных энергетических затрат на производство. Таким образом, актуальным является решение научной проблемы отсутствия общих физико-химических закономерностей получения качественных магнезиальных вяжущих веществ из различного сырья по энергосберегающей технологии и материалов на их основе. Системный подход к решению указанной проблемы, заключающийся в установлении общих принципов получения магнезиальных вяжущих из различных пород по энергоэффективной технологии при сохранении их преимуществ, обеспечении полноты гидратации, формировании стабильного фазового состава и заданных свойств магнезиальных композиций и материалов, будет способствовать эффективному и повсеместному применению магнезиальных вяжущих и материалов в строительстве.

Степень разработанности темы. Проблемам повышения энергоэффективности производства порошков магнезиальных вяжущих посвящены труды П.П. Будникова, Б.В. Волконского, М.И. Кузменкова, Е.В. Марчик, однако проведенные ими исследования относятся к отдельным видам пород и различным способам производства, не содержат универсального подхода к снижению энергозатрат при обжиге магнезиальных пород различного генезиса и состава и в большинстве случаев не решают таких проблем качества магнезиальных вяжущих как неравномерность изменения объема. Существенный вклад в решение проблемы направленного формирования свойств магнезиальных композиций и материалов внесли Ю.М. Баженов, П.И. Боженков, Ю.М. Бутт, А.Я. Вайвад, В.И. Верещагин, В.А. Гурьева, В.Н. Зырянова, А.Ю. Каминская, Л.Я. Крамар, В.А. Лотов, В. Маткович, Н.А. Митина, Р.З. Рахимов, Л.Б. Сватовская, Л.Б. Хорошавин, Н.С. Шелихов и др. В значительной части эти исследования охватывают процессы твердения всех видов вяжущих с различными затворителями и добавками, однако не учитывают некоторых значимых факторов. В большинстве случаев авторами применялся сложившийся подход к затворению магнезиальных вяжущих, который не учитывает содержания в них активного оксида магния, что ведет к варьированию соотношения «активный оксид магния/затворитель» и делает непредсказуемым минералогический состав и свойства формирующегося магнезиального материала. Требуется также проработки вопрос регулирования подвижности магнезиальных композиций и кинетики их твердения при производстве магнезиальных материалов и изделий.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ № 2012063-Г324 «Теоретические основы энергосберегающих технологий магнезиальных вяжущих, строительных материалов на их основе и безобжиговых высокотемпературных

теплоизоляционных материалов», программы развития кадрового потенциала ЮУрГУ (НИУ), а также при поддержке ООО «Группа «Магнезит»».

Объекты исследования – магнезиальные вяжущие из природных горных магнезиальных пород различного генезиса и состава (кристаллических магнезитов, пелитоморфных магнезитов, бруситов, серпентинизированных бруситов, доломитов, доломитизированных магнезитов) и материалы на их основе.

Предмет исследования – физико-химические процессы, происходящие при получении порошков магнезиальных вяжущих из магнезиальных пород в присутствии добавок-интенсификаторов и процессы твердения магнезиальных вяжущих и композиций на их основе.

Цель работы – установление физико-химических закономерностей получения магнезиальных вяжущих веществ с улучшенными характеристиками и материалов на их основе из пород разного генезиса и состава по энергоэффективной технологии.

Для достижения цели в работе решены следующие задачи:

- исследование процессов, происходящих при термическом разложении магнезиальных пород разного генезиса с учетом особенностей их состава, и теоретическое обоснование возможности снижения энергозатрат при получении;
- установление физико-химических закономерностей термического разложения магнезиальных пород при использовании механической и химической интенсификации обжига;
- разработка методологии оценки и использования добавок-интенсификаторов обжига магнезиального сырья;
- разработка энергосберегающей технологии порошков магнезиальных вяжущих из магнезиальных пород разного генезиса и состава;

- исследование процессов гидратации магнезиальных вяжущих и разработка модели для расчета составов магнезиальных композиций с требуемыми свойствами;
- разработка способов направленного формирования структуры и свойств магнезиальных композиций при твердении путем их модифицирования химическими добавками;
- разработка составов композиционных магнезиальных материалов с учетом способов направленного формирования структуры и свойств магнезиальных композиций при твердении;
- промышленная апробация и внедрение полученных научных результатов, оценка экономической и экологической эффективности производства магнезиальных вяжущих по предлагаемой энергоэффективной технологии и композиционных материалов на их основе.

Научная новизна. Установлены физико-химические закономерности получения качественных магнезиальных вяжущих веществ из магнезиальных горных пород при интенсификации процесса их обжига и материалов на основе.

1. Установлено, что основным критерием качества порошков магнезиальных вяжущих является размер кристаллов периклаза в диапазоне от 30 до 50 нм, при условии отсутствия свободного оксида кальция. В доломитовом вяжущем критерием качества является полная перекристаллизация второй составляющей продукта обжига доломита – карбоната кальция в кальцит.

2. Установлено, что эффективность действия добавки-интенсификатора обжига определяется химической природой вещества, которым является добавка при температуре разложения интенсифицируемого минерала. Наиболее эффективными интенсифицирующими веществами являются минеральные соли (нитраты, хлориды, фториды щелочных и щелочземельных металлов) в связи со способностью их ионов

адсорбироваться из водного раствора на заряженной поверхности исходных частиц. Эффективность добавки убывает с увеличением электроотрицательности ее катиона в ряду $K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$ и уменьшением электроотрицательности аниона. Механизм действия добавок заключается в том, что ионы добавки вступают во взаимодействие с минералами породы с образованием промежуточных соединений и интенсифицируют диссоциацию основных минералов за счет понижения энергии активации реакции разложения.

3. Установлено, что твердение сульфомагнезиальных композиций происходит с формированием гидроксида магния в слабозакристаллизованной форме, при этом повышение плотности сульфатного затворителя практически не увеличивает прочность сульфомагнезиального камня, не смотря на рост количества гидроокисульфата магния.

4. Установлено, что добавки-регуляторы сроков схватывания хлормагнезиальных композиций, способствующие повышению кислотности среды (такие как хлориды железа и аммония), ускоряют гидратацию за счет повышения растворимости гидроксида магния, а понижающие кислотность (такие как сульфат железа) замедляют процесс гидратации и увеличивают сроки схватывания.

5. Установлен механизм влияния повышенного содержания аморфного кремнезема природных кварцевых песков на прочность их сцепления с магнезиальным камнем, заключающийся в том, что в присутствии аморфного кремнезема в количестве более 50 ммоль/л ($15 \cdot 10^{-3} \%$) происходит изменение морфологии и состава продуктов гидратации вяжущего в зоне контакта с заполнителем, что приводит к ослаблению контактной зоны и снижению прочности композиции в целом.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая значимость заключается в том, что развиты представления о протекании процессов при термообработке магнезиальных пород, установлены закономерности влияния химического и механического способов интенсификации на процесс термического разложения магнезиального сырья и формирование фазового состава порошков магнезиальных вяжущих, уточнены процессы, происходящие при твердении магнезиальных композиций в присутствии модифицирующих добавок.

Практическая значимость заключается в следующем. Разработана энергосберегающая технология качественных магнезиальных вяжущих, позволяющая снизить максимальную температуру обжига для кристаллических магнезитов, доломитизированных магнезитов и доломитов более чем на 150 °С, для бруситов и пелитоморфных магнезитов более чем на 100 °С. При этом за счет получения кристаллов периклаза однородного размера достигается полнота протекания процессов гидратации, что способствует формированию у магнезиальных композиций повышенной прочности (до 90 МПа) и водостойкости (0,6-0,85). Предложена методика оценки добавок-интенсификаторов обжига, позволяющая спрогнозировать их эффект. Разработаны способы регулирования свойств магнезиальных композиций путем их модифицирования пластификаторами, ускорителями, замедлителями схватывания и твердения. Разработаны и внедрены составы наиболее востребованных композиционных магнезиальных материалов: сухие строительные смеси для полов, материалы для комплексной системы отделки помещений стекло-магнезиальными листами (СМЛ) и легкий бетон для звукоизоляционных перегородок с высокими строительно-техническими характеристиками.

Практические результаты работы защищены 4 патентами на изобретения.

Методы исследования. Исследования свойств, фазового состава, структуры, процессов твердения магнезиальных вяжущих и материалов проведены с применением комплекса стандартных физико-механических и современных физико-химических методов анализа: калориметрического, термического, рентгенофазового, масс-спектрометрии и электронной растровой микроскопии с локальным рентгеновским микроанализом, а также с применением методов математического планирования эксперимента.

Методология исследования. Основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в теоретически обоснованном формулировании научной гипотезы, планировании и выполнении экспериментов, связанных с получением порошка вяжущего из различных магнезиальных пород, выявлении критериев качества порошков магнезиальных вяжущих, описании закономерностей их получения при механической и химической активации, разработке и оценке энергосберегающей технологии и материалов на основе магнезиальных вяжущих.

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

Положения, выносимые на защиту:

– положение об экстремальном характере зависимости основных свойств магнезиальных вяжущих от размеров кристаллов периклаза в порошках вяжущих и об обратнопропорциональной зависимости показателей качества вяжущих от содержания свободного оксида кальция;

- положение о зависимости процесса термического разложения основных магнезиальных минералов от электроотрицательностей ионов добавок-интенсификаторов обжига;
- положение об обратнопропорциональной зависимости между основным критерием качества порошка магнезиального вяжущего – размером кристаллов периклаза и скоростью твердения хлормagneзиальных композиций, и об прямопропорциональной зависимости между содержанием активного оксида магния в порошке вяжущего и величиной тепловыделения;
- положение о связи pH среды твердеющей системы с кинетикой схватывания и твердения магнезиальных композиций;
- ограничение по содержанию растворимого кремнезема в заполнителях, свыше которого снижается прочность сцепления магнезиального камня с заполнителем и прочность композиции в целом.

Внедрение результатов работы. Энергоэффективная технология производства магнезиальных вяжущих веществ внедрена на ООО «Группа Магнезит», ООО «Тагильский огнеупорный завод». Внедрение составов стекло-магнезиальных листов (СМЛ) проведено на ООО «Уралхим», ООО «Магний», ООО «Магнекс». Составы сухих строительных смесей внедрены на ООО «Уралбоксит», ООО «Группа Магнезит». Составы пазогребневых перегородок используются в производственной деятельности ООО «Магний» и ООО «Магнекс». Разработаны нормативные и технические документы: ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия»; ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия»; ТУ 5742-001-30986470-2013 «Листы СМЛ-Пласт для наружной и внутренней отделки»; ТУ 5742-001-91330559-2012 «Листы ECOLIST для наружной и внутренней отделки»; Технологические регламенты на производство магнезиальных вяжущих веществ.

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров направления 270800 «Строительство», что отражено в учебных программах дисциплин «Физико-химические основы технологии строительных материалов» и «Магнезиальные вяжущие вещества и их применение в строительстве», а также при выполнении выпускных квалификационных работ.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы представлены на 29 Международных конференциях, симпозиумах, форумах, Всероссийских и региональных конференциях, в т.ч. Международной конференции «Популярное бетоноведение» (Москва, 2008), Международной конференции «Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве» (Новосибирск, 2007), Международной конференции «Использование отходов и местного сырья для производства строительных материалов и конструкций» (Новосибирск, 2008), Международной научно-практической конференции «Строительство-2009» (Ростов-на-Дону, 2009), 3-м (XI) Международном совещании по химии и технологии цемента (Москва, 2009), Международной научно-практической конференции «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов» (Белгород, 2010), Международной научной конференции «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Оренбург, 2010), Всероссийской научно-технической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения: энерго- и ресурсосбережение в строительстве» (Челябинск, 2010), Академических чтениях РААСН – Международной научно-технической конференции «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (Казань, 2010), Международной научно-технической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения» (Челябинск, 2013), межрегиональной

научно-практической юбилейной конференции «Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий» (Челябинск, 2013), Международном строительном форуме «Цемент. Бетон. Сухие смеси» VI Научные чтения «Современный цементный завод» SemRead (Москва, 2013), Межрегиональном форуме-выставке «Современный город – новое качество жизни» (Челябинск, 2014), Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (Оренбург, 2014), Международной научной конференции молодых ученых "Перспективные материалы в строительстве и технике" (Томск, 2014, 2015), SGEM-2015 (Болгария, 2015), научных конференциях «Наука ЮУрГУ» (Челябинск, 2007-2015).

Личный вклад автора. Постановка цели, задач, планирование и проведение экспериментов, обработка и интерпретация результатов исследований, разработка нормативно-технической документации, подготовка публикаций и патентов по выполненной работе, промышленная апробация результатов исследования принадлежат лично автору или были проведены при ее непосредственном участии и/или руководстве.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы изложены в 58 работах, в том числе в 19 научных статьях в рецензируемых изданиях, в 1 монографии, 1 главе в справочнике, защищены 4 патентами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, основных выводов и приложений, изложена на 329 страницах машинописного текста, включает 81 рисунок, 60 таблиц, 5 приложений и содержит список литературы из 298 наименований.

1 СОСТОЯНИЕ НАУКИ И ПРАКТИКИ ОБЛАСТИ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И МАТЕРИАЛОВ И ПУТИ РЕШЕНИЯ ЕЕ ПРОБЛЕМ

За период 2000-2015 г. мировое производство оксида магния для различных целей достаточно стабильно и составляет в среднем 6,7 млн.т. в год, соотношение производства различных видов оксида магния представлено на рис. 1.1 [171].

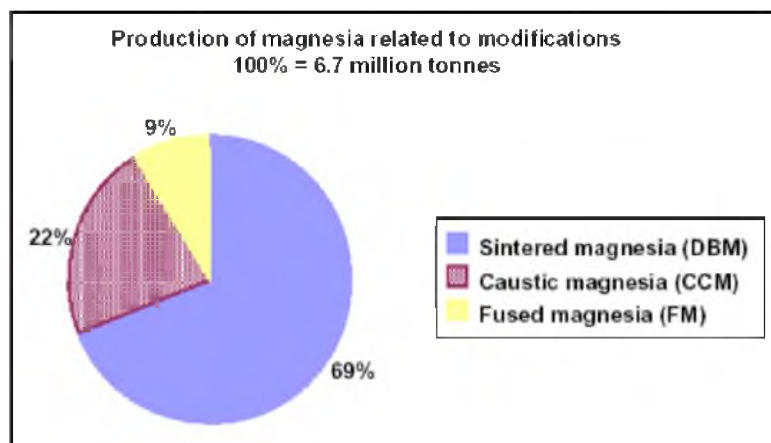


Рис. 1.1 Мировое производство различных модификаций оксида магния
Sintered - жженая ; Caustic-каустическая; Fused- плавленная

Для строительных целей используется так называемая каустическая магнезия – порошки магнезиальных вяжущих веществ, ежегодное потребление которых в мире составляет почти 1,5 млн. т.

К приоритетным направлениям развития науки и техники Российской Федерации, с учетом прогноза развития до 2030 года относятся рациональное природопользование, а также энергоэффективность и энергосбережение [271]. Это в полной мере относится к технологии магнезиальных вяжущих и материалов на их основе, т.к. они могут производиться из побочных продуктов промышленности и имеют высокий потенциал снижения и энергозатрат на производство и эксплуатацию, т.к. развитие современной науки позволяет повысить энергоэффективность любого технологического процесса. При этом, значительное количество сырья, перспективного с точки зрения получения магнезиальных вяжущих и материалов, такого как некондиционные и низкосортные магнезиты, доломиты и бруситы, уже

добыто предприятиями по производству огнеупоров и складировается в отвалах предприятий. Также необходимо отметить, что отрасль магнезиальных вяжущих и материалов в настоящее время занимает стабильный, но небольшой сегмент в отечественном строительном комплексе, хотя имеет значительные перспективы развития, связанные с уникальными свойствами магнезиальных материалов, таких как бактерицидность, экологичность, рентгенозащита и их высокой технологичностью.

1.1 Магнезиальные строительные материалы и виды магнезиальных вяжущих для их производства

1.1.1 Перспективные магнезиальные строительные материалы

Область применения магнезиальных вяжущих веществ весьма широка, при этом потенциал расширения номенклатуры материалов из них далеко не исчерпан. Широкое применение магнезиальных материалов обуславливается разнообразием возможных структур получаемых магнезиальных композитов. Так, используя в качестве затворителя растворы хлоридов и различные заполнители получают материалы от теплоизоляционных до конструкционных и отделочных (рис. 1.2).

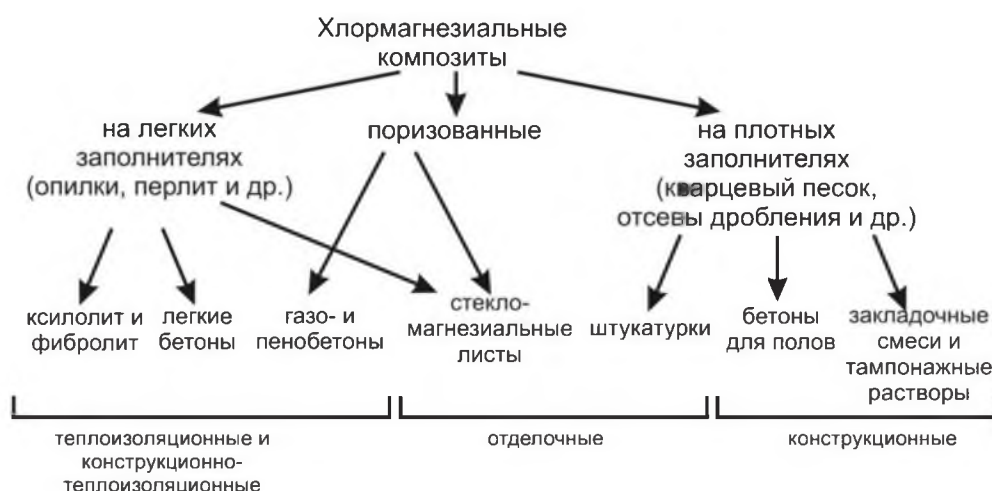


Рис. 1.2 Основные виды магнезиальных материалов

Ксилолит и фибролит являются старейшими представителями магнезиальных материалов, в которых используются органические заполнители [45, 52, 75, 86, 107, 185, 220, 221, 222, 227, 298]. Благодаря бактерицидному действию хлормагнезиальных композиций органические заполнители прекрасно сохраняются, не гниют и не разлагаются, материалы обладают низкой плотностью, а также прочностью, достаточной для получения самонесущих конструкций.

Легкие бетоны на пористых минеральных заполнителях – свежее направление развития магнезиальных материалов, такие бетоны перспективны для изготовления внутренних перегородок в жилищном строительстве. Потребность в них обусловлена ростом строительства жилых зданий по индивидуальным проектам, помещений со свободной планировкой, а также ужесточившимися требованиями по звукоизоляции помещений [250].

Газо- и пенобетоны на основе магнезиальных вяжущих обладают преимуществом по сравнению с аналогичными материалами на других вяжущих благодаря высокому коэффициенту конструктивного качества, сравнимому с автоклавными газобетонами на известково-кремнеземистом вяжущем и возможности производить изделия без тепловой обработки [78, 120, 187, 192, 220].

Стекло-магнезиальные листы (СМЛ) появились на российском рынке относительно недавно, сначала как импортный продукт из Китая, но постепенно производства этого материала открылись и на территории РФ, на начало 2015 года в стране работало не менее 50 таких предприятий. СМЛ в общем смысле представляет собой хлормагнезиальную композицию наполненную легкими заполнителями, поризованную технической пеной и армированную стеклосеткой [44, 208, 262, 263, 268]. Благодаря своему композитному строению СМЛ обладает многими положительными характеристиками, но из-за нестабильного качества и других технологических проблем [110, 208] рост его производства в настоящее

время замедляется, что делает разработки в этой области своевременными и актуальными.

Магнезиальные штукатурки используют для внутренних работ в помещениях, к которым предъявляются повышенные санитарные требования, а также для рентгенозащиты [225, 226], есть показательные примеры использования таких покрытий даже во влажных помещениях, например, саунах, где они эксплуатируются много лет и находятся в отличном состоянии [176].

Магнезиальные бетоны для полов – это стабильно работающий сегмент промышленности, что обусловлено несколькими положительными свойствами таких покрытий: высокой прочностью, низкой усадкой, антистатическим эффектом (хлормagneзиальные полы не искрят при трении об них колес техники), низкой истираемостью и беспыльностью [7, 15, 23, 33, 86, 109, 120, 248]. В связи с чем, их успешно применяют для устройства полов в промышленных, торговых и складских помещениях. Основным препятствием, ограничивающим их повсеместное распространение, является то, что приготовить магнезиальную смесь и уложить ее может только высококвалифицированный специалист, поэтому такие работы осуществляют только специализированные фирмы. Проблема в том, что сложившийся подход к затворению магнезиальных смесей не отвечает современному положению дел, а именно широкому разбросу качественных характеристик магнезиальных вяжущих. Исторически способ затворения сложился следующим: смесь вяжущего и заполнителей затворяется раствором солей определенной концентрации, при этом даже при незначительном изменении количества затворителя (например, при необходимости регулирования подвижности) может значительно измениться прочность, могут появиться высолы или произойти растрескивание покрытия пола. Это касается и всех других материалов, в т.ч. изготавливаемых в условиях промышленного производства. В связи с этим необходимо, во-первых, уточнить подход к назначению состава хлормagneзиальных композиций, а, во-вторых,

исследовать возможность регулирования консистенции хлормagneзиальных композиций с помощью добавок.

Расширение производства закладочных смесей и тампонажных растворов на магнезиальных вяжущих связано с высоким уровнем добычи полезных ископаемых, которая в последнее время все больше ведется закрытым способом. Для обеспечения безопасности выработанные пространства необходимо заполнять прочными материалами, твердеющими в широком интервале температур, для таких целей хорошо подходят магнезиальные композиции, модифицированные добавками, повышающими водостойкость [68, 95, 97, 111, 112, 115, 142, 154, 157, 217, 259, 276, 281].

Ограничениями применения хлормagneзиальных материалов обычно являются влажные условия эксплуатации и морозная агрессия, однако благодаря работам в этой области водостойкость и морозостойкость магнезиальных композиций может быть значительно повышена с помощью модифицирующих добавок, а также путем защиты готовых материалов и изделий полимерными составами [11, 12, 17, 19, 35, 51, 54, 70, 95, 97, 111, 112, 142, 157, 159, 161, 162, 166, 197, 199, 205, 218, 219, 228, 229, 243, 269, 270, 272, 295, 296]. Такие мероприятия обеспечивают стабильность эксплуатационных свойств магнезиальных материалов при их использовании без прямого попадания воды и морозной агрессии. Решенным также можно считать вопрос повышенной гигроскопичности хлормagneзиальных композиций, которая устраняется введением в состав специальных добавок, имеющих поверхностный заряд [81, 156, 157, 177, 215].

При использовании других затворителей свойства получаемых композитов значительно меняются. Так, применяя растворы сульфата магния, получают композиции с низкой гигроскопичностью, но сниженными прочностными характеристиками, которые подходят для производства материалов для внутренней отделки, таких как штукатурки и шпаклевки [91, 177, 233, 286]. При применении в качестве затворителя ортофосфорной

кислоты резко повышаются жаростойкие свойства и водостойкость, что может быть использовано в огнезащитных отделочных материалах [111, 252].

При всех положительных качествах магнезиальных материалов на сегодняшний день нельзя сказать об их повсеместном распространении в строительстве. Это связано с несколькими причинами: высокой стоимостью магнезиальных композиций, обусловленной значительными расходами на производство магнезиальных вяжущих и нестабильностью качества магнезиальных материалов, которая связана как с отсутствием единой нормативной документации на эти материалы, но чаще всего с нестабильностью качества основы магнезиальных композиций – порошков магнезиальных вяжущих веществ, производящихся в настоящее время.

1.1.2 Виды и качество магнезиальных вяжущих, производящихся в настоящее время

Порошки магнезиальных вяжущих на рынке России представлены в настоящее время двумя видами продуктов. Во-первых, это побочные продукты производства, к которым относится порошок магнезитовый каустический марки ПМК-75 (по ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия») производства ОАО Комбинат «Магнезит» г. Сатка. По данным производителя порошок магнезитовый каустический ПМК-75 – это побочный продукт получения периклаза в виде пыли пылеосадительных устройств печей обжига магнезита, который обладает свойствами, указанными в табл. 1.1.

В связи с тем, что ПМК-75 – это побочный продукт производства, свойства которого не регулируются при получении, а принимаются по факту, его характеристики колеблются в довольно широких пределах, даже в одной партии. Работа с таким вяжущим не только не удобна, но и может привести к браку в изделиях и материалах из-за их растрескивания [172, 173, 176, 205]. К группе вяжущих из побочных продуктов производства относится также шлам

карналлитовых хлораторов (ШКХ) (АОЗТ «АВИСМА», г. Березники, Пермская обл. и ОАО «Соликамский магниевый завод», г. Соликамск, Пермская обл.), выпускающийся по ТУ 1714-457-05785388-99 «Шлам карналлитового хлоратора» [261].

Табл. 1.1

Состав и свойства порошка магнезитового каустического марки ПМК–75
(ОАО Комбинат «Магнезит», г. Сатка)

Наименование показателя	Значение
Содержание оксида магния (MgO), %	83-95
Содержание оксида кальция (CaO), %	1,0-2,5
Содержание оксида кремния (SiO ₂), %	0,5-1,5
Содержание оксида алюминия (Al ₂ O ₃), %	0,3-0,4
Содержание оксида железа (Fe ₂ O ₃), %	1,2-1,7
Потери при прокаливании, %	4-12
Содержание оксида серы (SO ₃), %	1-2
Содержание оксида калия (K ₂ O), %	0,30-0,40
Содержание оксида натрия (Na ₂ O), %	0,2-0,4
Содержание углерода (C), %	до 0,6
Средний размер кристаллов периклаза в порошке, нм	75-82
Нормальная густота теста вяжущего*, %	35-42
Сроки схватывания теста вяжущего*, ч.-мин	
начало	0-10...0-50
конец	1-30...2-30
Прочность камня вяжущего на растяжение в возрасте 28 суток*, Н/мм ²	2,5-3,0

*при затворении водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³ до получения нормальной густоты теста вяжущего

Химический состав ШКХ (табл. 1.2) представлен в основном оксидом и хлоридом магния, кроме этого из значимых составляющих присутствуют оксиды калия и натрия, остальные примеси содержатся в незначительных количествах. В фазовый состав ШКХ входят два основных минерала: периклаз и карналлит, который является одним из традиционных затворителей в магнезиальных композициях, т.е. ШКХ способен к самостоятельному твердению при затворении водой. Необходимо отметить, что при твердении ШКХ всегда образуются высолы в виде белого налета, что свидетельствует об избытке в нем хлористых солей относительно оксида

магния. При этом в технических условиях на этот продукт требований к вяжущим и физико-механическим свойствам материала не предъявляется.

Табл. 1.2

Состав и свойства шлама карналлитовых хлораторов (ОАО «Соликамский магниевый завод», г. Соликамск)

Показатель		Значение
Содержание оксида магния (MgO), %		42-46
Содержание хлорида магния (MgCl ₂), %		23-28
Насыпная плотность порошка, кг/м ³		1150-1180
Нормальная густота теста вяжущего*, %		30-45
Сроки схватывания теста вяжущего*, минут		
начало		2-5
конец		15-45
Равномерность изменения объема магнезимального камня при твердении*		не растрескивается
Предел прочности при сжатии магнезимального камня*, МПа	1 сутки	0,7-3,2
	28 суток	19,4-23,8

*при затворении водой до получения нормальной густоты теста вяжущего

Вторая группа представлена вяжущими, производящимися специально. К этой группе относятся магнезитовые каустические порошки марки МКС (ОАО «Комбинат Магнезит»), каустический брусит (ООО «Тагильский огнеупорный завод»), каустический магнезит (пр-ва «Dashiqiao City Quanshun Flame-Proof Material Co», «Shijiazhuang Orient United Industry Ltd». и др. Китай и «Grecian Magnesite» Греция), основные свойства этих продуктов, теста вяжущего и магнезимального камня на их основе приведены в табл. 1.3.

По данным табл. 1.3 видно, что несмотря на то, что указанные порошки вяжущих производятся специально, их качество также весьма нестабильно и показатели свойств за редким исключением колеблются в очень широких пределах, что затрудняет работу с вяжущими, делает практически невозможным прогнозирование свойств магнезимальных материалов и обеспечение постоянства их качества.

Табл. 1.3

Свойства порошков магнезиальных вяжущих различных производителей,
теста вяжущих и магнезиального камня на их основе

Показатель		Магнезитовый каустический порошок марки МКС (РФ)	Каусти- ческий брусит (РФ)	Каустиче- ский магнезит (Китай)	Каустиче- ский магнезит (Греция)
Насыпная плотность порошков вяжущих, кг/м ³		1150-1180	1040- 1100	1080- 1190	1140- 1150
Нормальная густота теста вяжущих*, %		45-55	52-56	35-58	50-52
Сроки схватывания теста вяжущих*	начало, минут	2-5	5-50	2-60	20-30
	конец, часов- минут	0-15... 0-45	0-20... 1-30	0-10... 2-00	0-50... 1-10
Равномерность изменения объема при твердении*		возможно растрескивание			нет трещин
Предел прочности при сжатии магнезиального камня *, МПа	1 сутки	10-15	10-18	2-20	10-12
	28 суток	50-75	40-75	40-80	70-75

*при затворении водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³ до получения нормальной густоты теста вяжущего

1.2 Причины нестабильного качества магнезиальных вяжущих и материалов на их основе

К причинам колебания качества порошков магнезиальных вяжущих можно отнести следующие:

1) большое разнообразие генетически различного сырья для производства порошков магнезиальных вяжущих, требующего различного подхода к переработке и использование в качестве вяжущих побочных продуктов промышленности;

2) проблемы производства порошков магнезиальных вяжущих, в частности использование обжигового оборудования с низкой точностью выдерживания режима обжига;

3) отсутствие единой нормативной базы для магнезиальных вяжущих и материалов на их основе;

4) сложившийся подход к затворению магнезиальных вяжущих, требующий изменения;

5) нестабильность работы обжигового оборудования вследствие высокой энергоемкости производства.

Перечисленные причины подробнее рассмотрены ниже.

1.2.1 Разнообразие сырьевой базы для производства порошков магнезиальных вяжущих

В качестве сырья для порошков магнезиальных вяжущих наиболее распространено использование высокомагнезиальных горных пород, таких как магнезит, брусит и доломит. РФ находится на втором месте после Китая по количеству добываемых магнезиальных пород и на первом месте по количеству их запасов [7, 171].

В табл. 1.4 приведена сводка по количеству месторождений и запасам основных высокомагнезиальных пород в РФ [152, 169, 241, 257], распределение запасов по областям и федеральным округам приведено в приложении А.

Табл. 1.4

Запасы магнезитов, бруситов и доломитов Российской Федерации

Породы	Число месторождений	Запасы категорий А+В+С ₁ , тыс. т	Запасы категории С ₂ , тыс. т	Забалансовые запасы, тыс. т
Магнезиты	14	800 015	1 776 500	228 000
Всего		2 804 515		
Бруситы	1	4 000		6 000
Всего		10 000		
Доломиты для металлургии	29	1 820 670	530 700	81 000
Доломиты строительные	84	5 047 000	1 870 000	126 000
Всего	113	7 605 370		

При этом с точки зрения ресурсоэкономии перспективным является использование пород, имеющих в составе значительное количество примесей, т.е. такое сырье, которое не пригодно для производства высокочистых продуктов огнеупорной, химической и других отраслей промышленности [7, 28, 57, 249]. Загрязненные примесями породы зачастую уже добыты попутно с чистыми и складировются в отвалах, что ухудшает экологическую обстановку в районах их накопления. Назревшая проблема их утилизации, а также низкая стоимость предполагает частичное решение проблемы себестоимости вяжущего.

Если говорить о высокомагнезиальном сырье природного происхождения в целом, то по минералогии и происхождению его можно разделить на несколько основных групп, принципиально отличающихся друг от друга и требующих индивидуального подхода к технологии переработки. К первой группе относятся кристаллические магнезиты, ко второй пелитоморфные магнезиты, к третьей бруситы и гидромагнезиты и в отдельную группу выделяются доломиты.

1.2.1.1 Кристаллические магнезиты

Кристаллические магнезиты имеют хемогенное происхождение и представляют собой древние осадочные толщи. В РФ месторождения таких магнезитов находятся в Приволжском, Уральском, Сибирском и Дальневосточном ФО (приложение А). Эти породы вне зависимости от их географического расположения и условий образования отличаются хорошо оформленной в кристаллы структурой и близким набором примесных минералов. Наиболее распространенными спутниками основного минерала являются примеси карбонатной группы, такие как кальцит, доломит, карбонат железа и иногда марганца. При извлечении и сортировке руды, например, при производстве огнеупоров, порода с высоким содержанием примесных минералов отделяется и удаляется в отвалы. Указанные

карбонаты неравномерно распределены в породе и при термообработке изменяют скорость течения процессов в отдельных кусках, снижают качественные характеристики огнеупорной продукции, переходя при обжиге в активные оксиды [108, 109, 277, 288, 289]. При производстве порошков магнезиальных вяжущих этот момент можно обойти, закончив термическую обработку до начала разложения примесных минералов, однако при этом возникают технологические проблемы, связанные с необходимостью точного соблюдения режима обжига породы, которые требуют решения. Кроме карбонатных примесей из значимых и влияющих на процесс получения вяжущего в кристаллических магнезитах могут присутствовать «углисто-хлоритовые» или графитистые вещества. «Углисто-хлоритовое» вещество представляет собой полиминеральную примесь из магнезиального хлорита, пирита, мусковита, графита и биотита. «Углисто-хлоритовое» вещество находится между зернами магнезита, в виде пленок, а также локализуется в микротрещинах породы [85, 249]. Присутствие значительного количества «углисто-хлоритового» вещества оказывает существенное влияние на процесс разложения породы. При нагреве углистое вещество начинает медленно гореть при условии поступления кислорода [190, 287, 291] и как бы разогревать породу изнутри, что в случае с получением порошков магнезиальных вяжущих играет положительную роль, уменьшая расход тепла на процесс разложения магнезита. Однако, особенность этой примеси состоит в том, что она обычно неравномерно распределяется по объему, что может вызвать неравномерность обжига породы в куске или партии. Другая примесь – пирит, содержащийся в кристаллических магнезитах, благодаря кубической сингонии, сходной с кристаллической системой периклаза, может являться зародышами кристаллов для образующегося периклаза [123, 190]. При неравномерном распределении этой примеси в породе возможно получение магнезиального вяжущего, неоднородного по активности. К другим примесям кристаллических магнезитов, не оказывающим влияние на

получение и свойства магнезиальных вяжущих, относят кремнезем в виде кварца.

1.2.1.2. Пелитоморфные (скрытокристаллические) магнезиты

Пелитоморфный магнезит имеет скрытокристаллическое строение, а по происхождению является продуктом выветривания змеевиков и оливинов, что объясняет его высокую степень серпентинизации. Основные запасы пелитоморфного магнезита России сосредоточены в Приволжском ФО (Халиловское месторождение) [152, 232, 249, 265]. В отличие от кристаллических магнезитов в примесном составе пелитоморфных магнезитов первое место занимают гидросиликаты магния: серпентины, антофиллит, тальк и т.д. Особенностью этих магнезиальных минералов является многоступенчатая дегидратация при нагреве до 1000-1100 °С [101, 122, 123, 145, 175], что затрудняет выделение из них оксида магния. Кроме того, процесс выделения воды из гидросиликатов магния при обжиге тормозит кристаллизацию периклаза, образовавшегося из магнезита [4, 43, 284]. Это приводит к повышению энергозатрат на производство порошков вяжущих за счет увеличения температуры обжига. В меньшем количестве, чем в кристаллических магнезитах, в пелитоморфных магнезитах могут присутствовать кальцит, доломит и другие карбонаты. Также рассматриваемые породы практически не содержат железосодержащих примесей и «углисто-хлоритового» вещества [232, 249].

1.2.1.3. Бруситы

Бруситы образуются за счет горячих и холодных вод как вторичное образование по магнезиальным силикатам, что определяет основной состав примесных минералов [181, 231, 249]. В РФ бруситы сосредоточены в одном месторождении – Кульдурском (Дальневосточный ФО, Еврейская АО) [152]. По структуре эти породы кристаллические: зернистые или полосчатые. Благодаря отсутствию углекислого газа, выделяющегося при обжиге,

технологическая переработка брусита экологичнее, чем магнезита [59, 64, 249]. Как и пелитоморфные магнезиты бруситы сильно серпентинизированы, и содержат эти примеси в количестве до 20% [181, 231, 249]. Серпентины при обжиге породы на порошок вяжущего оказывают замедляющее действие на кристаллизацию периклаза, образующегося при разложении брусита [283, 284, 285], что приводит к существенному увеличению энергозатрат на обжиг породы. Кроме серпентинов бруситы включают карбонаты магния, кальция, доломит и другие примеси в незначительных количествах, не оказывающих заметное влияние на процесс получения порошков вяжущих.

1.2.1.3. Доломиты

Большинство доломитов образовалось экзогенным путем в морях и соленых озерах при диагенетическом преобразовании известкового ила [8, 9, 10, 21, 25, 29, 74, 79, 148, 201, 251, 274, 291], а эндогенные доломиты появились в результате эпигенетической доломитизации известняков. Последние образовались в результате гидротермальных и гидротермально-метасоматических процессов. Доломиты принадлежат к числу наиболее распространенных магнезиальных горных пород. Месторождения доломитов РФ имеются во всех федеральных округах (в 30 субъектах) [169, 210, 241, 257]. Такое широкое распространение по всей стране заманчиво для использования в производстве магнезиальных вяжущих из местного сырья, благодаря уменьшению транспортных затрат. Кроме того, именно доломиты являются сопутствующей породой при добыче магнезитов и практически полностью складировываются в отвалах, оказывая значительные нагрузки на окружающую среду. Например, в результате деятельности ОАО «Комбинат Магнезит» в окрестностях г. Сатка Челябинской обл. скопилось свыше 150 млн. тонн невостребованной породы [169, 241, 257]. Отвалы занимают площади, превышающие площадь города (рис. 1.3), и значительно ухудшают экологию региона.



Рис. 1.3 Карта отвалов доломитовой породы, добытой на Саткинском месторождении

Такая же картина наблюдается и в других районах добычи кристаллических магнезитов.

Доломитовая порода сама по себе является мезомагнезиальной (поликатионной), так что даже при отсутствии в ней примесей возникают трудности извлечения магнезии [249]. Состав примесей доломитовых пород совпадает с кристаллическими магнезитовыми породами, рассмотренными в п. 1.2.1.1., и включает кальцит, доломит, карбонат железа, марганца и «углисто-хлоритовое» вещество [50, 148, 201, 251, 274, 291]. Проблемой при обжиге доломитовой породы является особенность разложения основного минерала доломита в две стадии. На первой стадии диссоциации образуется необходимый для магнезиального вяжущего оксид магния, и остается неразложившимся кальцит, а на второй стадии формируется оксид кальция, отрицательно влияющий на качество вяжущего. Особенность разложения заключается в том, что эти стадии обычно накладываются друг на друга и в промышленных условиях сложно получить порошок вяжущего с высоким содержанием оксида магния без образования оксида кальция [4, 6, 20, 26, 34, 38, 39, 40, 41, 61, 65, 66, 67, 73, 123]. Для получения качественного порошка вяжущего необходимо точно соблюдать режим обжига, что на большей части

существующего обжигового оборудования невозможно, что является основной причиной отсутствия массового производства магнезиальных вяжущих из доломитов.

1.2.1.4 Другие магнезиальные породы

Кроме рассмотренных высокомагнезиальных горных пород существуют породы, содержащие оксид магния в виде силикатов. Это серпентины, дуниты, оливины, из них возможно получение низкомарочных магнезиальных вяжущих [101, 145, 175, 186]. При этом затраты на получение таких вяжущих зачастую не окупаются, т.к. получаемый материал отличается невысокой прочностью и может использоваться в качестве местных вяжущих для неответственных строительных объектов. Наиболее перспективно использования таких пород в керамической промышленности [37, 80, 101, 122, 143, 144, 145], что выходит за рамки этой работы. Таким образом, высокомагнезиальное сырье, даже в пределах трех основных горных пород: магнезитовой, бруситовой и доломитовой очень разнообразно и отличается в первую очередь минералогическим составом, а во вторую происхождением. Эти различия непосредственно влияют на все технологические переделы получения вяжущих и особенно на процесс обжига.

1.2.2 Проблемы производства порошков магнезиальных вяжущих

Процесс производства порошков магнезиальных вяжущих заключается в добыче и транспортировке породы к месту производства, в подготовке сырья к обжигу (измельчение, классификация), собственно обжигу и помолу обожженного продукта до тонкости вяжущего вещества. На каждой стадии имеется вероятность изменения свойств готового продукта, что может приводить к неоднородности качества получаемых материалов.

1.2.2.1 Добыча и транспортировка

Добыча высокомагнезимального минерального сырья в настоящее время ведется как открытым, так и закрытым (шахтным) способом, кроме того, как уже упоминалось, для магнезимальных вяжущих рационально использовать уже добытое сырье. На этой стадии необходимо обеспечить постоянство качества сырья, т.к. например, при вывозе в отвалы, сырье зачастую не разделяется на сорта. Поэтому необходимо предусматривать входящий контроль по основным характеристикам, как минимум по содержанию основного породообразующего минерала или оксида магния и использовать только сырье стабильного состава. Чтобы обеспечить поставку минерального сырья с заданными характеристиками, кроме надежной геологической информации, необходима четкая программа регулирования всех процессов горных работ, одним из элементов которой является усреднение. С целью стабилизации качественных характеристик минерального сырья применяют более 10 способов усреднения: в забое, в контуре карьера, на промплощадке, причем способы усреднения можно группировать [50, 103]. Мероприятия по усреднению позволяют добиться минимального разброса сырья по составу и свойствам и обеспечить стабильность работы технологической линии.

1.2.2.2 Подготовка сырья к обжигу

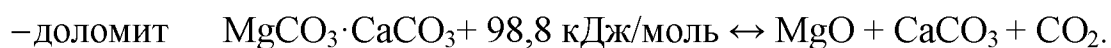
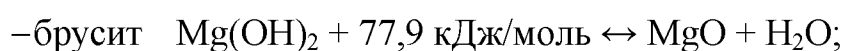
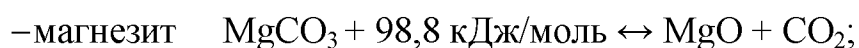
Подготовка сырья к обжигу один из наиболее ответственных технологических переделов. Благодаря измельчению и классификации происходит усреднение свойств материала, который будет подаваться на обжиг. Чем однороднее свойства сырья, тем равномернее пройдет последующий обжиг. К сожалению, на многих предприятиях фактически отсутствует передел классификации, т.е. в печь может поступать материал фракции от 0 до 40 и более мм. Естественно, что при дальнейшем обжиге материал по-разному прогревается и с разной скоростью разлагается, что может привести к одновременному образованию как пережога (в мелких фракциях), так и недожога (в крупных) и значительно ухудшить качество

готового продукта. В настоящее время магнезиальные породы на порошок вяжущего обжигают в кусках в виде песчаных или щебеночных фракций, при этом даже при использовании классификации и обжиге одной фракции, если она достаточно крупная, разложение материала на поверхности куска и внутри его из-за процессов тепло- и массопереноса происходит неодновременно. Одним из решений вопроса усреднения качества сырья перед обжигом может быть тонкое измельчение исходной горной породы с последующим формированием гранул определенного диаметра. Такой способ обладает одним недостатком – увеличение затрат на предварительную подготовку, но он нивелируется комплексом положительных эффектов: максимальной однородностью получаемого продукта, снижением пылеуноса из печи за счет отсутствия пылеватых фракций, возможностью введения модифицирующих добавок для обжига, снижением энергозатрат на помол обожженных гранул после обжига.

1.2.2.3 Обжиг

Обжиг – это основная и наиболее ответственная технологическая операция, от правильности его проведения будут зависеть все основные свойства вяжущего.

При обжиге высокомагнезиальных пород на порошок вяжущего необходимо провести разложение основных минералов магнезиальных пород по следующим уравнениям:



Причем разложение доломита нужно проводить только до получения оксида магния без образования оксида кальция, вызывающего у вяжущего неравномерность изменения объема при твердении [14, 95, 96, 104, 105, 108, 146, 149, 162, 170, 179, 183, 184, 187, 204, 212, 238, 279, 290].

Процессы диссоциации указанных минералов являются типичным примером обратимых реакций, которые могут идти в обоих направлениях в зависимости от температуры и парциального давления углекислого газа и паров воды в окружающей среде. Чтобы процесс шел в нужном направлении, уменьшают парциальное давление газов и паров, удаляя их из зоны обжига, а также увеличивают температуру обжига по сравнению с теоретически необходимой [3, 4, 43, 108, 109, 174, 207, 209, 277, 287]. Температура обжига зависит от наличия примесей, типа печи, а также плотности обжигаемого материала. При обжиге более плотных пород удаление из обжигаемых кусков газов и паров затруднено и требует более высокой температуры, в этой связи экономичней является обжиг предварительно подготовленных гранул, отличающихся меньшей плотностью по сравнению с породой.

При обжиге кусков больших размеров часть материала не дожигается, так как не успевает полностью диссоциировать, и периклаз не кристаллизуется до оптимальных размеров, что формирует недожог оксида магния. При слишком высокой температуре обжига формируется пережог оксида магния (крупнокристаллический периклаз). Пережог ухудшает качество магнезимального вяжущего, т.к. вызывает замедление твердения частиц периклаза, которые могут прореагировать уже в изделии и вызвать образование в нем трещин вплоть до саморазрушения. При помоле пережженные частицы измельчаются, и вредное действие пережога при надлежащей тонкости помола уменьшается. Однако даже тонкий помол не может полностью устранить влияние пережога [106, 164, 165].

Зона разложения магнезимальных пород в каждом куске распространяется от поверхности к внутренним его слоям с определенной скоростью, зависящей от температуры обжига, а также от структуры породы. Причем с повышением температуры скорость увеличивается в геометрической прогрессии, т.е. повышением температуры обжига удельный расход топлива уменьшается. Однако для получения качественного порошка магнезимального вяжущего, однородного по составу, необходимо вести обжиг

до полной диссоциации магнезиальных минералов при возможно более низкой температуре и минимальном выдерживании материала в этих условиях (так называемый «мягкий» обжиг). Чем больше куски породы, тем дольше они должны обжигаться. В связи с этим желательно до известных пределов уменьшать размер кусков материала, что увеличит производительность печей. Обычно при обжиге породы с широким фракционным составом режим процесса назначают исходя из времени, требуемого для обжига кусков средних размеров. При этом более мелкие куски пережигаются и продолжительное время занимают объем печного пространства, будучи уже обожженными. Более крупные куски не дожигаются. Чем однороднее размер кусков породы, тем равномернее обжиг, тем выше производительность печи. Поэтому, целесообразно вести пофракционный обжиг, либо использовать технологию грануляции шихты перед обжигом [50, 165].

Для обжига магнезиальных пород на порошок вяжущего применяют печи различных типов: вращающиеся, шахтные, пересыпные и др. Используют также установки для обжига во взвешенном состоянии, в кипящем слое и т. д.

Наибольшее распространение получили вращающиеся печи, что связано с исторически сложившимися условиями, т.к. в основном магнезиальные вяжущие производились и до сих пор производятся на заводах по производству огнеупоров, где этот тип печей широко распространен. Во вращающейся печи основная часть обжигаемой магнезиальной породы перемешивается и поэтому значительной неравномерности температуры по сечению слоя материала не наблюдается. В целом во вращающейся печи возможно получение порошка магнезиального вяжущего более высокого качества по сравнению с шахтной печью. Однако, во вращающейся печи слой материалов не продувается обжиговыми газами, а лишь обдувается ими на открытой поверхности слоя, что в итоге обуславливает пониженный уровень теплообмена между обжиговым газом и

материалом, приводя к увеличению длины вращающейся печи и повышению температуры уходящих газов. Первое приводит к возрастанию капитальных затрат, а второе – к повышенному расходу энергии на обжиг [165]. К недостаткам печи относится также высокий пылеунос (до 30 %). Кроме того, особенностью печи является сложность регулирования температуры, что, например, в случае с доломитом приводит к разбросу свойств и состава вяжущего, и, соответственно, качества получаемого продукта. Поэтому для получения качественных магнезиальных вяжущих во вращающихся печах необходимо создание энергоэффективного способа производства, менее чувствительного к режиму обжига.

Шахтные печи менее распространены в отрасли магнезиальных вяжущих, их основными достоинствами являются пониженный расход тепла и меньшие капитальные затраты на устройство, но они обладают значительным недостатком. Он заключается в том, что при опускании обжигаемой магнезиальной породы в печи сверху вниз наблюдается сегрегация по крупности с образованием слоев, содержащих большое количество мелких частиц и создающих повышенное сопротивление прохождению через них обжиговых газов. В результате образуются плохо и хорошо продуваемые вертикальные слои материала, что в конечном итоге приводит к значительной неравномерности распределения температуры по поперечному сечению шахтной печи и вызывает неравномерность качества обжига. Этот недостаток шахтной печи неустраним, поэтому для производства магнезиальных вяжущих такие печи не подходят.

Перспективными обжигowymi агрегатами являются современные многоподовые пересыпные печи, способные поддерживать различные температуры на каждом поде в узких границах (в пределах 10 °С), задавая практически любой режим обжига. В таких печах материал перемешивается и пересыпается, что обеспечивает равномерность обжига в слое. Кроме того, можно обжигать продукт любой дисперсности и прочности, в т.ч. кусковой и гранулированный материал. К сожалению, современные многоподовые

пересыпные печи в РФ малораспространены и чаще используются для производства огнеупорной продукции. Качественный продукт также можно получить в печах кипящего слоя и т.п., но такие аппараты не рассчитаны на многотоннажность производства, сложны в эксплуатации и имеют крайне высокий расход теплоносителя.

Таким образом, модернизация обжигового оборудования на предприятиях необходима, но в связи с высокой затратностью, на большинстве производств она отложена на долгосрочную перспективу. На сегодняшний день порошки магнезиальных вяжущих в основном производятся во вращающихся печах, для повышения их качества и его стабильности, а также снижения себестоимости, необходимо создание энергоэффективного способа производства, малочувствительного к режиму обжига.

1.2.2.4 Помол

Тонкость помола является важной характеристикой порошков магнезиальных вяжущих. При помоле необходимо получать порошок с остатком на сите 008 не более 15 %, на сите 02 – 0 %. Недостаточно тонкий помол может вызывать растрескивание материалов вследствие замедленной гидратации крупных частиц, происходящее с увеличением объема в схватившейся структуре магнезиального камня, создавая тем самым значительные внутренние растягивающие напряжения. Сверхтонкий помол может привести к увеличению водопотребности вяжущего, что приведет к перерасходу затворителя, чревато образованием высолов. Помол обожженного продукта чаще всего осуществляется в шаровых мельницах, однако можно использовать любое другое оборудование, обеспечивающее требуемую тонкость помола.

1.2.3 Критерии качества магнезиальных вяжущих

В настоящее время, несмотря на достаточное количество производителей и поставщиков магнезиальных вяжущих в РФ, единая

нормативная база для магниезиальных вяжущих, а также материалов на их основе отсутствует. Производители при выпуске магниезиальных вяжущих пользуются устаревшим ГОСТ 1216-87 «Порошки магниезиальные каустические. Технические условия» [125] или специально разработанными техническими условиями. Анализ опыта производства магниезиальных вяжущих, исследования их свойств и литературных данных [24, 30, 31, 89, 125, 173, 278, 279] позволил выделить основные критерии качества магниезиальных вяжущих из различного сырья.

1.2.3.1 Химический состав порошков магниезиальных вяжущих

Химический состав порошков магниезиальных вяжущих является одной из основных характеристик вяжущих и характеризует их активность. Т.к. порошки магниезиальных вяжущих производятся из магниезиального сырья с различным содержанием магниезиальных минералов, то количество свободного оксида магния может быть различным и зависит от вида исходной породы (табл. 1.5).

Табл. 1.5

Требования к химическому составу порошков магниезиальных вяжущих из различного сырья

Исходные горные породы	Доломиты	Доломитизированные магниезиты	Магниезиты	Бруситы
Содержание свободного оксида магния (MgO), % не менее	20	30	45	55
Содержание свободного оксида кальция (CaO), %	отсутствует			
Содержание оксида кремния (SiO_2), %	не нормируется			
Содержание оксидов железа и алюминия ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$), %	не нормируется			
Влажность, %	отсутствует			

Требование по содержанию свободного оксида кальция в настоящее время одинаково для всех видов вяжущих, т.к. свободный оксид кальция при твердении магниезиального камня гасится и вызывает неравномерное изменение объема, что выражается в растрескивании материала. Однако, в

условиях работы с сырьем непостоянного химического состава сложно достоверно спрогнозировать конечное количество свободного оксида кальция, поэтому необходимо обеспечить такую технологию получения вяжущего, в которой весь оксид кальция остается в связанном состоянии. Оксид кремния может находиться в вяжущем как в свободном, так и в связанном состоянии, например, в виде силикатов магния. Обычно это инертные вещества, не способные реагировать с активными компонентами магнезиальных композиций, поэтому они не оказывают вредного воздействия на свойства вяжущих и не нормируются по количеству. Полуторные оксиды железа и алюминия придают вяжущему окраску от бежевого до серо-коричневого, кроме этого эффекта других негативных последствий их наличие не вызывает, в связи с чем их количество нормируется для белых вяжущих и не нормируется для других. Влажность должна отсутствовать, все вяжущие вещества должны быть защищены от воздействия влаги, т.к. при ее попадании происходит гашение оксида магния до гидроксида и снижается активность вяжущих за счет уменьшения количества свободного оксида магния.

1.2.3.2 Тонкость помола

Тонкость помола всех видов вяжущих должна соответствовать следующим требованиям:

- остаток на сите 0,2 мм - не допускается;
- остаток на сите 0,08 мм - не более 15%.

Такой помол обеспечивает полноту протекания химических процессов при твердении при относительно невысокой потребности магнезиального вяжущего в затворителе.

1.2.3.3 Сроки схватывания магнезиального теста

Для различных строительных материалов на основе магнезиальных вяжущих требуются различные сроки схватывания, поэтому по срокам схватывания все выпускаемые вяжущие делятся на две марки (табл. 1.6).

Требования к тесту магнезиальных вяжущих по срокам схватывания

Сроки схватывания	Быстротвердеющее вяжущее	Нормальнотвердеющее вяжущее
начало схватывания	5-40 минут	не ранее 40 минут
конец схватывания	не позднее 2 часов	не позднее 6 часов

При этом быстротвердеющие вяжущие предназначены для производства СМЛ, пазогребневых перегородок и т.п. при непрерывной технологии производства или при необходимости быстрого формирования начальной структуры. Нормальнотвердеющие вяжущие рекомендуются для производства материалов, формирующихся в условиях, когда необходимо обеспечить достаточную живучесть магнезиальной смеси, например, для сухих строительных смесей, бетонов для полов, штукатурок, закладочных смесей и т.п.

1.2.3.4 Равномерность изменения объема магнезиального камня при твердении

Все магнезиальные вяжущие должны показать равномерность изменения объема магнезиального камня при твердении. Это одно из наиболее важных требований к качеству вяжущих, т.к. любое изменение в процессе производства может спровоцировать образование пережога, недожога оксида магния или свободного оксида кальция, что может привести к растрескиванию вплоть до саморазрушения готового материала или изделия.

1.2.3.5 Прочность магнезиального камня

Предел прочности камня вяжущего при твердении на воздухе через 1 сутки твердения должен составлять не менее 10 МПа.

По прочности в возрасте 28 суток вяжущие могут быть марок М400, М500, М600, М700 с соответствующими табл. 1.7 характеристиками.

Требования к прочности магнезиального камня

Марка магнезиального вяжущего по прочности	M400	M500	M600	M700
Предел прочности при сжатии в 28 суток, МПа, не менее	40,0	50,0	60,0	70,0
Предел прочности при изгибе в 28 суток, МПа, не менее	5,0	6,0	7,0	8,0

1.2.3.6 Водостойкость магнезиального камня

Требование к водостойкости по коэффициенту размягчения магнезиального камня – не менее 0,5 обеспечивает надежную эксплуатацию магнезиальных материалов в помещениях с сухим и нормальным влажностным температурными режимами.

В рамках диссертационной работы и внедрения ее результатов в производство разработаны технические условия, в которых содержатся следующие разделы: вводная часть, технические требования, требования безопасности, требования охраны окружающей среды, правила приемки, методы контроля, транспортировка и хранение, указания по эксплуатации и гарантии изготовителя: ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия»; ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».

1.2.4 Твердение магнезиальных вяжущих

Порошки магнезиальных вяжущих твердеют и набирают прочность при затворении водными растворами магнезиальных солей: хлоридов и сульфатов. Наиболее распространенным затворителем является водный раствор бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

1.2.4.1 Твердение хлормagneзиальных композиций

Все исследователи в области твердения магнезиальных вяжущих, затворенных раствором хлорида магния, сходятся в том, что при твердении образуется структура, состоящая из смеси гидроксида магния и оксигидрохлоридов магния типа $x\text{MgO} \cdot y\text{MgCl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. На сегодняшний день общепринятой концепцией является установленная зависимость минералогического состава формирующегося магнезиального камня от соотношения в исходной смеси оксида магния и хлорида магния. Считается, что при молярном отношении $6 > \text{MgO}/\text{MgCl}_2 > 4$ в хлормagneзиальной системе после затвердевания преобладает устойчивая фаза пентаоксигидрохлорида магния ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), который со временем может переходить в триоксигидрохлорид магния ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Скорость перекристаллизации пентаоксигидрохлорида магния увеличивается при снижении отношения MgO/MgCl_2 , т.е. при увеличении хлорида относительно оксида. Смесь гидроксида магния и пентаоксигидрохлорида образуются при соотношении $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 > 6$, а при отношениях $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 = 4$ и менее энергетически более выгодно формирование триоксигидрохлорида [16, 18, 53, 56, 83, 108, 109, 111, 170, 172, 198]. Таким образом, оптимальные соотношения MgO/MgCl_2 способствуют формированию наиболее прочного и устойчивого магнезиального камня, состоящего преимущественно из пентаоксигидрохлорида магния.

При этом исторически подход к затворению магнезиальных вяжущих сложился следующим. Магнезиальное вяжущее (или смесь магнезиального вяжущего с заполнителями) затворяют водным раствором соли определенной плотности, чаще всего от 1,16 до 1,24 г/см³ до достижения требуемой подвижности [35, 46, 47, 53, 58, 100, 108, 109, 121, 180, 216, 224, 230]. Как известно, водопотребность вяжущего, особенно его смесей с другими компонентами, зависит от множества факторов: тонкости помола вяжущего, его активности, вида и площади поверхности заполнителей и т.д. Т.е.

использование затворителя одной плотности при разных соотношениях затворитель/вяжущее ведет к изменению основного соотношения MgO/MgCl_2 , что делает непредсказуемым минералогический состав формирующегося магнезиального камня. Кроме того, на сегодняшний день не учитывается влияние отношения $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$, которое также играет значительную роль в формировании структуры магнезиального камня. При избытке воды, «лишняя» может испаряться, оставляя после себя поры и ослабляя структуру магнезиального камня. При ее недостатке гидратация магнезиального вяжущего может пройти не полностью, что также негативно скажется на свойствах затвердевшего материала [84, 87, 90, 253]. Поэтому сложившийся подход к затворению магнезиальных вяжущих должен быть скорректирован, особенно с учетом того, что все большее распространение получают вяжущие с небольшим количеством оксида магния в составе.

1.2.4.1 Твердение сульфомагнезиальных композиций

При твердении сульфомагнезиальных композиций, затворенных водными растворами сульфата магния разной плотности, продукты химической реакции представлены гидроксидом и гидрооксисульфатом магния $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Изменение соотношения MgO/MgSO_4 оказывает значительное влияние на минералогический состав камня. При соотношении $\text{MgO}/\text{MgSO}_4 > 5$ в затвердевшей композиции преобладает гидроксид магния, а при соотношении $\text{MgO}/\text{MgSO}_4 < 5$ в составе присутствует гидрооксисульфат магния. Для преимущественного образования гидрооксисульфата в процессе твердения магнезиального вяжущего, необходимо использовать соотношение MgO/MgSO_4 менее 5:3 [177]. Как гидроксид, так и гидрооксисульфат магния имеют гораздо более низкую гигроскопичность, но значительно более низкую прочность, чем гидрооксихлориды [156, 157, 176, 177]. Это определяет основное преимущество сульфомагнезиальных композиций – пониженную гигроскопичность. Подход к затворению магнезиальных вяжущих растворами сульфата магния аналогичен описанному в предыдущем пункте,

в связи с чем необходимость в корректировке этого подхода распространяется и на сульфомагнезиальные композиции.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Отрасль магнезиальных вяжущих и материалов в настоящее время стабильно занимает небольшой сегмент в отечественном и мировом строительном комплексе, хотя имеет значительные перспективы развития, благодаря набору уникальных свойств магнезиальных композиций, таких как бактерицидность, экологичность и др. при высокой прочности (не менее 40 МПа) и низкой истираемости.

2. На сегодняшний день качество порошков магнезиальных вяжущих нестабильно и значительно отличается как по активности и содержанию свободного оксида магния (от 40 до 95 %), так и по составу остальной части вяжущего, что отражается на свойствах вяжущих, затрудняет работу с ними, делает практически невозможным прогнозирование свойств магнезиальных материалов на их основе и обеспечение постоянства их качества. Причинами нестабильного качества порошков магнезиальных вяжущих являются:

- генетически и технологически обусловленное разнообразие сырья для производства магнезиальных вяжущих, требующее различного подхода к их переработке;
- чувствительность свойств вяжущих к режиму обжига, особенно при использовании доломитов и доломитизированных магнезитов;
- отсутствие единой нормативной базы для магнезиальных вяжущих и материалов на их основе;
- сложившийся подход к затворению магнезиальных вяжущих, при котором не обеспечивается соблюдение основного соотношения между

оксидом магния и солью-затворителем, непосредственно влияющего на структуру и свойства затвердевших композиций.

4. Сдерживающим фактором применения магниевых вяжущих является их высокая стоимость, связанная со значительной энергоемкостью производства порошков магниевых вяжущих и отсутствие эффективных способов ее понижения.

Для решения выявленных проблем необходимо создание новых, более совершенных, энергосберегающих технологий переработки высокомагниевого сырья на порошки вяжущих, а также создание принципов их оптимального использования в строительных материалах. В основу исследования положена идея об интенсификации процессов термического разложения магниевых пород механическим и химическим способами и управления структурообразованием минералов вяжущих за счет направленного изменения физико-химических процессов, протекающих при обжиге, а также идея управления процессами твердения и структурообразования магниевых вяжущих с помощью химических добавок.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ – установление физико-химических закономерностей получения магниевых вяжущих веществ с улучшенными характеристиками и материалов на их основе из пород разного генезиса и состава по энергоэффективной технологии.

Для достижения цели в работе поставлены и решены следующие ЗАДАЧИ:

- исследование процессов, происходящих при термическом разложении магниевых пород разного генезиса с учетом особенностей их состава, и теоретическое обоснование возможности снижения энергозатрат при получении;

- установление физико-химических закономерностей термического разложения магнезиальных пород при использовании механической и химической интенсификации обжига;
- разработка методологии оценки и использования добавок-интенсификаторов обжига магнезиального сырья;
- разработка энергосберегающей технологии порошков магнезиальных вяжущих из магнезиальных пород разного генезиса и состава;
- исследование процессов гидратации магнезиальных вяжущих и разработка модели для расчета составов магнезиальных композиций с требуемыми свойствами;
- разработка способов направленного формирования структуры и свойств магнезиальных композиций при твердении путем их модифицирования химическими добавками;
- разработка составов композиционных магнезиальных материалов с учетом способов направленного формирования структуры и свойств магнезиальных композиций при твердении;
- промышленная апробация и внедрение полученных научных результатов, оценка экономической и экологической эффективности производства магнезиальных вяжущих по предлагаемой энергоэффективной технологии и композиционных материалов на их основе.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Характеристики исходных материалов

2.1.1 Магнезиальные горные породы

В работе использовали кристаллический магнезит, доломитизированный магнезит и доломит Саткинского месторождения, пелитоморфный (серпентинизированный) магнезит Халиловского месторождения, брусит Кульдурского месторождения, серпентин Кiemбаевского месторождения. Химический состав использованных в работе горных пород приведен в табл. 2.1.

Табл. 2.1

Химический состав магнезиальных горных пород, использованных в работе

Порода	Химический состав, %					
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП
брусит Кульдурского месторождения 4 сорта	57...64	до 0,2	5,2...6,7	следы	следы	30...36
кристаллический магнезит Саткинского месторождения 3 сорта	45...46	1,1...1,5	до 0,3	до 0,2	до 0,3	50...52
пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения	44...46	до 0,3	1,5...3,9	до 1,5	до 1,3	48...52
доломитизированный магнезит Саткинского месторождения	28...45	10...25	до 0,5	до 0,2	до 1,5	45...49
доломит Саткинского месторождения	21...28	26...30	до 0,5	до 0,2	до 1,5	40...53
серпентин Кiemбаевского месторождения	30...40	до 0,1	21...36	следы	до 1,7	13...15

К высокомагнезиальным породам из исследуемых можно отнести брусит Кульдурского месторождения 4 сорта, кристаллический магнезит Саткинского месторождения 3 сорта и пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения. Группу со средним содержанием оксида магния составили доломитизированный магнезит и доломит Саткинского месторождения. Серпентин Кiemбаевского месторождения относится к группе с малым содержанием оксида магния, несмотря на его значительное общее количество, это связано с тем, что при термообработке этой породы

большая часть оксида магния останется в связанной форме в инертном к затворению минерале форстерит.

2.1.2 Побочные продукты производств

В работе использовали:

– побочный продукт огнеупорной промышленности в виде пыли с электрофильтров: порошок магнезитовый каустический марки ПМК-75 (по ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия») производства ОАО Комбинат «Магнезит» г. Сатка;

– побочный продукт производства металлического магния: шлам карналлитовых хлораторов (ШКХ) (по ТУ 1714-457-05785388-99 «Шлам карналлитового хлоратора») производства АОЗТ «АВИСМА», г. Березники, Пермская обл.,

– побочный продукт производства изопропилового спирта: продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитоммагнезитом в (ПОС) выпускается согласно ТУ 2141-003-46754744-2007.

Химические составы и основные свойства указанных продуктов представлены в табл. 2.2.

Табл. 2.2

Химический состав и свойства побочных продуктов различных производств

Наименование показателя	Порошок магнезитовый каустический (ПМК-75)	Шлам карналлитового хлоратора (ШКХ)	Продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитоммагнезитом (ПОС)
Содержание оксида магния (MgO), %	83-95	42-46	–
Содержание оксида кальция (CaO), %	1,0-2,5	до 0,3	–
Содержание оксида кремния (SiO ₂), %	0,5-1,5	до 2,7	10-15
Содержание оксида алюминия (Al ₂ O ₃), %	0,3-0,4	–	–
Содержание оксида железа (Fe ₂ O ₃), %	1,2-1,7	до 0,8	–
Потери при прокаливании, %	4-12	22,2-25,6	35-37
Содержание оксида серы (SO ₃), %	1-2	–	–

Продолжение табл. 2.2

Наименование показателя	Порошок магнезитовый каустический (ПМК-75)	Шлам карналлитового хлоратора (ШКХ)	Продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитоммагнезитом (ПОС)
Содержание оксида калия (K ₂ O), %	0,30-0,40	–	–
Содержание оксида натрия (Na ₂ O), %	0,2-0,4	–	–
Содержание углерода (C), %	до 0,6	следы	до 0,5
Содержание хлорида магния (MgCl ₂), %	–	23,5-27,8	–
Содержание хлорида натрия (NaCl), %	–	4,2-6,3	–
Содержание хлорида калия (KCl), %	–	16,4-20,0	–
Содержание сульфата магния (MgSO ₄), %	–	–	34-35
Содержание сульфата железа (FeSO ₄), %		до 0,5	2-3
Сроки схватывания*, ч.-мин начало конец	от 0-10 до 0-50 от 1-30 до 2-30	от 0-02 до 0,05 от 0,15 до 0,45	Вязущими свойствами не обладает
Прочность на растяжение*, Н/мм ²	2,5-3,0	2,4-3,8	–

* для порошка магнезитового каустического марки ПМК-75 при затворении раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³, для шлама карналлитовых хлораторов при затворении водой до получения теста нормальной густоты по ГОСТ 1216

2.1.3 Продукты химической промышленности

В табл. 2.3 приведены продукты химической промышленности, использованные в качестве затворителей вяжущего, добавок при получении порошка вяжущего и добавок-модификаторов свойств магнезиальных материалов.

Табл. 2.3

Перечень продуктов химической промышленности, использованных в работе

Продукт	Нормативный стандарт, производитель
MasterPozzolith MR 55 (Pozzolith MR 55) (жидк.)	ASTM C494 Chemical Admixtures for Concrete, производитель BASF - The Chemical Company (Германия)
MasterRheobuild 181K (Rheobuild 181K) (жидк.)	ASTM C494 Chemical Admixtures for Concrete, производитель BASF - The Chemical Company (Германия)
Mecellose FMC 22601	ASTM C494 Chemical Admixtures for Concrete, производитель BASF - The Chemical Company (Германия)
MELMENT F10 (сух.)	ASTM C494 Chemical Admixtures for Concrete, производитель BASF - The Chemical Company (Германия)

Продолжение табл. 2.3

Продукт	Нормативный стандарт
Ацетат меди (ч.д.а.)	ГОСТ 5852-79 Реактивы. Медь (II) уксуснокислая 1-водная. Технические условия
Ацетат цинка (х.ч.)	ГОСТ 5823-78 Реактивы. Цинк уксуснокислый 2-водный. Технические условия
Бихромат натрия (первый сорт)	ГОСТ 2651-78 Натрия бихромат технический. Технические условия
Гидрокарбонат натрия (х.ч.)	ГОСТ 4201-79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия
Карналлит обогащенный	ГОСТ 16109-70 Карналлит обогащенный. Технические условия
ЛСТ (сух.)	ТУ 2455-028-00279580-2004, производитель ЗАО «Пермская целлюлозно-бумажная компания»
Нитрат калия (х.ч.)	ГОСТ 4217-77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия
Нитрат магния (ч.д.а.)	ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия
Нитрат натрия (х.ч.)	ГОСТ 4168-79 Натрий азотнокислый. Технические условия
СП-1 (сух.)	ТУ 5870-005-58042865-05, производитель ООО «Полипласт УралСиб»
Сульфат железа (ч.д.а.)	ГОСТ 4148-78 Реактивы. Железо (II) сернокислое 7-водное. Технические условия
Сульфат калия (х.ч.)	ГОСТ 4145-74 Реактивы. Калий сернокислый. Технические условия
Сульфат магния технический	ТУ 2141-001-23877-2015 Магний сернокислый технический
Сульфат натрия (х.ч.)	ГОСТ 4171-76 Реактивы. Натрия сульфат 10-водный. Технические условия
Фторид лития (ч.)	ТУ 6-09-3529-84 Литий фтористый
Фторид натрия (ч.д.а.)	ГОСТ 4463-76 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия
Хлорид аммония (х.ч.)	ГОСТ 3773-72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия
Хлорид железа (ч.)	ГОСТ 4147-74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия
Хлорид калия (х.ч.)	ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия
Хлорид магния (ч.д.а.)	ГОСТ 4209-77. Реактивы. Магний хлористый 6-водный. Технические условия
Хлорид магния технический	ГОСТ 7759-73 Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия
Хлорид марганца (ч.)	ГОСТ 612-75 Реактивы. Марганец (II) хлористый 4-водный. Технические условия
Хлорид натрия (х.ч.)	ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия
Хлорид никеля (ч.)	ГОСТ 4038-79 Реактивы. Никель (II) хлорид 6-водный. Технические условия

2.1.4 Заполнители и наполнители

Свойства использованных в работе заполнителей и наполнителей приведены в табл. 2.4.

Табл. 2.4

Свойства заполнителей и наполнителей

Свойство	Доломит молотый	Песок с Мк2,6	Песок с Мк3,2	Песок с Мк2,2	Песок с Мк3,0	Магнезит молотый	Тальк ТМК-28	Микро- кальцит	Гранулиро- ванное пеностекло	Опилки	Перлит
месторождение или производитель	Саткинское, Челябинская обл.	Белоносоев- ское, Челябинская обл.	«Хлебороб- 2», Челябинская обл.	Баландин- ское, Челябинская обл.	Приволь- ское, Саратовск ая обл.	Саткинское, Челябинская обл.	ООО «Средурал тальк», Свердловска я обл.	ООО «Коелга Мрамор», Челябинская обл.	ООО «Пено стекло», Ярославская обл.	ООО «Магний», Челябинская обл.	ООО «Перлит», респ. Адыгея
Насыпная плотность, кг/м ³	1170	1240	1190	1260	1220	1175	820	1150	300	350	70
Зерновой состав: полные остатки на ситах с ячейкой, %:											
0,05 мм	99,1	98,9	97,3	97,1	97,3	96,8	50,0	65,2	100,0	99,3	98,9
0,16 мм	98,3	89,5	94,8	88,9	98,1	3,2	2,1	5,3	99,3	75,3	85,0
0,315 мм	94,9	75,7	86,0	66,0	95,1	-	-	-	56,9	2,5	-
0,63 мм	78,2	51,4	68,7	39,7	92,4	-	-	-	38,6	-	-
1,25 мм	53,9	28,2	46,4	16,4	14,6	-	-	-	15,3	-	-
2,5 мм	30,0	14,2	24,0	9,0	3,8	-	-	-	-	-	-
Содержание зерен > 10 мм, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Содержание зерен > 5 мм, %	5,8	4,0	5,1	4,7	-	-	-	-	-	-	-
Содержание зерен < 0,16 мм, %	1,7	4,5	5,2	7,1	1,9	-	-	-	0,7	24,7	15,0
Глина в комках, %	-	0,1	0,25	0,3	0,24	-	-	-	-	-	-
Содержание пылевидных и глинистых частиц	0,9	1,1	2,7	2,9	2,7	-	-	-	-	-	-
Аморфные разновидности SiO ₂ , растворимого в щелочах, ммоль/л	-	27	45	70	125	-	-	-	-	-	-

2.2 Методы исследования и методология работы

2.2.1. Методы исследования

Фазовый состав, структуру магнезиального камня и материалов, а также процессы твердения исследовали с помощью современных физико-химических методов анализа: калориметрического, термического, рентгенофазового, масс-спектрометрии и электронной растровой микроскопии с локальным рентгеновским микроанализом, параметры работы оборудования и тип приборов указаны в табл. 2.5.

Табл. 2.5

Физико-химические методы исследования

Метод	Прибор	Параметры работы прибора	Примечание
Микро-калориметрия	8-ми канальный изотермический микрокалориметр Tam Air	Постоянная температура внутри измерительного канала, 22 °C	ГОСТ 310.5 Цементы. Метод определения тепловыделения
Дериватография	Дериватограф STA 409	Режим съемки: нагрев от 25 до 1000 °C со скоростью 10 °C/минуту в среде азота, корундовые тигли	—
Масс-спекроскопия	Квадрупольный масс-спектрометр Netzsch для анализа выделившихся газов	В соответствии с режимом съемки дериватографа	—
Рентгенофазовый, рентгеноструктурный	Дифрактометр рентгеновский ДРОН-3	U=30 кВт, I=10 мА, ширина выходной щели 1 мм, съемка в интервале двойных углов 6...70 °	Определение межплоскостных расстояний, интенсивности пиков и их полуширин с помощью пакетов программ DIFWIN и PDWin (рис. 2.1)
Потенциометрический	Прибор для измерения pH и температуры testo206	Погрешность $\pm 0,02$ pH/0,4 °C	Определение pH
Термодинамический анализ	Пакет программ Chemistry 5.1		Расчет энергии Гиббса и температуры протекания реакции
Микроскопия	Электронный растровый микроскоп JEOL JSM-6460LA с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350	Разрешение 3 нм. Диапазон увеличений от 10 до 50 000	—

Расчет размера кристаллов периклаза проводили по области когерентного рассеивания согласно формуле Селякова-Шерера [206]:

$$D(h-k-l) = k \cdot \lambda / \beta(2\theta) \cdot \cos\theta$$

где $D(h-k-l)$ – средний размер кристаллов в направлении вектора обратной решетки, заданного индексами $h-k-l$;

k – коэффициент, учитывающий форму кристалла, тип структуры и индексы дифракционного максимума;

λ – длина волны используемого характеристического излучения;

$\beta(2\theta)$ – полная ширина пика на половине его высоты;

θ – брэгговский угол для заданного семейства.

Исходные данные для расчета принимали после расшифровки рентгенограмм с помощью пакета программ PDWin (разработчик НПП «Буревестник»), (рис. 2.1).

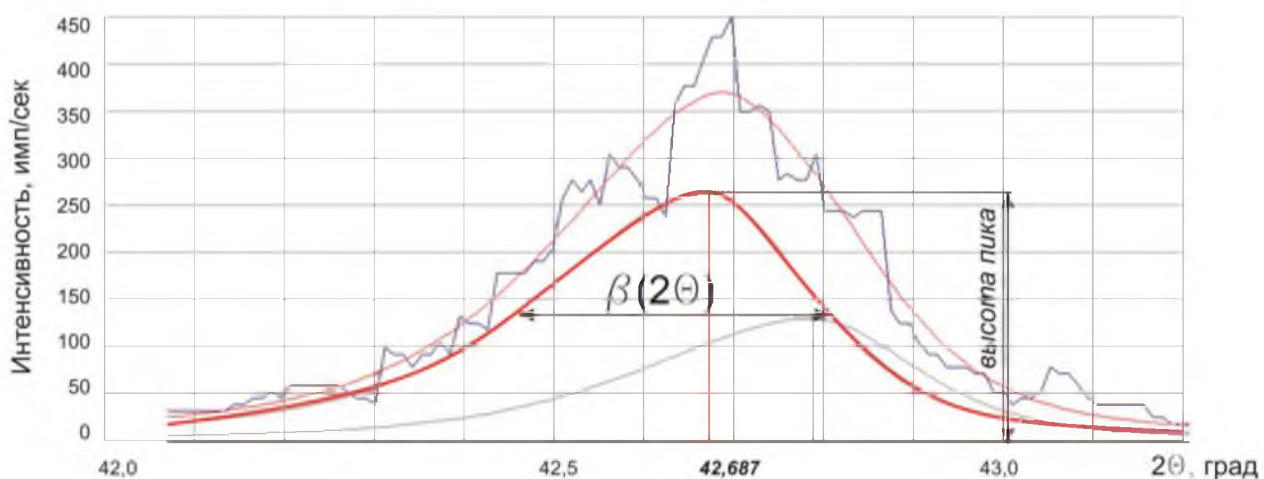


Рис. 2.1 Рентгенограмма порошка магнезимального вяжущего для определения среднего размера кристаллов периклаза в направлении вектора обратной решетки, заданного индексами 2-0-0

Расчет энергии активации проводили при анализе 2х дериватограмм, полученных термообработкой пробы в среде азота при использовании следующего режима: быстрый нагрев (50°/мин) до температуры протекания реакции и изотермическая выдержка при температуре протекания реакции. Пример дериватограмм, использованных для расчета энергии активации, приведен на рис. 2.2, пример расчета для реакции разложения магнезита в

присутствии добавки-интенсификатора калия азотнокислого представлен в табл. 2.6.

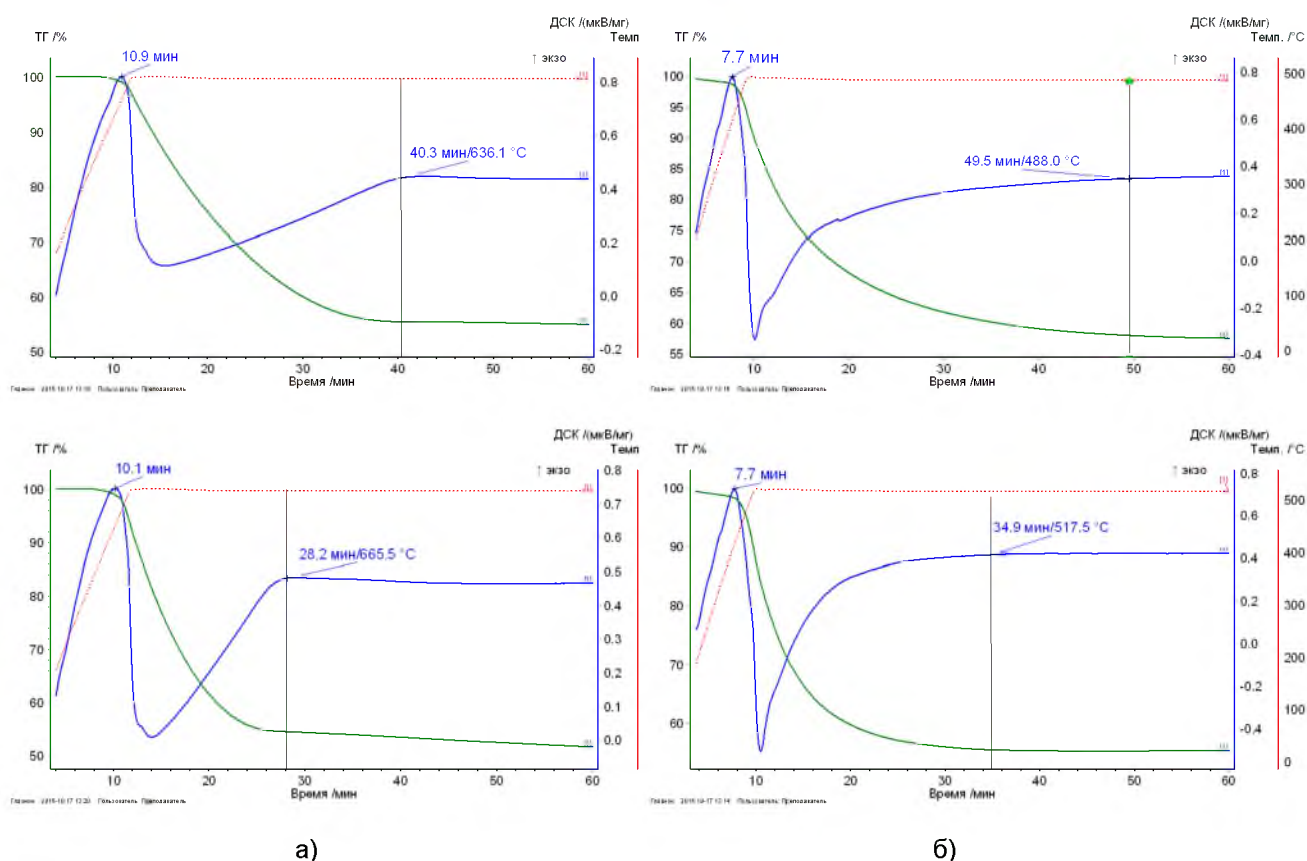


Рис. 2.2 Дериватограммы, разложения магнезита в присутствии добавки-интенсификатора калия азотнокислого, использованные для расчета энергии активации реакции

а) без добавок; б) в присутствии калия азотнокислого

Табл. 2.6

Энергия активации для реакции разложения магнезита в присутствии добавки-интенсификатора калия азотнокислого

	Время начала реакции разложения, мин	Время конца реакции разложения, мин	Температура протекания реакции, °C (K)	Время протекания реакции, сек	Константа скорости реакции, с ⁻¹	Энергия активации, Дж/моль
Магнезит	10.9	40.3	636,0 (909,0)	1764	0.000567	57865
	10.1	28.2	665,5 (938,5)	1086	0.000921	
Магнезит+ KNO ₃	7.7	49.5	488,0 (761,0)	2508	0.000399	30580
	7.7	34.9	517,5 (790,5)	1632	0.000613	

Для получения зависимостей свойств вяжущих и материалов от изменения факторов, определяющих эти свойства, а также для получения математических моделей, статистического анализа полученных моделей, применяли математическое планирование эксперимента. Которое включает

выбор плана эксперимента, проведение опытов в соответствии с выбранным планом, последующую математическую обработку результатов и получение регрессионных зависимостей, а также анализ полученных зависимостей.

В работе реализованы 2-х и 3-х факторные эксперименты по планам второго порядка, позволяющие получать регрессионные зависимости вида:

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ij} x_i^2$$

где x – варьируемые факторы в кодовых значениях (от -1 до 1)

b – коэффициенты уравнения

Y – отклик (значение исследуемого свойства)

После экспериментальной реализации плана проводили обработку результатов, которая включала проверки: гипотезы равноточности проведенных экспериментов по критерию Кохрена, гипотезы о значимости коэффициентов уравнения регрессии, адекватности полученной математической модели (уравнения регрессии) по критерию Фишера.

Исследования физико-механических свойств магнезиальных вяжущих и материалов проведены с применением комплекса методов (табл. 2.7).

Табл. 2.7

Физико-механические методы испытания свойств вяжущих, материалов

Объект испытания	Свойство	Стандарт	Примечание
Магнезиальные вяжущие (тесто вяжущего, магнезиальный камень)	Нормальная густота, сроки схватывания, прочность при сжатии и изгибе, равномерность изменения объема	ТУ 5744-001-60779432-2009 Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия.	–
Порошки магнезиальных вяжущих и порошки из магнезиальных пород	Тонкость помола по остатку на сите 008	ТУ 5744-001-60779432-2009 Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия.	–
	Удельная поверхность	–	по методу воздухопроницаемости на приборе ПСХ-12
Затворитель	Плотность раствора	ГОСТ 13685-84. Соль поваренная. Методы испытаний	–

Продолжение табл. 2.7

Объект испытания	Свойство	Стандарт	Примечание
Магнезиальный камень	Плотность	ГОСТ 12730.1-78 Бетоны. Метод определения плотности	На образцах размером 4х4х16 см
	Гигроскопичность	ГОСТ 24816-81 Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности	На образцах размером 4х4х16 см
	Коэффициент размягчения	ТУ 5744-001-60779432- 2009 Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия.	По отношению прочности при сжатии в насыщенном (24 часа) водой состоянии к прочности в состоянии естественной влажности
	Высолообразование	—	Визуально по наличию белого налета на поверхности
Магнезиальные смеси	Подвижность	ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний.	по распылу лепешки из вискозиметра Суттарда
	Подвижность	ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний	по погружению пестика прибора Вика
Стекло- магнезиальные листы	Разбухание по толщине (изменение линейных размеров при увлажнении)	ГОСТ 24544-81 Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести	На образцах размером 15х15х1 см
	Плотность, предел прочности при изгибе, водопоглощение	ТУ 574200-001-30986470- 2013 Листы СМЛ-Пласт для наружной и внутренней отделки	—
	Морозостойкость	ГОСТ 8747-88 Изделия асбоцементные листовые. Методы испытаний	На образцах размером 15х15х1 см
	Паропроницае- мость	ГОСТ 25898-2012 Материалы и изделия строительные. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию	На образцах размером 15х15х1 см
	Сорбционная влажность	ГОСТ 24816-81 Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности	На образцах размером 15х15х1 см

Продолжение табл. 2.7

Объект испытания	Свойство	Стандарт	Примечание
Заполнители и наполнители	Насыпная плотность, зерновой состав, глина в комках, содержание пылевидных и глинистых частиц, аморфные разновидности SiO ₂	ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытания.	—
Сухие строительные смеси: шпаклевочные, для пола	Подвижность, плотность, прочность, адгезия	ГОСТ 31356-2007 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний	—
Легкие бетоны	Коэффициент теплопроводности	ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме	—
	Плотность	ГОСТ 12730.1-78 Бетоны. Метод определения плотности	—
	Прочность	ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам	—
	Индекс изоляции воздушного шума	СП 23-03-2003 Защита от шума	—

2.2.2. Методология исследования

Исследования выполнены с использованием фундаментальных основ и закономерностей современного материаловедения и физической химии и опираются на работы ведущих ученых в исследуемой области Ю.М. Баженова [87, 88], В.В. Болдырева [99], П.И. Боженова [98], П.П. Будникова [101, 102], Ю.М. Бута [104, 105, 106], А.Я. Вайвада [108, 109], В.И. Верещагина [160], Б.В. Волконского [116], В.А. Гурьевой [143, 144, 145], В.Н. Зыряновой [159, 160, 161], А.Ю. Каминскаса [164], М.И. Кузменкова [179, 180], Л.Я. Крамар [172, 173, 176], В.А. Лотова [197, 198, 199, 228], Е.В. Марчик [187], В. Матковича [188], Н.А. Митиной [197, 198, 199], Р.З. Рахимова [95, 96, 288, 289, 290], Л.Б. Сватовской [245, 246], Л.Б. Хорошавина [277], Н.С. Шелихова [288, 289, 290] и др.

Основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в теоретически обоснованном формулировании научной гипотезы, планировании и выполнении экспериментов, связанных с получением порошка вяжущего из различных магнезиальных пород, выявлении критериев качества порошков магнезиальных вяжущих, описании закономерностей их получения при механической и химической активации, разработке и оценке энергосберегающей технологии и материалов на основе магнезиальных вяжущих. Методологическая схема исследования представлена на рис. 2.3.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованных лабораторий 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.

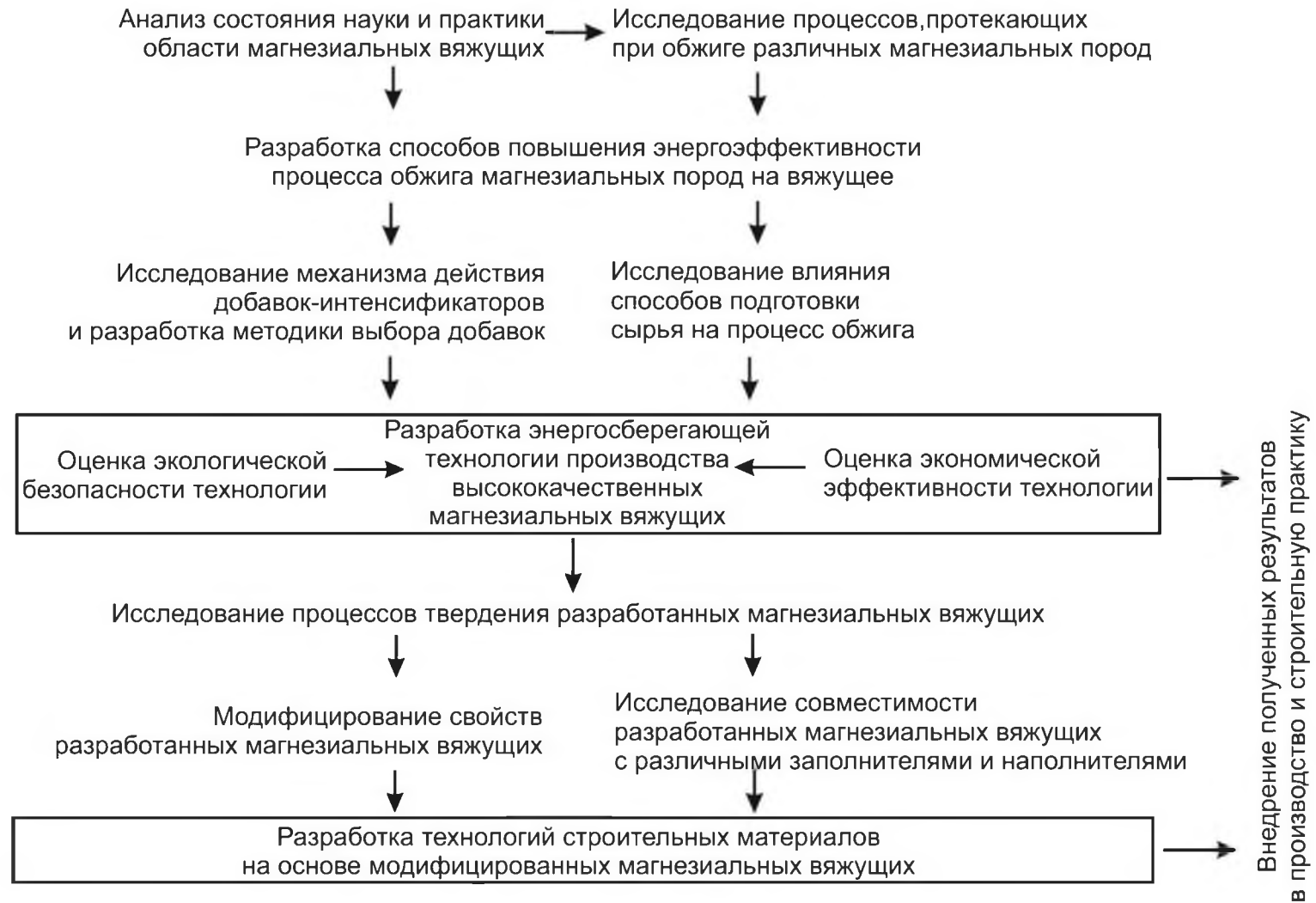


Рис. 2.3 Методологическая схема работы

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА И СОСТАВА

3.1. Исследование процессов обжига и получение порошка магнезиального вяжущего из пород линейки «кристаллический магнезит- доломитизированный магнезит-доломит»

3.1.1. Исследование процессов обжига кристаллического магнезита

Исторически сложилось так, что производство магнезиальных вяжущих было ориентировано на достаточно распространенный кристаллический магнезит. В связи с этим за всеми магнезиальными вяжущими на долгое время закрепился термин «каустический магнезит». Получение магнезиальных вяжущих из магнезита во многом обусловлено развитием во всем мире металлургии, потребностью в огнеупорах и увеличением объемов добычи этой породы. Поэтому каустический магнезит производился в основном попутно на огнеупорных заводах. По мере его внедрения в производство и строительную практику были решены различные вопросы, связанные с получением вяжущего, установлением требований к нему и разработкой стандартов. До сих пор единственным действующим государственным стандартом является ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия».

Природные кристаллические магнезиты с содержанием основного минерала магнезита (MgCO_3) более 95%, как сырье для магнезиальных вяжущих, изучены достаточно широко. Известно, что для получения вяжущего из этой породы необходимо вести ее умеренный обжиг при температурах 750...1000 °С, а затем измельчать полученный продукт до порошкообразного состояния. При этом качество получаемого порошка вяжущего в наибольшей степени зависит от условий проведения обжига (температуры, времени термобработки) и подготовки сырья (способа и тонкости измельчения) перед обжигом.

При обжиге магнезита основным химическим процессом является его разложение на оксид магния и углекислый газ.



Согласно термодинамическому расчету, теоретическая температура протекания этой реакции составляет 304,2 °С. На практике же многочисленными исследованиями [3, 43, 67, 92, 107, 109, 178] установлено, что этот процесс начинается при температуре 550...660 °С, а его пик в промышленных агрегатах приходится на температуру 700...800 °С. На рис. 3.1. представлена типичная дериватограмма крупнокристаллического магнезита Саткинского месторождения.

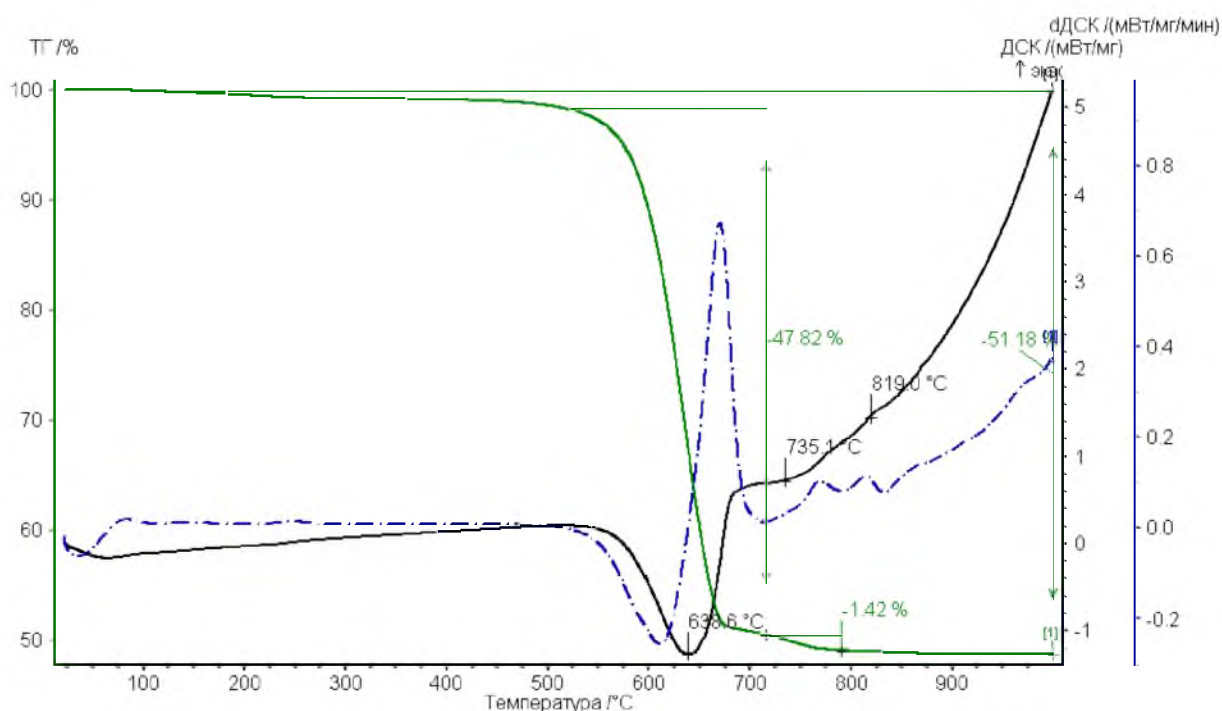


Рис. 3.1. Дериватограмма кристаллического магнезита Саткинского месторождения

Крупнокристаллический магнезит Саткинского месторождения при термообработке разлагается типично для магнезитов своей группы. Первый и самый значительный эндоэффект (639 °С) наблюдается при разложении основного минерала – магнезита, при нем в интервале 550...710 °С происходят наиболее значительные потери массы, связанные с удалением углекислого газа. Второй значимый эндоэффект наблюдается при 735 °С,

который соответствует разложению магнезитовой составляющей примесного минерала доломита.

Если обжиг породы проведен недостаточно полно – так, что в обожженном материале остался неразложившийся магнезит, то такое вяжущее не пригодно для строительных целей. Во-первых, неразложившийся магнезит не обладает гидравлической активностью и, являясь балластом, никак не способствует улучшению характеристик вяжущего. А во-вторых, в ситуации недостаточного обжига формируется оксид магния аморфной структуры с крайне высокой активностью. Схватывание такого вяжущего происходит за секунды, а формирующийся магнезиальный камень, не имея достаточной прочности, растрескивается даже на воздухе. Сразу после окончания диссоциации магнезита, активность оксида магния также высока и проблема растрескивания камня вяжущего все также актуальна. Оксид магния в аморфной форме называют «недожогом». Причина растрескивания камня вяжущего из-за недожога кроется в особенностях формирования его структуры: сверхактивный оксид магния быстро взаимодействует с затворителем, например, с водным раствором бишофита с образованием гидрооксихлоридов магния. Это приводит к падению концентрации затворителя в оставшемся растворе. Оставшийся оксид магния реагирует с более слабым раствором соли, формируя в основном гидрооксид магния. При этом из-за быстроты реакции, технологически сложно обеспечить однородность перемешивания, в связи с чем формируется неоднородная кластерная структура камня вяжущего (рис. 3.2.). Внутри каждого кластера находятся прочные гидрооксихлориды магния, а по мере приближения к поверхности кластера преобладает непрочный гидроксид магния. Между кластерами остаются прослойки жидкости, которые со временем испаряются и вся система дает значительную усадку, а растрескивание выглядит как сплошная сетка мелких трещин.

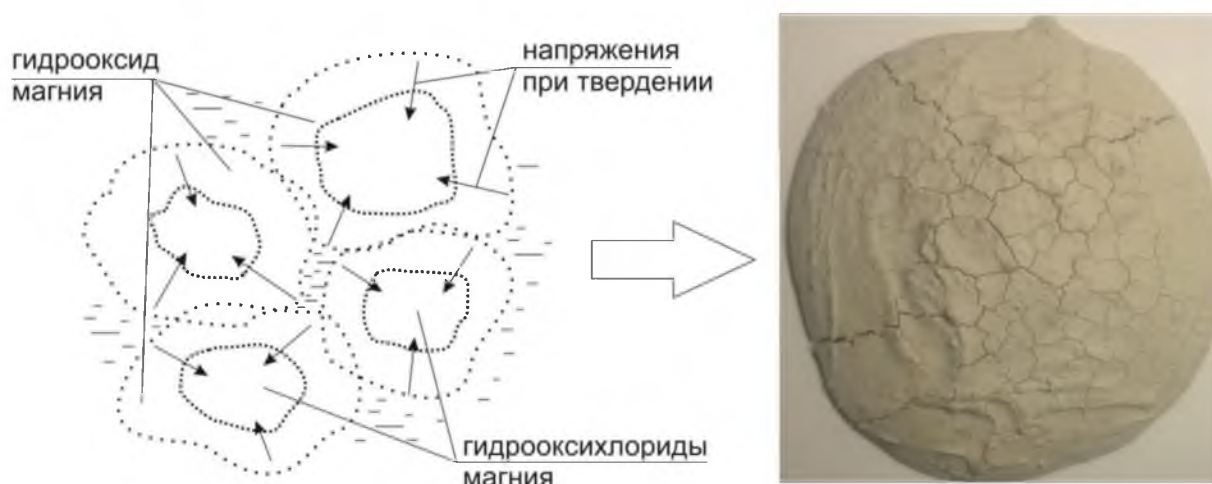


Рис. 3.2. Схема растрескивания камня вяжущего из-за «недожога»

По мере увеличения температуры обжига происходит кристаллизация оксида магния и понижение его активности, а при некоторых оптимальных параметрах обжига достигается максимальное качество получаемого продукта. Такое вяжущее имеет высокую прочность, умеренные сроки схватывания и не растрескивается, т.к. при твердении формируется достаточно однородная и плотная структура из гидратных фаз. Оптимальные температуры обжига магнезита на порошок вяжущего в условиях производства, как правило, составляют 800...950 °С из-за низкой теплопроводности породы и особенностей теплообмена в обжиговом оборудовании.

При повышении температуры сверх оптимальной появляется риск формирования «пережога» оксида магния – хорошо закристаллизованного периклаза, который обладает низкой активностью и также приводит к растрескиванию камня вяжущего при твердении. Пережог оксида магния в вяжущем имеет крупные кристаллы и его взаимодействие с затворителем происходит медленно и не полностью, преимущественно по поверхности частиц. После гидратации периклаза по поверхности формируется жесткая структура камня вяжущего, но процесс его гидратации в центре частиц не заканчивается, и развитие процесса в неэластичной структуре приводит к созданию внутренних напряжений и растрескиванию (рис. 3.3).

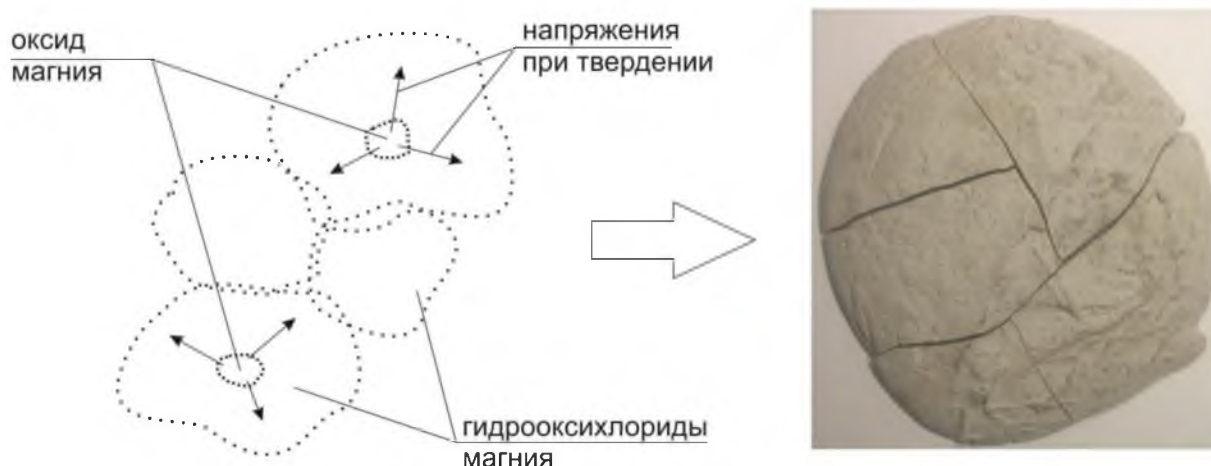


Рис. 3.3. Схема растрескивания камня вяжущего из-за «пережога»

Для исследования влияния режима обжига на свойства магнезиального вяжущего из магнезита использовали Саткинский магнезит третьего сорта.

Для устранения фактора неоднородности состава в разных фракциях породы материал для обжига готовили по технологии предварительного помола и грануляции (см. п. 1.2.2.2, 1.2.2.3). Сначала измельчали породу в вибромельнице до прохода через сито № 008 не менее 85 % (выбор способа помола обоснован в п. 4.3). Полученный порошок гранулировали с небольшим (15 % от массы) количеством воды. Гранулы обжигали в лабораторной камерной печи в течение 2 часов при различных температурах, после чего резко охлаждали на воздухе. Температуры обжига выбирали следующим образом: на термограммах магнезита (рис. 3.1) видно, что процесс его разложения начинается при 550 °С – эту температуру приняли за минимальную, максимальным значением назначили 1000 °С как наиболее высокую температуру обжига по литературным данным. Остывший материал измельчали до прохода через сито № 008 не менее 85%. От каждого порошка отбирали пробу для рентгеноструктурной оценки размера кристаллов по области когерентного рассеивания и степени разложения исходной породы с помощью термического анализа.

Порошки вяжущих затворяли водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³ до получения теста нормальной густоты, определяли сроки схватывания, изготавливали серию образцов-балочек для определения

прочности при сжатии и изгибе и образцы-лепешки для определения равномерности изменения объема при твердении в соответствии с ТУ 5744-001-60779432-2009 [264].

В табл. 3.1 приведены результаты эксперимента по влиянию температуры обжига на характеристики порошков получаемых вяжущих, теста вяжущих и магнезиальных камней на их основе. По результатам представленным в графической форме (рис. 3.4) видно, что образующийся в системе оксид магния начинает кристаллизоваться, хотя процесс декарбонизации магнезита еще не закончен, т.е. выделяющийся в процессе реакции разложения углекислый газ не влияет на скорость роста кристаллов периклаза, поэтому процессы диссоциации магнезита и кристаллизации периклаза могут накладываться.

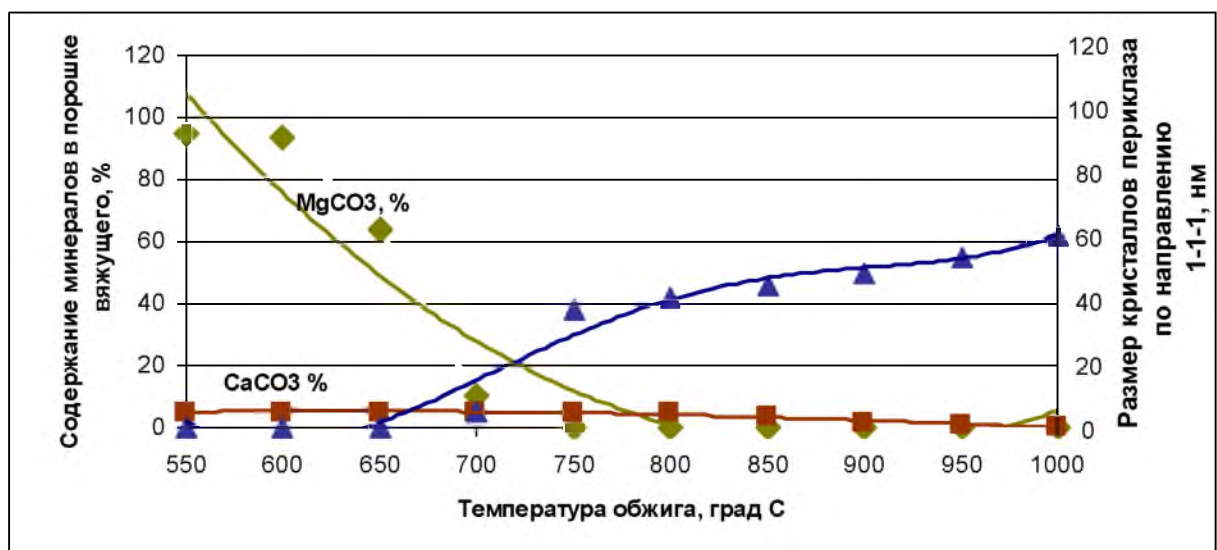


Рис. 3.4 Изменение состава порошка вяжущего из кристаллического магнезита и размера кристаллов периклаза в зависимости от температуры обжига

Влияние температуры обжига на характеристики порошков магнезиального вяжущего из кристаллического магнезита, магнезиального теста и камня на их основе

Температура обжига, °С	Содержание минералов, %			Размер кристаллов периклаза по направлению 1-1-1, нм	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа		Равномерность изменения объема
	MgCO ₃	CaCO ₃	CaO			начало	конец	в 1 сутки	в 28 суток	
20	95,2	4,8	0	—	—	—	—	—	—	—
550	95,0	4,8	0	0	25,5	—	—	0	0	—
600	93,4	4,8	0	0	28,5	—	—	0	0	Разрушение на отдельные блоки на воздухе
650	63,8	4,8	0	0	32,5	0-05	0-07	23,5	0	Сплошная сеть трещин на воздухе
700	10,2	4,8	0	5	48,0	0-10	0-15	29,7	12,3	Сплошная сеть трещин в воде
750	0,0	4,8	0	38	48,0	0-35	0-50	32,1	60,5	Без трещин
800	0,0	4,3	0,3	42	50,0	0-50	1-30	38,1	62,1	Без трещин
850	0,0	3,2	2,4	46	49,5	1-15	1-50	38,0	62,7	Без трещин
900	0,0	1,0	5,7	50	45,5	2-00	4-15	26,2	49,7	Единичные трещины в воде
950	0,0	0,8	5,9	55	43,0	2-30	4-55	19,4	38,3	Единичные трещины в воде
1000	0,0	0,0	7,2	62	40,5	3-10	6-10	10,1	33,0	Единичные трещины в воде

Полученные зависимости свойств от температуры обжига (рис. 3.5) явно указывают на то, что нормализация качества вяжущих непосредственно связана с достижением периклазом некоторых «средних» размеров (30...50 нм) при 750...850 °С.

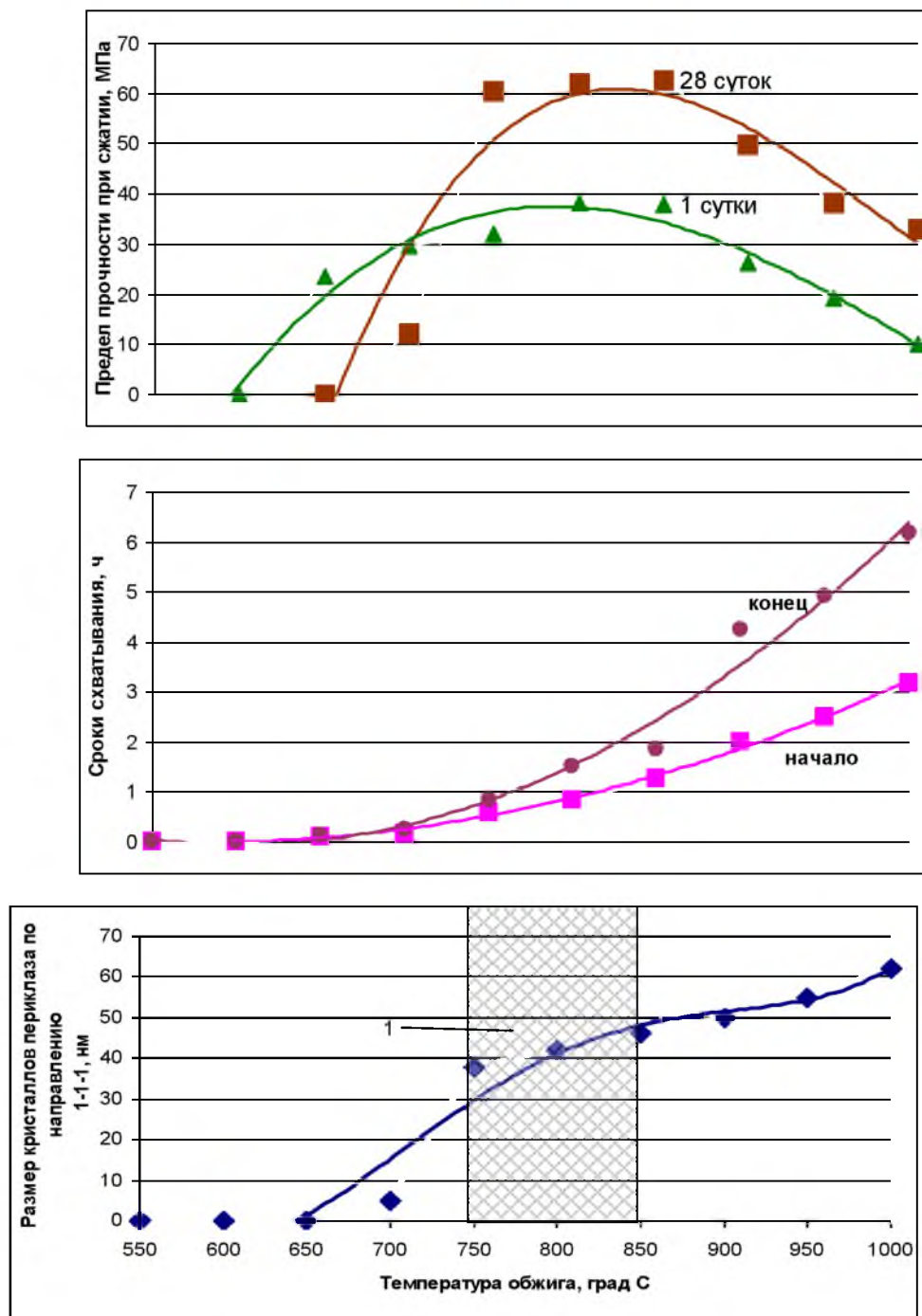


Рис. 3.5 Зависимости свойств порошков магниального вяжущего из кристаллического магнезита, магниального теста и камня на их основе от температуры обжига

1 – область равномерного изменения объема магниального камня при твердении

Видно, что до 750 °С вяжущие либо имеют недостаточное количество оксида магния, либо он находится в высокоактивном состоянии, что обуславливает слишком быстрые сроки схватывания вяжущих, трещинообразование по типу «недожога» и, как следствие, сбросы прочности в процессе твердения. После 850 °С формируется пережог оксида магния, характеризующийся размером кристаллов более 50 нм, что приводит к медленному набору прочности и растрескиванию камня вяжущего в воде.

Таким образом, основным критерием качества магнезиальных вяжущих из кристаллического магнезита является размер кристаллов периклаза, который должен быть умеренным и составлять 30...50 нм. При этом температурный диапазон получения качественного вяжущего достаточно широк: не менее 100 °С (750...850 °С). Это позволяет использовать распространенные промышленные печи, такие как вращающиеся и шахтные. Однако, в настоящее время в промышленности сложилась ситуация, при которой весь добываемый кондиционный кристаллический магнезит идет на более рентабельное производство огнеупоров. Существует два основных пути решения этого вопроса: первый состоит в повышении рентабельности производства магнезиального вяжущего из магнезитов, в частности за счет повышения энергоэффективности, снижения затрат тепла при обжиге, который будет рассмотрен в п.5. Другой путь предполагает расширение сырьевой базы для магнезиальных вяжущих, в частности за счет доломитов и доломитизированных магнезитов, побочно извлекаемых из недр совместно с магнезитом.

3.1.2 Исследование процессов обжига доломитизированного магнезита и доломита

Доломит является самой распространенной высокомагнезиальной горной породой, его запасы огромны, а если учесть то, что значительная

часть доломита и доломитизированного магнезита уже добыта и находится в отвалах, то это делает доломитизированные породы перспективным сырьем для производства вяжущих.

Обобщая многочисленные данные по вопросу поиска оптимального режима обжига доломитов и доломитизированных магнезитов с целью получения вяжущих можно сказать, что эти породы необходимо обжигать при температурах 750...800 °С, после чего измельчать полученный продукт до порошкообразного состояния. При этом параметры обжига (температура, время термобработки) должны выдерживаться максимально точно. Также необходимо тщательнее, чем в случае с магнезитом подходить к способу подготовки сырья перед обжигом.

Декарбонизация доломита происходит в два этапа. На первом этапе декарбонизации образуются оксид магния и карбонат кальция:



а на втором оксид кальция:



Широко известно негативное действие оксида кальция на свойства магнезиального вяжущего: его гидратация приводит к растрескиванию камня вяжущего вплоть до саморазрушения. Однако это достаточно сложная технологическая задача. Согласно исследованиям в этой области отклонения от заданной температуры при обжиге должны быть малы, что практически невыполнимо в промышленном масштабе.

На рис. 3.6 и 3.7 представлены типичные дериватограммы доломита и доломитизированного магнезита Саткинского месторождения. На представленной дериватограмме (рис. 3.6) присутствуют эндоэффекты при температурах 835 °С и 905 °С, которые соответствуют разложению магнезитовой и кальцитовой составляющих доломита. Горизонтальной площадки на термогравиметрической кривой между этими двумя эффектами не наблюдается, что говорит о том, что процессы разложения составляющих доломита накладываются друг на друга. Т.е. из такой породы невозможно

получить после обжига продукт с полностью разложившейся магнезитовой составляющей без разложения кальцитовой. Если рассматривать доломит как сырье для магнезиальных вяжущих, то следует учесть, что обжиг породы нужно вести при температурах от начала процесса разложения (около 700 °С) до экстремума первого эндоэффекта (до 835 °С), чтобы предотвратить образование оксида кальция. При этом резервы доломита будут использованы не до конца, т.к. при этих условиях не весь карбонат магния удастся перевести в оксид магния. Т.о. стремление получить достаточное количество оксида магния приведет к существенному сужению температурного интервала обжига.

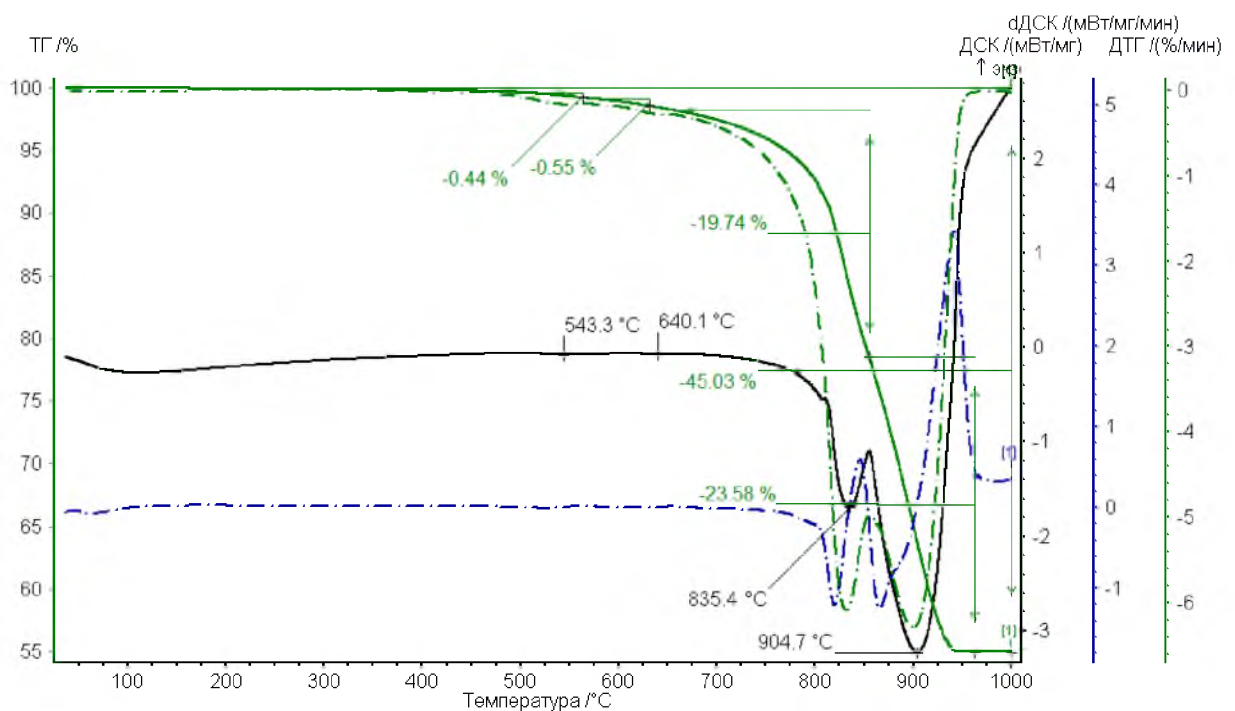


Рис. 3.6 Дериватограмма доломита Саткинского месторождения

На дериватограмме доломитизированного магнезита (рис. 3.7) отмечается три основных эндоэффекта: первый при 661 °С соответствует разложению магнезита, второй при 743 °С разложению магнезитовой составляющей доломита, третий при 850 °С – кальцитовой составляющей. Как и в доломитовой породе, второй и третий эффект накладываются друг на друга. При этом можно предположить, что попытка извлечь из доломитизированного магнезита максимум оксида магния (не только из

магнезита, но и из доломита) может привести к получению MgO разной активности: часть оксида магния, которая образовалась на первом этапе диссоциации, будет иметь меньшую активность, чем та, что появилась при разложении магнезитовой составляющей доломита. Разнородность активности частиц вяжущего может привести ухудшению качества вяжущего.

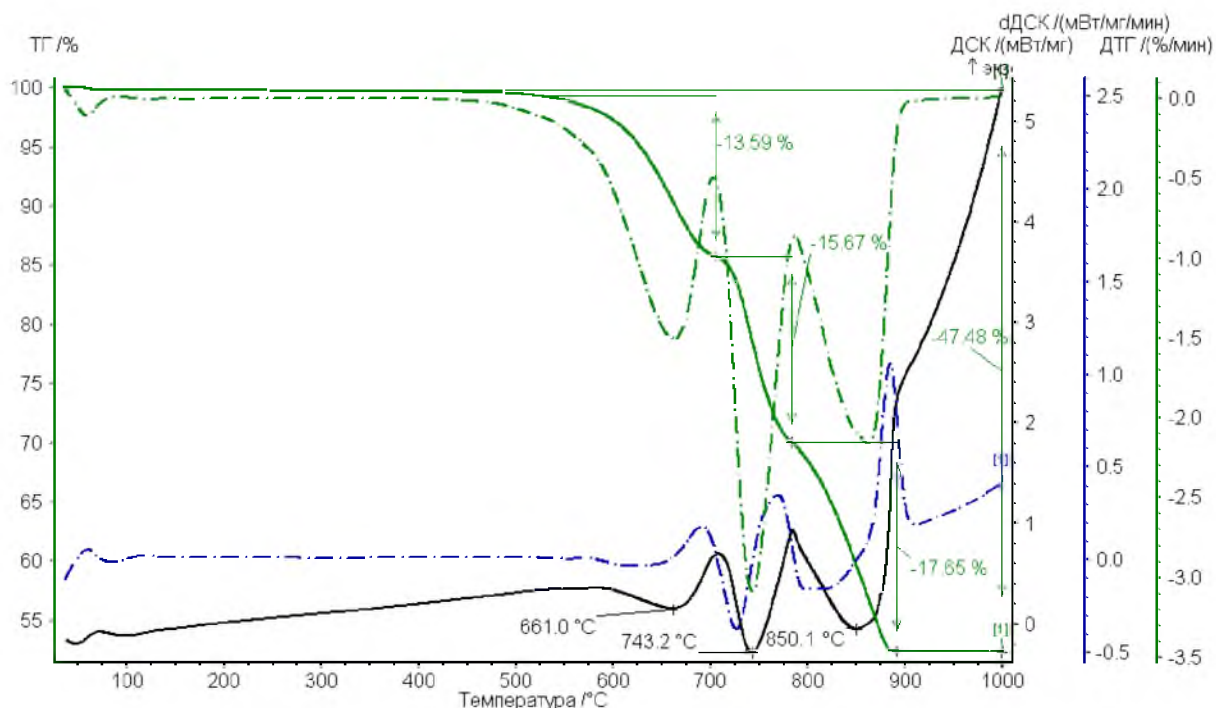


Рис. 3.7. Дериватограмма доломитизированного магнезита Саткинского месторождения

Для определения температурного интервала получения порошков вяжущих из доломитов и доломитизированных магнезитов провели эксперимент: исходные породы измельчали и подготавливали аналогично эксперименту, описанному в п. 3.1.1. Гранулы обжигали в интервале температур от 650 до 900 °C с шагом в 50 °C. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.2. Нижняя температурная граница соответствует началу процесса диссоциации на термограммах, верхняя соответствует окончанию разложения всех основных минералов пород.

Табл. 3.2

Влияние температуры обжига на характеристики порошков магнезиального вяжущего из доломита и доломитизированного магнезита, магнезиального теста и камня на их основе

	Температура обжига, °С	Содержание, %					Размер кристаллов периклаза по направлению 1-1-1, нм	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа		Равномерность изменения объема
		MgO	CaO	MgCO ₃	MgCO ₃ ·CaCO ₃	CaCO ₃			начало	конец	в 1 сутки	в 28 суток	
доломит	20	0	0	0	98,8	0,2	-	-	-	-	-	-	-
	650	3,2	0,0	0,0	88,8	8,0	0	22,5	0-50	3-50	3,2	10,5	Без трещин
	700	6	1,0	0,0	79,8	13,2	5	23,0	0-30	6-20	7,3	19,1	Сеть трещин в воде
	750	11,7	6,5	0,0	65,9	15,9	35	24,5	0-20	4-00	7,7	21,6	
	800	19,6	12,2	0,0	41,0	27,2	42	37,5	0-40	2-00	0,4	10,1	Единичные трещины в воде, поверхность размывается
	850	32,6	43,7	0,0	20,2	3,5	48	68,5	0-30	0-40	0,0	2,3	Разрушение в воде
	900	39,3	57,8	0,0	0,0	0,5	52	85,5	0-20	0-30	0,1	1,9	
доломитизированный магнезит	20	0	0	14,3	81,9	0	-	-	-	-	-	-	-
	650	6,5	0,0	12,3	81,2	0,0	0	25,5	0-45	3-40	6,2	15,3	Сеть трещин в воде
	700	12,8	0,0	1,5	77,5	8,2	10	26,5	0-45	3-50	6,8	18,4	
	750	21,3	1,3	0,8	57,7	18,9	38	37,0	0-50	3-30	12,9	31,4	
	800	34,5	15,8	0,5	23,2	26,0	45	45,0	0-40	2-10	0,8	5,3	Единичные трещины в воде, поверхность размывается
	850	38,0	32,8	0,0	24,8	4,4	49	69,5	0-25	0-35	0,5	2,0	Разрушение в воде
	900	42,2	47,1	0,0	9,9	0,8	55	88,5	0-15	0-25	0,5	2,0	

Результаты эксперимента по обжигу доломита в графическом виде представлены на рис. 3.8.

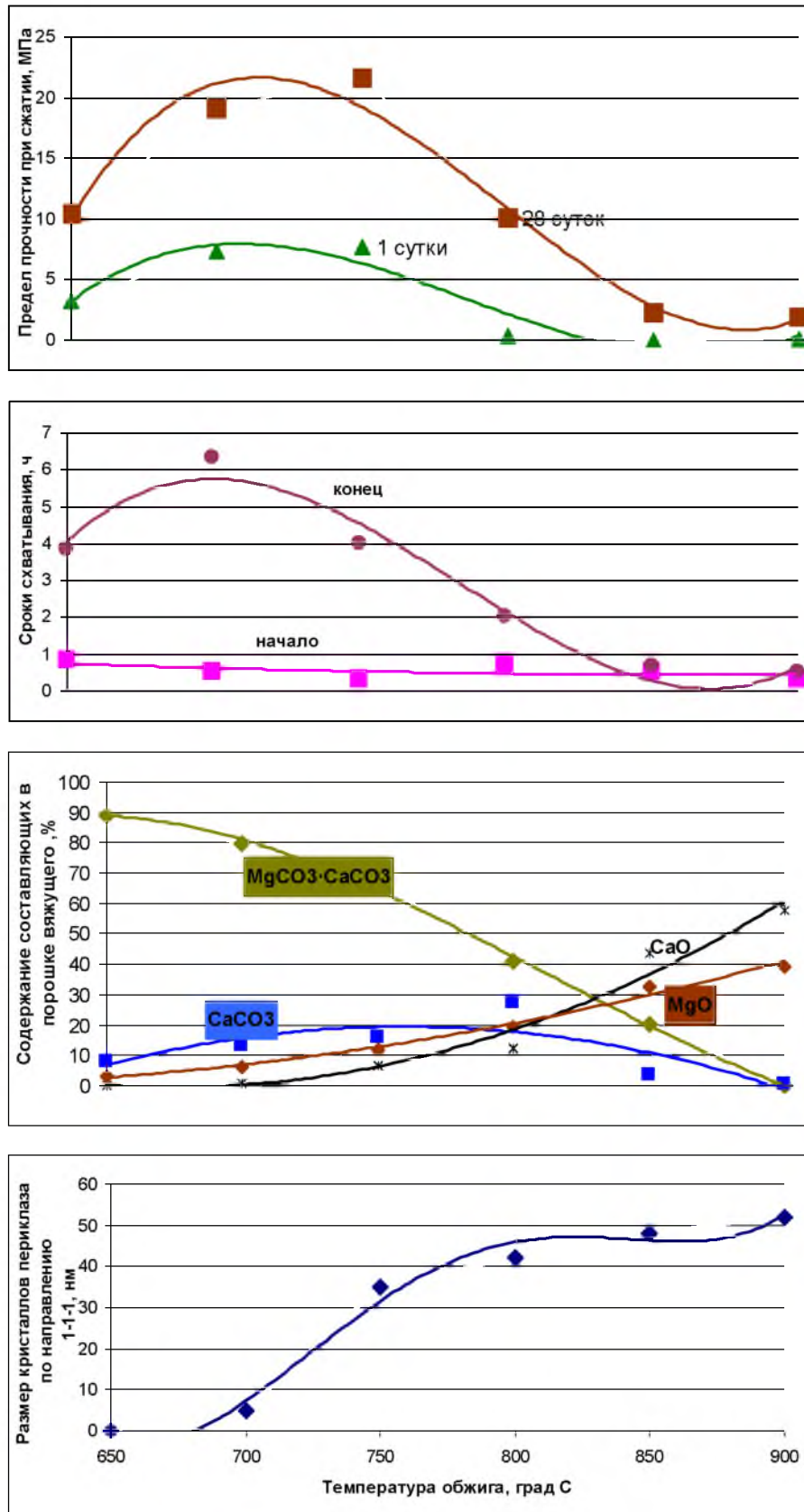


Рис. 3.8 Зависимости свойств порошков магнезиального вяжущего из доломита, магнезиального теста и камня на их основе от температуры обжига

В случае с доломитовым вяжущим размер кристаллов периклаза не оказывает существенного влияния на свойства магнезиального теста и камня на его основе. Главным фактором, определяющим качество материала, является отсутствие в нем свободного оксида кальция, а также наличие достаточного количества оксида магния. При повышении температуры получения вяжущего до 700 °С доломит начинает разлагаться, образуя оксид магния, количество которого растёт, что приводит к увеличению прочности вяжущего (рис. 3.9) и повышению нормальной густоты теста. Однако даже максимальная прочность, достигаемая образцами, невысока, что связано с недостаточным содержанием оксида магния. Образцы магнезиального камня из вяжущих, которые имели даже немного свободного оксида кальция (700 и 750 °С), подвержены растрескиванию, чему дополнительно способствует «недожог» оксида магния. При дальнейшем росте температуры (более 750 °С) все характеристики вяжущего ухудшаются: резко повышается нормальная густота, снижается прочность, укорачиваются сроки схватывания. Это объясняется образованием значительного количества свободного оксида кальция, который имеет высокую водопотребность при гашении и не образует прочных гидратов при твердении. Образцы из вяжущих, полученных при более высоких температурах, размываются в воде, к этому приводит переход при затворении большого количества оксида кальция в неводостойкий гидроксид кальция.

Таким образом, получение порошка магнезиального вяжущего из доломитов возможно только при точном соблюдении параметров обжига, что практически не осуществимо в наиболее распространенных промышленных печах. При правильно подобранном режиме обжига и точном его соблюдении получаемый порошок вяжущего не будет содержать оксида кальция, а количество активного оксида магния составит не более 10 %, но это менее половины от возможного, что неэффективно экономически. Кроме того, такое вяжущее будет содержать оксид магния в слабозакристаллизованной форме (в виде «недожога»), что вызывает

растрескивание изделий на его основе. Т.е. обычным обжигом невозможно решить задачу получения продукта с максимальным содержанием оксида магния без образования оксида кальция. Решением этой проблемы может стать использование добавок-интенсификаторов при обжиге, позволяющих увеличить температурный интервал между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющими доломита.

К доломитизированному магнезиту в полной мере можно отнести все, что относится к обжигу доломита, однако есть некоторые особенности. Из-за того, что оксид магния из этой породы выделяется в две достаточно длинные стадии, следующие одна за другой, то периклаз в процессе получается с разной степенью закристаллизованности. Поэтому размер его кристаллов, полученный по методу определения ОКР, не является объективной характеристикой, т.к. не учитывает разброса значений размера кристаллов. Графический вид результатов эксперимента представлен на рис. 3.9. Аналогично эксперименту по обжигу доломита, зависимость свойств прослеживается только от присутствия в вяжущем свободного оксида кальция, который резко ухудшает все характеристики. В отличие от доломитового, у вяжущего из доломитизированного магнезита максимально достигнута прочность 30 МПа, что в полтора раза выше. Это объясняется наличием бóльшего количества оксида магния (в 2 раза). Как видно при сравнении результатов табл. 3.1 и 3.2, зависимость между количеством активного оксида магния и прочностью у вяжущих из линейки пород «магнезит-доломитизированный магнезит-доломит» не прямая, что еще раз подтверждает активное влияние фактора закристаллизованности периклаза.

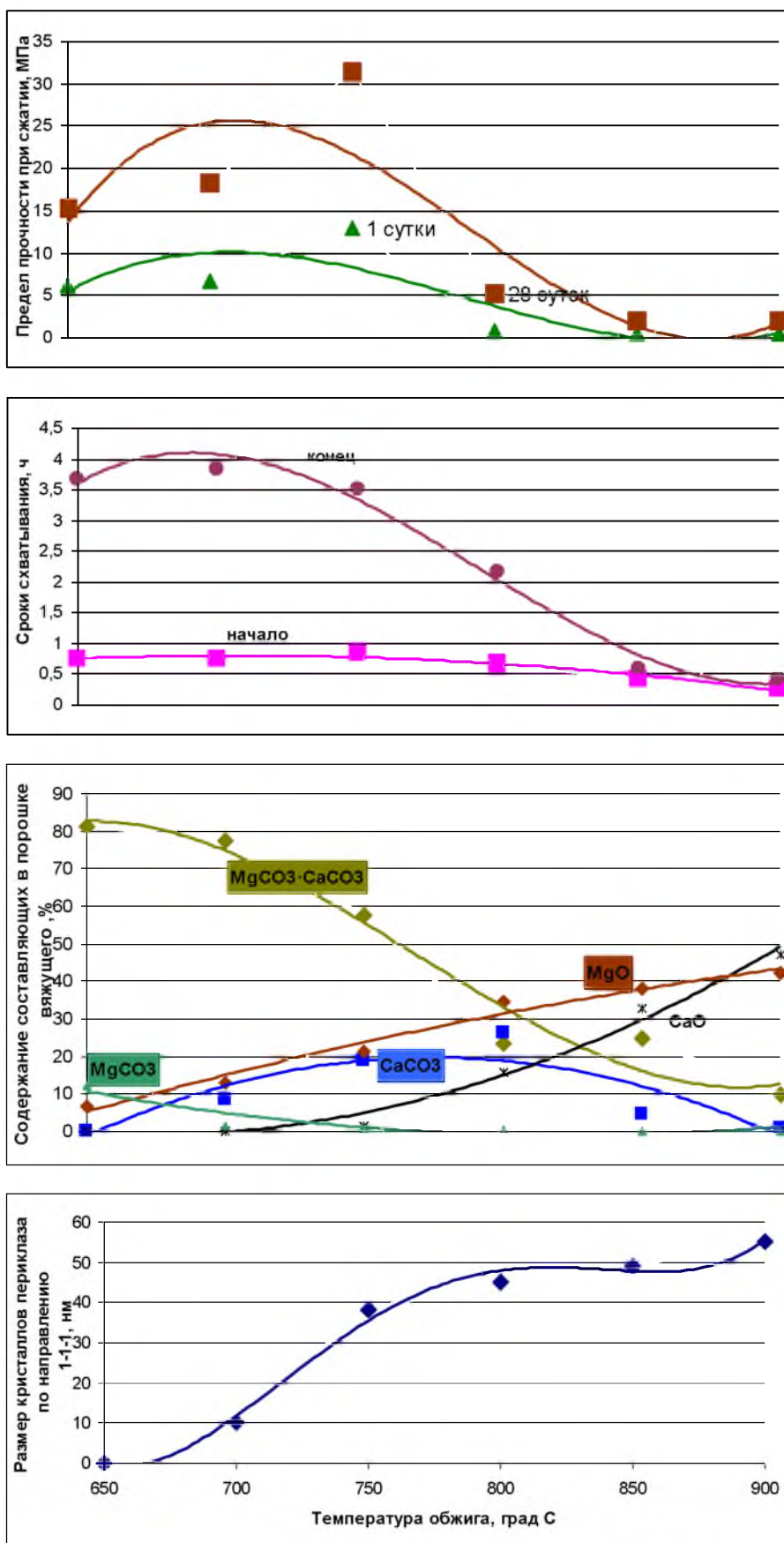


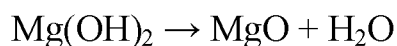
Рис. 3.9 Зависимости свойств порошков магнезимального вяжущего из доломитизированного магнезита, магнезимального теста и камня на их основе от температуры обжига

В целом получение качественного порошка вяжущего из доломитизированного магнезита затруднительно в связи с разбросом размеров кристаллов периклаза, что приводит к растрескиванию даже при исключении образования свободного оксида кальция. Решением вопроса может стать регулирование температуры разложения составляющих доломита с помощью добавок-интенсификаторов путем сближения первого и второго этапа разложения породы, на которых будет образовываться оксид магния с более однородными размерами кристаллов периклаза и отдаления третьего этапа, на котором формируется оксид кальция.

3.2. Исследование процессов обжига и получение порошка магнезимального вяжущего из пород линейки «брусит-серпентинизированный брусит-серпентин»

3.2.1 Исследование процессов обжига брусита и серпентинизированного брусита

Известно, что минерал брусит при термической обработке до 400...550°C разлагается с образованием оксида магния по уравнению.



По ТУ 14-8-392-82 бруситовое сырье Кульдурского месторождения делится на четыре сорта по химическому составу. Средний минеральный состав породы по сортам приведен в табл. 3.3.

Табл. 3.3

Средний минеральный состав бруситов Кульдурского месторождения

Сорт	Содержание минералов, %				
	брусит	магнезит	доломит	серпентин	форстерит
1	не менее 94,0	1,0-1,5	2,0-3,0	1,0-1,5	до 0,1
2	не менее 90,0	1,5-2,0	4,0-5,0	1,5-2,0	до 1,0
3	не менее 80,0	2,0-3,0	6,0-7,0	5,0-7,0	до 1,0
4	не менее 60,0	7,0-8,0	7,0-9,0	более 10,0	более 1,0

Первый и второй сорта составляют относительно чистые мономинеральные разновидности пород с содержанием брусита не менее 90 %. Важно отметить, что чистый брусит этих сортов используется для

производства плавного периклаза и огнеупоров на его основе. Третий и четвертый сорта представляют собой сильно серпентинизированные разновидности брусита. При этом содержание в них основного минерала высоко и эти породы являются перспективным сырьем для производства магнезиальных вяжущих.

Дериватограмма бруситовой породы 4 сорта Кульдурского месторождения приведена на рис. 3.10.

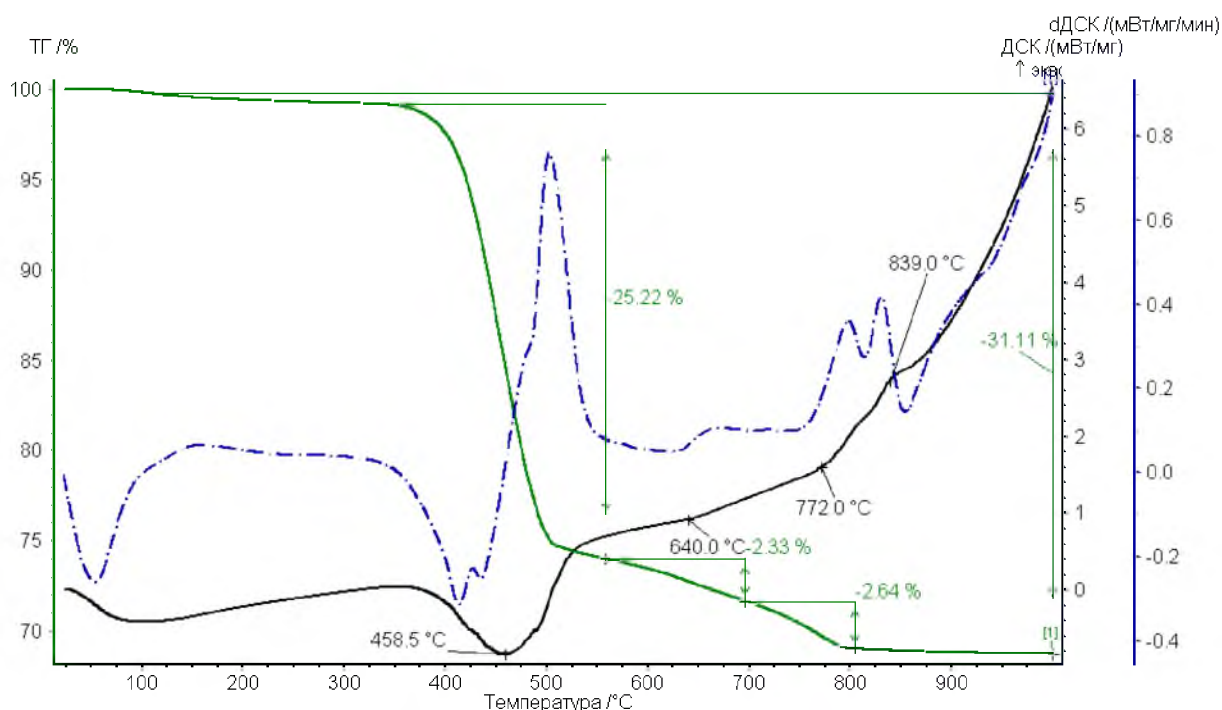


Рис. 3.10. Дериватограмма бруситовой породы 4 сорта
Кульдурского месторождения

Бруситовая порода разлагается в несколько стадий: эндоэффект с максимумом при температуре 460 °С соответствует разложению брусита, при 640 °С и 770 °С обезвоживанию серпентина. По полученным результатам был проведен расчет содержания в пробах названных минералов. Расчет по дериватограммам содержания серпентина затруднен, так как он дегидратирует ступенчато в интервале температур до 950 °С, из-за чего процессы разложения накладываются друг на друга. Примерное содержание серпентина рассчитали по оксиду кремния, определенному химическим методом, его содержание составило 11 %. Кроме того, петрографическим анализом установлено, что часть минерала брусита в породе находится в

виде кальцефиров – перерожденных серпентинизированных бруситов. Рис. 3.11 наглядно показывает, что брусит и серпентин в породе не механическая смесь, а одно целое с разной степенью замещения: белые области чистого брусита постепенно вырастают в темные серпентиновые скопления, при этом нигде нет четкой границы с бруситом. Плавность изменения оттенков пограничных зон между бруситом и серпентином указывает на возможность любой степени замещения и то, что значительная часть брусита представлена кальцефирами.

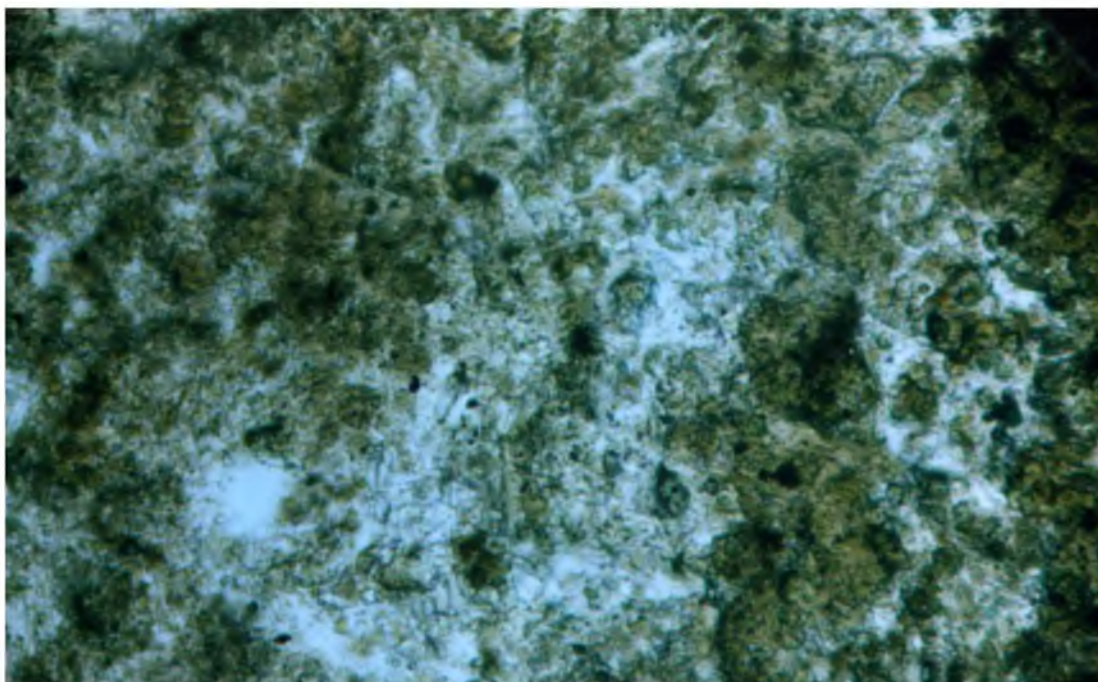


Рис. 3.11 Фотография шлифа серпентинизированного брусита (николи скрещены, увеличение x150)

Для выявления возможности получения магнезиального вяжущего из серпентинизированных бруситов провели эксперимент, аналогичный описанному для других пород (п. 3.1.1 и 3.1.2), результаты эксперимента представлены в табл. 3.4, графическое изображение результатов эксперимента на рис. 3.12. Нижняя температурная граница выбрана в связи с началом процесса разложения брусита по дериватограммам, верхняя установлена при проведении эксперимента в связи со стабилизацией свойств вяжущего.

Влияние температуры обжига на характеристики порошков магнезиального вяжущего из серпентинизированного брусита, магнезиального теста и камня на их основе

Температура обжига, °С	Содержание, %		Размер кристаллов периклаза по направлению 1-1-1, нм	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа		Равномерность изменения объема
	MgO	Mg(OH) ₂			начало	конец	в 1 сутки	в 28 суток	
400	5,0	71,3	5,2	40,5	0-50	1-20	10,1	0	Разрушение на воздухе
450	18,6	57,7	5,0	43,0	0-10	0-20	21,3	0	Разрушение на воздухе
500	35,3	41,0	20,1	65,5	0-05	0-10	20,4	0	Разрушение на воздухе
600	52,9	23,4	21,0	65,0	0-10	0-30	32,6	0	Разрушение в воде
650	74,2	2,1	20,8	62,0	0-20	0-40	34,8	10,0	Разрушение в воде
700	74,3	1,2	20,7	60,0	0-20	0-50	41,5	38,1	Сеть трещин в воде
750	74,9	0,6	21,2	60,0	0-30	1-10	42,0	45,2	Сеть трещин в воде
800	75,0	0,4	20,0	58,5	0-40	1-20	42,3	46,1	Сеть трещин в воде
850	75,0	0,0	20,8	55,5	0-50	1-30	41,2	48,7	Сеть трещин в воде
900	74,8	0,0	24,9	53,0	1-10	1-40	42,3	46,2	Сеть трещин в воде
950	75,2	0,0	25,3	50,5	1-10	1-50	42,2	45,3	Сеть трещин в воде
1000	75,0	0,0	36,8	48,5	1-20	2-00	43,3	44,6	Без трещин
1050	75,1	0,0	39,8	46,5	1-40	2-20	36,8	43,0	Без трещин
1100	75,2	0,0	42,9	46,0	2-00	2-40	32,1	37,5	Без трещин
1150	75,2	0,0	45,2	42,0	2-20	3-00	15,1	32,3	Без трещин
1200	75,1	0,0	48,1	40,0	2-30	3-30	12,8	30,1	Без трещин

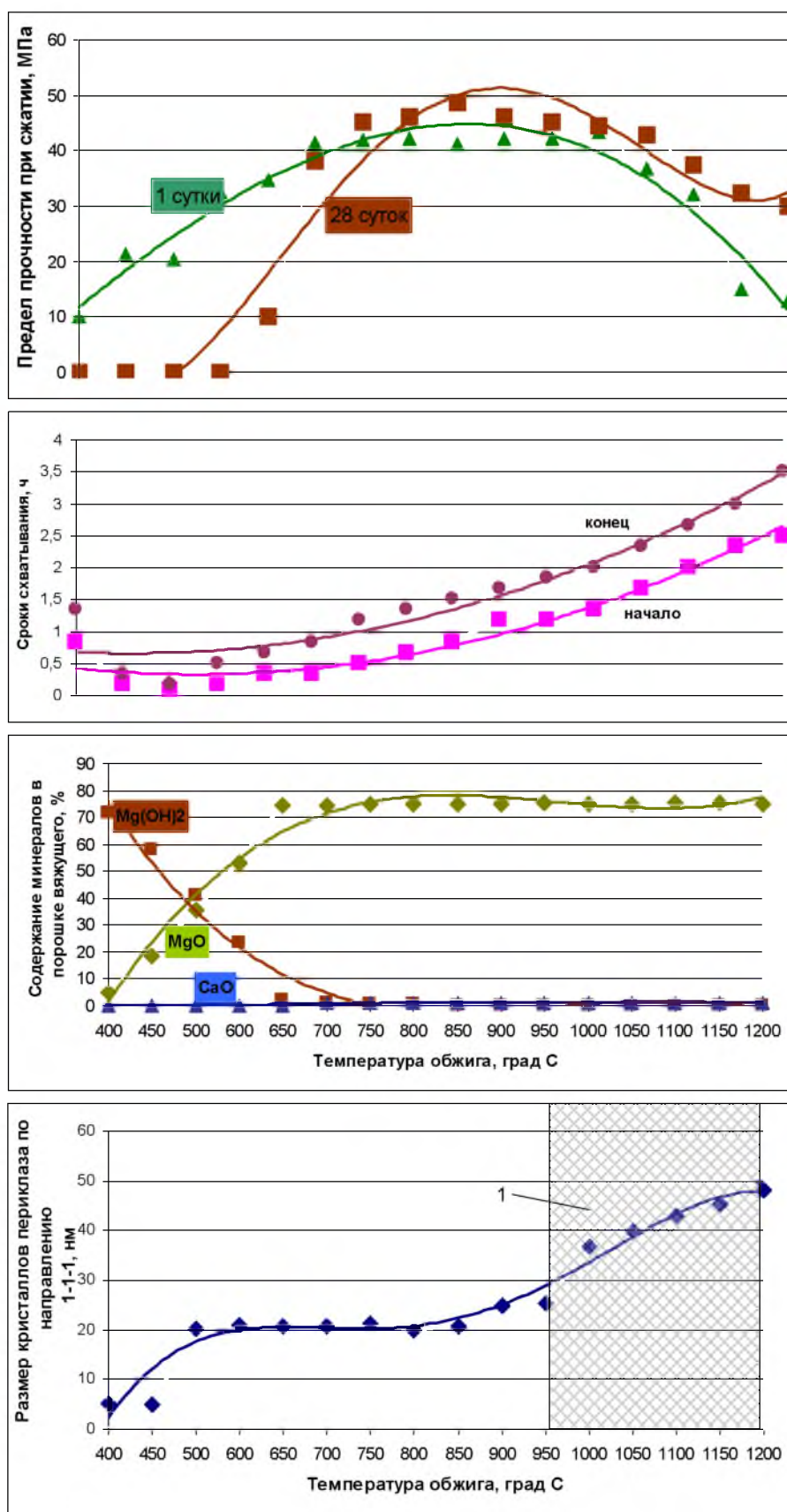


Рис. 3.12 Зависимости свойств порошков магнезиального вяжущего из серпентинизированного брусита, магнезиального теста и камня на их основе от температуры обжига

1 – область равномерного изменения объема магнезиального камня при твердении

Полученные результаты указывают на связь между размерами кристаллов периклаза и свойствами вяжущих. По зависимостям на рис. 3.12 видно, что до температур около 950 °С скорость роста кристаллов невысока и составляет 0,012...0,013 нм/град; после этого рубежа кристаллы начинают расти значительно интенсивнее: в интервале температур от 950 до 1200 °С кристаллы растут быстрее в 4-5 раз и скорость их роста составляет около 0,068 нм/град. Примерно в это же время начинают стабилизироваться свойства магнезиальных вяжущих: отсутствуют сбросы прочности во время твердения, замедляются до нормальных значений сроки схватывания, уменьшается количество трещин из-за «недожога». При достижении некоторого среднего размера кристаллов (30-50 нм) вяжущие начинают твердеть без сбросов и с равномерным изменением объема при твердении. Достигаемый оптимальный размер кристаллов хорошо согласуется с данными, полученными для порошков вяжущего из магнезита (п. 3.1.1). Особенностью процесса обжига серпентинизированных бруситов, которые состоят из кальцефиоров разной степени замещенности, является постоянное наличие в обжигаемой системе водяного пара, который выделяется на различных стадиях дегидратации составляющих породы, это обстоятельство сдерживает процесс кристаллизации периклаза. Как только все минералы, в т.ч. серпентиновые, дегидратировали, кристаллы периклаза начинают упорядочивать свою структуру, снижается их активность и «недожог» переходит в нормально обожженное состояние, при этом стабилизируются свойства вяжущего. Т.е. получение качественных порошков магнезиальных вяжущих из серпентинизированных бруситов возможно только после полной дегидратации всех минералов породы и кристаллизации периклаза до размеров по направлению 1-1-1 30-50 нм, т.е. при температуре не менее 1000 °С. При таком обжиге неизбежно возникнут повышенные энергозатраты, что приведет к неоправданному увеличению себестоимости вяжущего, поэтому актуальным является поиск путей снижения температуры обжига серпентинизированных бруситов на магнезиальное вяжущее.

Наиболее эффективным путем является химическое управление процессами разложения минералов породы с помощью введения небольших количеств добавок-интенсификаторов.

3.2.2 Исследование процессов обжига серпентинов

На Урале наиболее разработанным месторождением серпентинов является Кiemбаевское, основной породой, ради которой это месторождение разрабатывается, является хризотил-асбест. Серпентины являются отходом от обогащения хризотил-асбеста и большей частью после добычи и обогащения хризотил-асбеста накапливаются в отвалах, т.е. являются многотоннажным и доступным сырьем. В Кiemбаевском месторождении серпентинитовые породы в основном представлены продуктами перерождения оливинов, такими как лизардит (серпентин), антигорит, хризотил, хризотил-асбест и брусит, кроме того в породе присутствует магнетит. Лизардит в процессе серпентинизации прорастает бруситом ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) и развивающимся по бруситу пирроауритом ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2[(\text{OH})_{16}\text{CO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Бруситовые разности в серпентинитах присутствуют повсеместно и представлены либо прозрачными тончайшими пластинами брусита, либо замутненными пластинами пирроаурита.

Несмотря на сложный состав, серпентинитовая порода Кiemбаевского месторождения хризотил-асбеста представляет образование, из которого при определенных температурах обжига можно получить материал с вяжущими свойствами. Впервые проявление вяжущих свойств у серпентинов при низкотемпературном обжиге было обнаружено О.П. Мчедловым-Петросяном [101], а далее это явление изучали А.И. Нагорный и Е.Д. Соболева [202], А.Ю. Каминская [164], П.И. Боженков [98], В.В. Прокофьева [236, 237] и др. По их данным после тонкого размолва и обжига при 660-680 °С серпентинит, затворенный водой или водным раствором бишофита, схватывается и твердеет. В марочном возрасте прочность образцов на таком вяжущем может составлять до 10 МПа. О.П. Мчедлов-Петросян отмечал, что обжиг не ведет к

окончательному распаду слоистой структуры серпентина на отдельные оксиды, в результате обжига серпентина при 660-680 °С происходит лишь удаление основного количества и изменение координации ионов магния в бруситовом слое, что повышает свободную энергию системы. Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к образованию безводных силикатов магния, не обладающих вяжущими свойствами. Это объяснение вяжущих свойств обожженного при низких температурах серпентинита подтверждено А.И. Нагорным и Е.Д. Соболевой [202].

Дериватографический анализ серпентинов Кiemбаевского месторождения (рис. 3.13) позволил рассчитать примерное содержание в породе основных фаз: серпентинов и гидроксида магния.

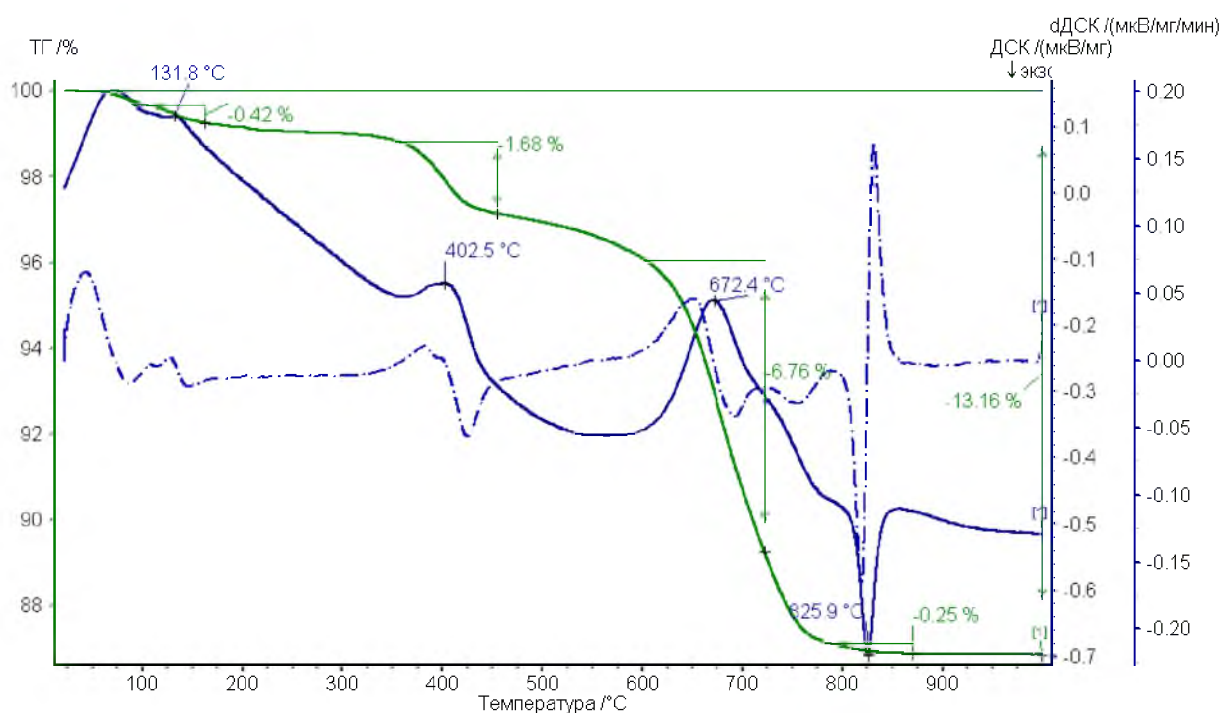


Рис. 3.13 Дериватограмма серпентина Кiemбаевского месторождения

На дериватограммах выявлены потери адсорбционной воды при 131, 670 и 720 °С, которые указывают на присутствие в пробе хризотила, антигорита и некоторого количества сепиолита. Все эти минералы при 820 °С кристаллизуются в форстерит или энстатит. Потери массы при 403 °С указывают на присутствие брусита, а понижение температуры его

разложения, вероятно, связано с его распределением в породе в виде тончайших чешуек и нестабильным состоянием из-за развивающегося по нему пироауриту. Процессы, протекающие с выделением тепла, в области 500...600 °С связаны с окислением оксидов и гидроксидов железа. Результаты обработки дериватограмм сведены в табл. 3.5.

Табл 3.5

Колебания фазового состава серпентинов Кiemбаевского месторождения

	Брусит, %	Серпентин, %	Антигорит, %
диапазон изменения	4,4-5,6	33,6-42,7	13,4-38,0
среднее значение	5,2	38,2	30,4

Общее содержание в породе брусита – минерала, обеспечивающего после обжига наличие свободного оксида магния и, соответственно, вяжущие свойства, составляет не более 6 %. Из этого следует, что в обожженном продукте количество оксида магния будет находиться в пределах 4 %, что недостаточно для получения высокой прочности.

Эксперимент, направленный на выявление возможности получения порошка магнезиального вяжущего из серпентиновой породы Кiemбаевского месторождения проводили аналогично описанным для других пород (п. 3.1.1, 3.1.2, 3.2.1). Материал обжигали в температурном диапазоне от 450 до 800 °С, дополнительно включили 670 °С как значение, наиболее часто упоминающееся в литературе. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.6. Отмечено, что обжиг породы уже при 500 °С приводит к изменению ее окраски с серого до светло-коричневого и далее до густого коричневого цвета. Этот процесс связан с перекристаллизацией и окислением железосодержащих минералов. По результатам эксперимента построены зависимости, представленные на рис. 3.14. Получен порошок вяжущего, в котором периклаз имеет размеры кристаллов почти в два раза меньше, чем в порошках вяжущих с высоким содержанием оксида магния, но при этом вяжущие из серпентинов показывают равномерность изменения объема при твердении. Это объясняется значительным разбавлением активного оксида

магния инертными частицами, большой объем которых гасит возникающие в материале напряжения. С повышением температуры обжига серпентина в целом соблюдаются зависимости, выявленные при работе с другими породами. Размер кристаллов периклаза увеличивается до некоторой величины, после чего его рост замедляется, что связано с постоянным наличием в обжигаемом материале паров воды до температуры 800 °С. С ростом температуры удлиняются сроки схватывания. Повышение количества активного оксида магния приводит к увеличению прочности. Установлено, что для достижения максимальной прочности серпентинитовую породу необходимо обжигать при температуре 650...670 °С. При таком обжиге можно получать вяжущее с пределом прочности при сжатии в марочном возрасте около 7,5 МПа, это низкомарочное вяжущее и оно может применяться в изделиях, не требующих высокой прочности. Повышение его физико-механических характеристик возможно за счет производства смешанных видов вяжущих, например, с добавкой строительного гипса, ангидрита, портландцемента, магнезимального вяжущего, доломита и т.д. Эксперимент по созданию смешанного вяжущего на основе обожженного серпентина и техногенного ангидрита (фторангидрит производства ОАО «Галоген», г. Пермь), которое затворяется водой, показал возможность получения прочности при сжатии в марочном возрасте до 18 МПа. А введение в обожженный тонкомолотый серпентин порошка магнезимального вяжущего, полученного из высокомагнезимальных пород (таких как брусит и магнезит), позволяет пропорционально количеству добавки увеличить прочность, т.е. добавление 20...40 % высокомагнезимального вяжущего, позволяет получить прочность до 40 МПа.

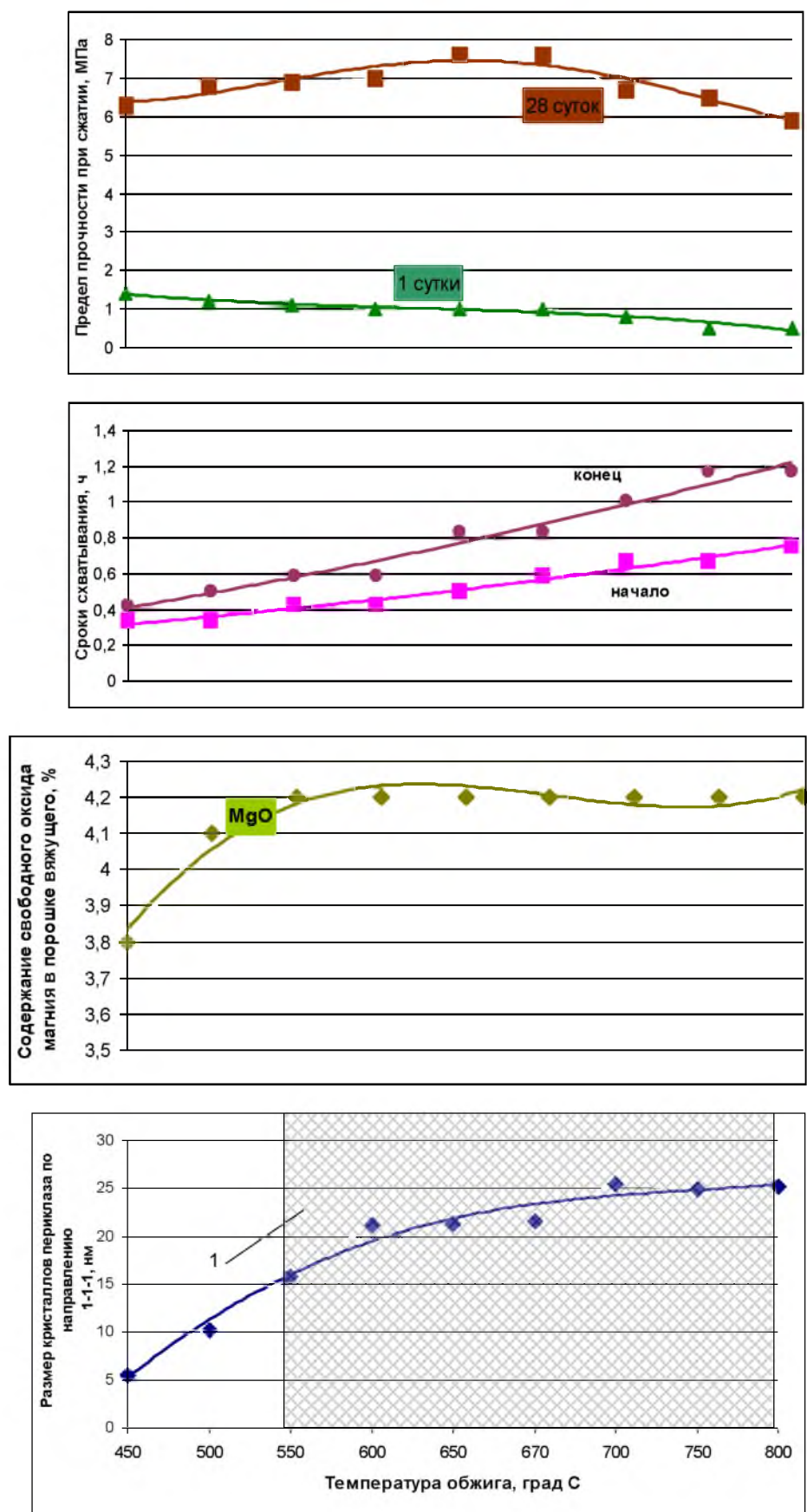


Рис. 3.14 Зависимости свойств порошков магнезиального вяжущего из серпентинов, магнезиального теста и камня на их основе от температуры обжига

1 – область равномерного изменения объема магнезиального камня при твердении

Влияние температуры обжига на характеристики порошков магнезиального вяжущего из серпентина, магнезиального теста и камня на их основе

Температура обжига, °С	Содержание свободного оксида магния (MgO), %	Размер кристаллов периклаза по направлению 1-1-1, нм	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа		Равномерность изменения объема
				начало	конец	в 1 сутки	в 28 суток	
450	3,8	5,5	28,5	0-20	0-25	1,4	6,3	Сеть трещин в воде
500	4,1	10,2	29,5	0-20	0-30	1,2	6,8	Сеть трещин в воде
550	4,2	15,8	29,5	0-25	0-35	1,1	6,9	Без трещин
600	4,2	21,2	30,0	0-25	0-35	1,0	7,0	Без трещин
650	4,2	21,3	32,5	0-30	0-50	1,0	7,6	Без трещин
670	4,2	21,5	32,5	0-35	0-50	1,0	7,6	Без трещин
700	4,2	25,4	32,5	0-40	1-00	0,8	6,7	Без трещин
750	4,2	24,9	30,5	0-40	1-10	0,5	6,5	Без трещин
800	4,2	25,2	30,0	0-45	1-10	0,5	5,9	Без трещин

Таким образом, использование серпентинов для производства магнезиального вяжущего малоэффективно в связи с малой прочностью получаемого вяжущего при значительных энергетических затратах на их обжиг. Но в связи с большим количеством сырья, его доступностью и значительным экологическим эффектом от утилизации серпентиновых отвалов, такое вяжущее может быть использовано в составе смешанных вяжущих на основе местного сырья.

3.3 Исследование процессов обжига и получение порошка магнезиального вяжущего из пелитоморфного магнезита

В современной ситуации наиболее чистые сорта магнезиальных пород, в том числе пелитоморфного магнезита, идут на производство огнеупоров. Для пелитоморфного магнезита главной примесью является оксид кремния в виде опала, халцедона, а также силикатные породы – серпентин и оливин.

Дериватограмма серпентинизированного магнезита Халиловского месторождения приведена на рис. 3.15. Исследованный магнезит не соответствует ТУ 1500-002-23860774-99 [265] и является побочным продуктом при добыче сортового сырья. Эндоэффекты, связанные дегидратацией серпентиновых минералов, таких как хризотил и антигорит, происходят в несколько этапов при температурах 100, 570, 670 и 780 °С, причем последние 3 эффекта плавно перетекают друг в друга. После дегидратации эти минералы при 820 °С кристаллизуются в форстерит или энстатит. Потери массы, связанные с разложением магнезита, накладываются на третью ступень дегидратации серпентинов (600...700 °С), т.е. оба процесса идут одновременно.

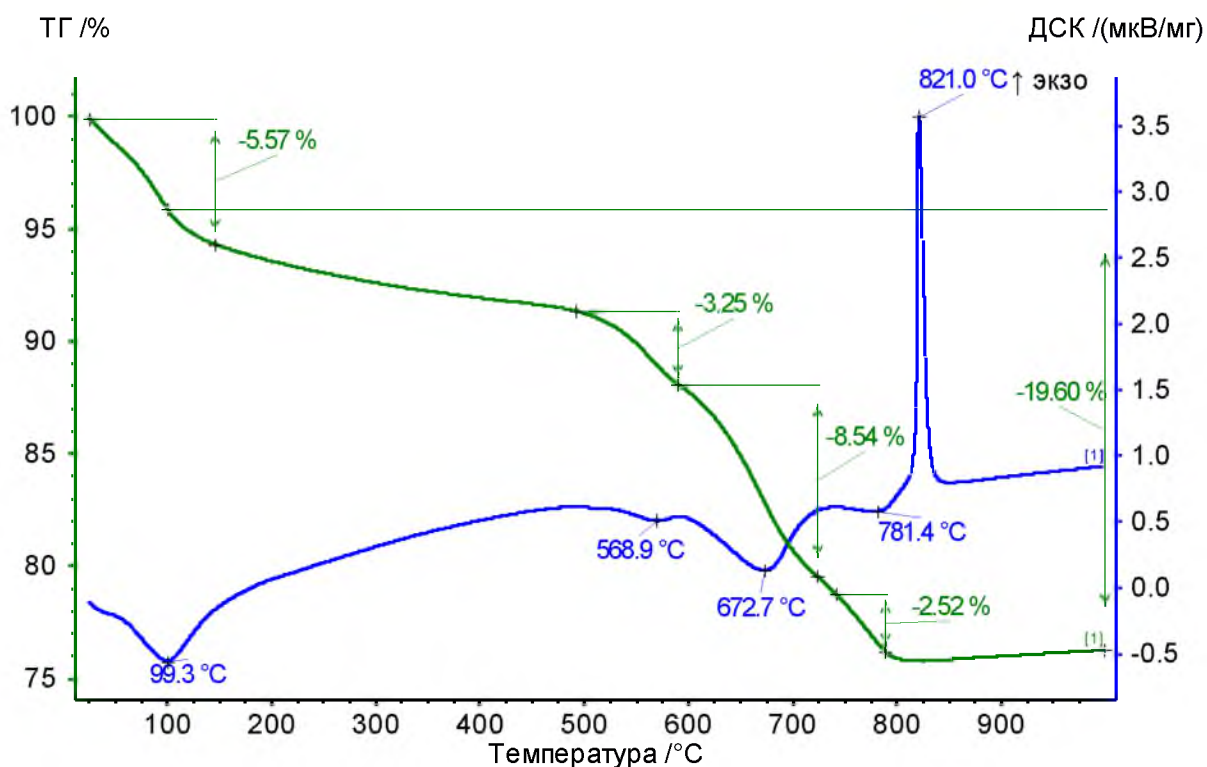


Рис. 3.15 Дериватограмма серпентинизированного магнезита Халиловского месторождения

Расчетный минералогический состав (табл. 3.7) свидетельствует о значительном содержании в породе серпентинов, это дает основание предположить, что поведение породы при обжиге будет сходным с поведением серпентинизированных бруситов, т.е. порода может потребовать высокотемпературного обжига несмотря на то, что основной минерал магнезит разлагается до 700 °С.

Табл. 3.7

Колебания фазового состава пелитоморфного магнезита Халиловского месторождения

	Магнезит, %	Серпентин, %
диапазон изменения	15,5-35,2	64,5-84,3
среднее значение	32,8	67,0

Обжиг породы проводили аналогично экспериментам, описанным для других пород (п. 3.1.1, 3.1.2, 3.2.1, 3.2.2), при температурах от 450 до 950 °С, дополнительно включили температуру 670 °С как оптимальную для серпентинов в связи с их значительным количеством. Результаты

эксперимента приведены в табл. 3.8, графическое изображение полученных результатов на рис. 3.16. Полученные результаты указывают, что вяжущие свойства продукт обжига приобретает при 600 °С с началом образования свободного оксида магния при разложении магнезита. При дальнейшем увеличении температуры обжига возрастает ранняя прочность, но при этом до 700 °С в марочном возрасте прочность снижается, т.е. деструкция образцов происходит даже на воздухе. Заметного увеличения прочности при температурах 650...670 °С не отмечено. Это связано с тем, что периклаз формируется слабозакристаллизованным в виде недожога. При этом кристаллы периклаза начинают интенсивно расти при температуре свыше 900 °С, одновременно происходит стабилизация свойств вяжущего: оно приобретает нормальные сроки схватывания, стабильно набирает прочность и не растрескивается. Достигнутая прочность составляет более 35 МПа, несмотря на относительно небольшое количество активного оксида магния. Размер кристаллов периклаза не является прямой функцией температуры, кристаллы начинают интенсивно расти при нагреве свыше 850 °С, этот момент аналогично обжигу серпентинизированного брусита наступает после полной дегидратации минералов породы. Таким образом, получение качественного вяжущего из некондиционных серпентинизированных магнезитов Халиловского месторождения возможно при температурах не ниже 900 °С, несмотря на то, что процесс разложения магнезита – основного минерала, отвечающего за прочность, заканчивается на 100 °С раньше. Это связано с необходимостью создания благоприятных условий для кристаллизации периклаза до размера кристаллов не менее 30 нм, которые наступают только после полной дегидратации серпентинов, входящих в породу. Для увеличения энергоэффективности процесса возможно использование добавок-интенсификаторов обжига, способных понизить температуру дегидратации серпентиновых минералов.

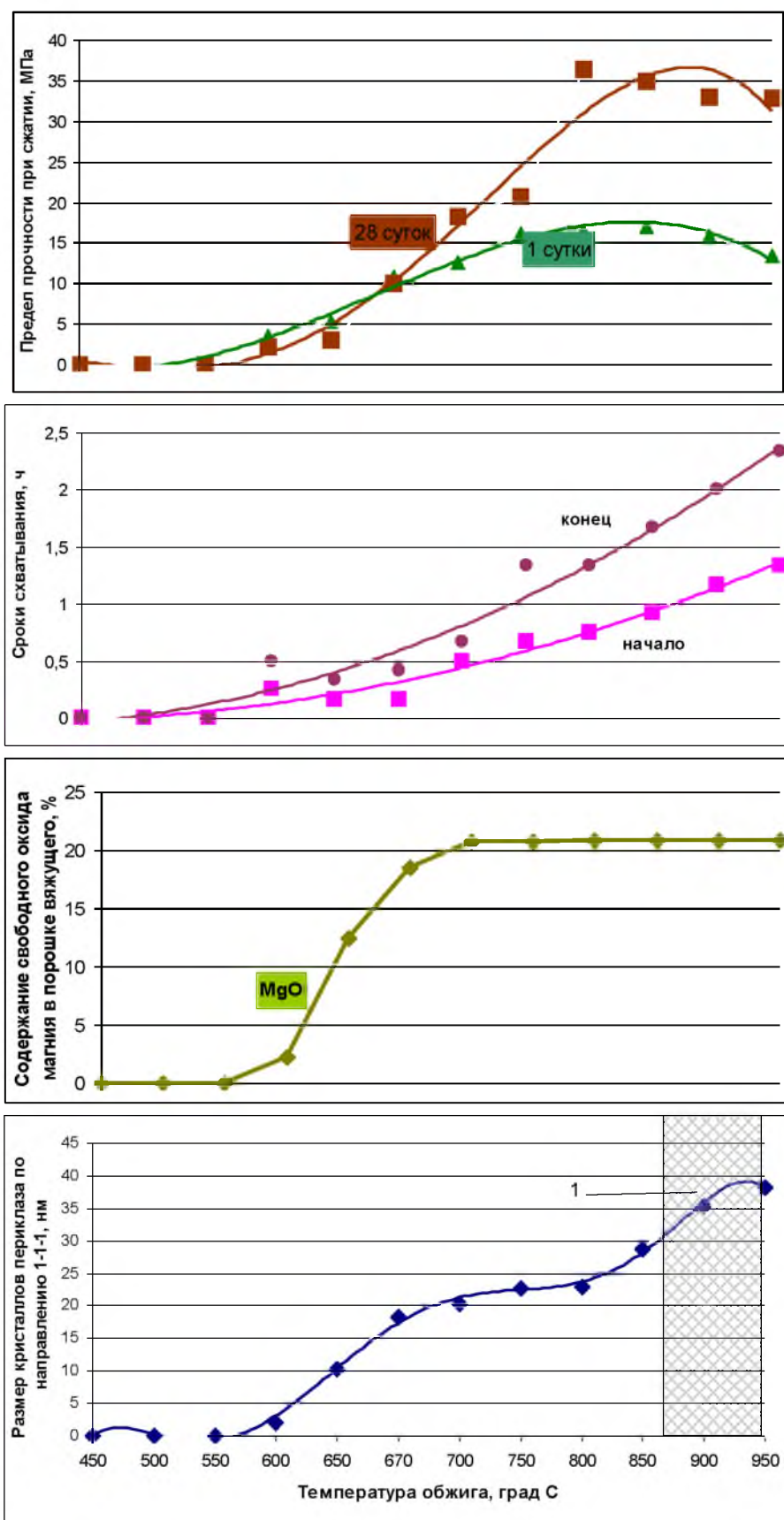


Рис. 3.16 Зависимости свойств порошков магнезиального вяжущего из серпентинизированного магнезита, магнезиального теста и камня на их основе от температуры обжига

1 – область равномерного изменения объема магнезиального камня при твердении

Табл. 3.8

Влияние температуры обжига на характеристики порошков магнезиального вяжущего из серпентинизированного магнезита, магнезиального теста и камня на их основе

Температура обжига, °С	Содержание свободного оксида магния (MgO), %	Размер кристаллов периклаза по направлению 1-1-1, нм	Нормальная плотность, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа		Равномерность изменения объема
				начало	конец	в 1 сутки	в 28 суток	
450	0,0	—	22,5	—	—	0,0	0,0	—
500	0,0	—	22,5	—	—	0,0	0,0	—
550	0,0	—	22,5	—	—	0,0	0,0	—
600	2,2	2,0	22,5	0-15	0-30	3,5	2,2	Разрушение в воде
650	12,4	10,3	32,0	0-10	0-20	5,4	3,0	Сеть трещин в воде
670	18,5	18,2	35,5	0-10	0-25	10,8	10,0	Сеть трещин в воде
700	20,7	20,3	35,5	0-30	0-40	12,6	18,3	Сеть трещин в воде
750	20,7	22,8	33,0	0-40	1-20	16,2	20,8	Сеть трещин в воде
800	20,9	23,0	33,0	0-45	1-20	16,5	36,4	Сеть трещин в воде
850	20,9	28,8	33,0	0-55	1-40	17,0	34,9	Единичные трещины в воде
900	20,9	35,4	31,5	1-10	2-00	15,9	33,0	Без трещин
950	20,9	38,1	31,5	1-20	2-20	13,4	32,8	Без трещин

3.4 Условия получения качественных порошков магнезиальных вяжущих из различных пород

Обобщая результаты эксперимента, можно сказать, что основным фактором, отвечающим за качество магнезиального вяжущего из высокомагнезиальных пород, таких как бруситы и магнезиты, является размер кристаллов периклаза, который должен составлять от 30 до 50 нм. При этом, как недостаточная, так и излишняя термообработка приводят к ухудшению характеристик магнезиальных вяжущих (рис. 3.17).

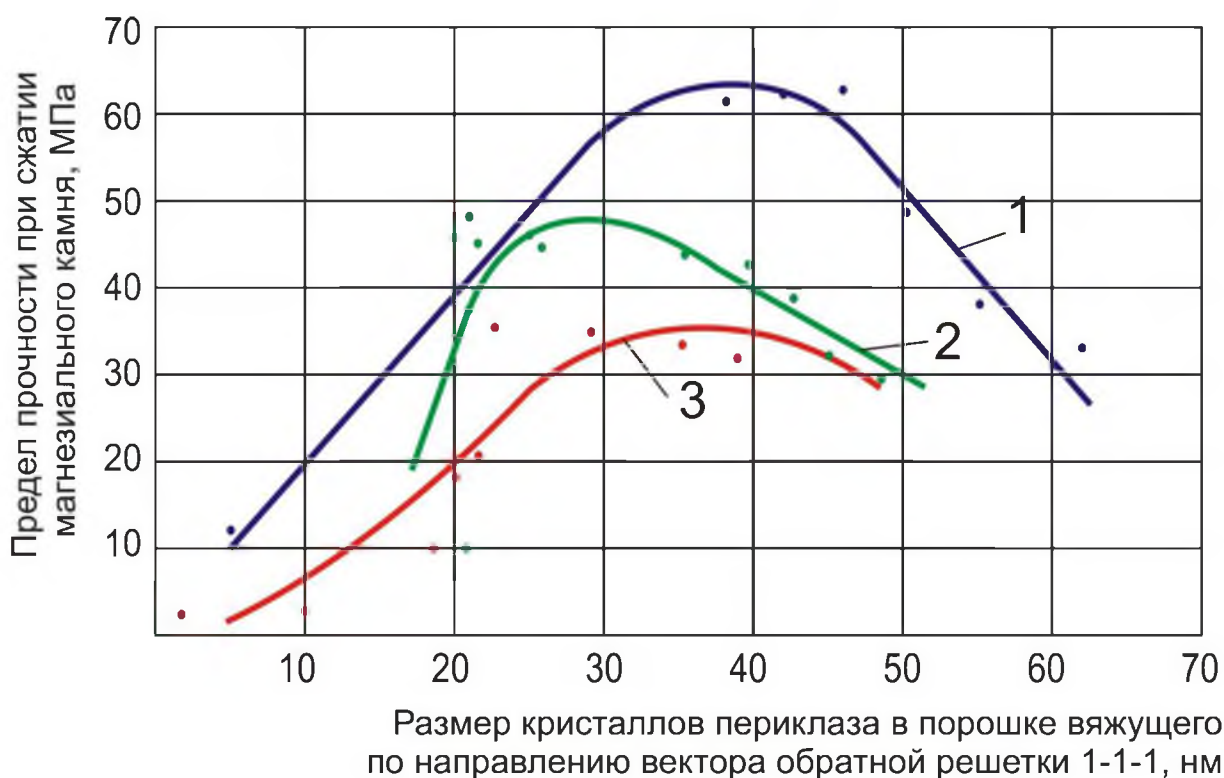


Рис. 3.17 Зависимости прочности магнезиального камня от размера кристаллов периклаза в порошках вяжущих

1 – из кристаллического магнезита; 2 – из серпентинизированного брусита;
3 – из пелитоморфного магнезита

Для всех пород характерна также обратнопропорциональная зависимость качественных характеристик вяжущих от количества образующегося свободного оксида кальция (рис. 3.18).

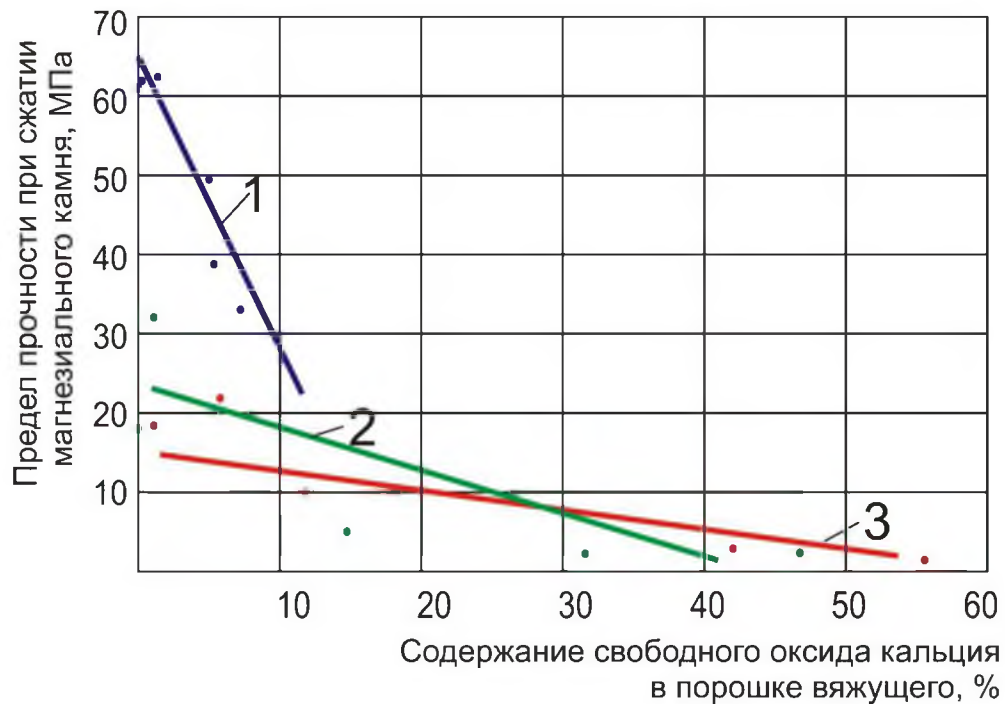


Рис. 3.18 Зависимости прочности магнезиального камня от содержания в порошках вяжущих свободного оксида кальция

1 – из кристаллического магнезита; 2 – из доломитизированного магнезита;
3 – из доломита

Т.е. основной задачей при получении качественного вяжущего из любых магнезиальных пород является создание условий для достижения периклазом оптимальных размеров во время обжига. Кроме того, важным является снижение энергоемкости обжига. В соответствии с этими двумя задачами для пород с примесями карбонатов кальция (доломитизированный магнезит и доломит) необходимо интенсифицировать разложение магнийсодержащих составляющих, что обеспечит максимальное количество периклаза, его кристаллизацию до оптимальных размеров и не допустит образования нежелательного свободного оксида кальция. В присутствии в породах гидросиликатов магния (серпентинизированный брусит и серпентинизированный магнезит) необходимо интенсифицировать процесс дегидратации серпентинов, чтобы ускорить процесс кристаллизации периклаза и также обеспечить энергоэффективность процесса. Т.е. во всех случаях необходимо интенсифицировать разложение магнийсодержащих минералов, вне зависимости от их содержания в породе, происхождения и состава магнезиальной породы.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Установлено, что основные свойства магнезиальных вяжущих из магнезитов и бруситов зависят от размеров кристаллов периклаза в порошках вяжущих, полученные зависимости носят экстремальный характер. Максимальные прочностные характеристики и отсутствие трещинообразования при твердении достигаются при некотором «среднем» размере кристаллов периклаза составляющем от 30 до 50 нм при условии отсутствия в порошках вяжущих свободного оксида кальция.

2. При размере кристаллов периклаза менее 30 нм формируется «недожог» оксида магния, при этом вяжущее гидратирует с формированием неоднородной кластерной структуры камня, когда внутри каждого кластера находятся прочные гидрооксихлориды магния, а по мере приближения к поверхности преобладает непрочный гидроксид магния, испарение жидкости из межкластерного пространства приводит к усадке и трещинообразованию камня вяжущего.

3. При размере кристаллов периклаза более 50 нм образуется «пережог» оксида магния, его взаимодействие с затворителем происходит преимущественно по поверхности частиц с созданием жесткой каркасной структуры, в условиях которой продолжающийся процесс гидратации приводит к созданию внутренних напряжений и трещинообразованию.

4. Для доломитов получение качественного порошка вяжущего связано с созданием условий для полной перекристаллизации карбоната кальция в продуктах обжига доломита в кальцит. В случае формирования свободного оксида кальция показатели качества вяжущих ухудшаются в обратнопропорциональной зависимости от его содержания.

5. Для получения качественных порошков вяжущих и повышения энергоэффективности процесса их получения необходимо интенсифицировать разложение магнийсодержащих минералов, вне зависимости от их содержания в породе, происхождения и состава магнезиальной породы.

4 ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОРОШКОВ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Повышение энергоэффективности технологии порошков магнезиальных вяжущих состоит в интенсификации процесса разложения минералов исходной магнезиальной породы с целью получения свободного оксида магния при пониженной температуре или за меньшее время. Существует два основных способа интенсификации: химический с помощью добавок-интенсификаторов обжига и механический с помощью специального измельчения.

4.1 Практика использования химического способа интенсификации обжига при получении вяжущих веществ и магнезиальных огнеупоров

Использование добавок-интенсификаторов обжига при производстве минеральных вяжущих веществ является наиболее эффективным способом снижения температуры обжига, т.к. это процесс прямого целенаправленного управления химическими процессами, происходящими в шихте при нагреве. Добавки-интенсификаторы вводят в небольших (до 2 %) количествах в шихту, где они при достижении определенных условий непосредственно участвуют в процессах разложения минералов исходных пород и формировании минералов-составляющих вяжущего. Сравнение этого способа с широко применяемыми технологическими приемами, такими как увеличение скорости теплообмена между обжигаемым материалом и теплоносителем, показывает его в разы более высокую эффективность. Кроме того, технологические приемы и использование добавок-интенсификаторов могут с успехом использоваться одновременно, максимально увеличивая энергоэффективность процесса. Однако в то время как технологические приемы тщательно проработаны и широко используются, использование добавок-интенсификаторов в производстве вяжущих весьма ограничено в связи с отсутствием в настоящее время общих принципов, позволяющих назначать вид добавки в зависимости от вида сырья. Информация по применению добавок-интенсификаторов при обжиге

магнезиальных пород на вяжущее также практически отсутствует, но в смежных отраслях промышленности, например, цементной и огнеупорной, эти технологии известны и распространены.

В табл. 4.1 приведен список добавок, которые используются в технологии производства вяжущих и магнезиальных огнеупоров.

Табл. 4.1

Добавки-интенсификаторы для производства вяжущих веществ и огнеупоров

Добавка	Область применения	Примечание	Источник
Хлорид натрия	производство извести	карбонатные породы до обжига обрабатывают водным раствором добавки	[214]
Хлорид натрия, хлорид магния	производство портландцемента	в шихту до обжига вводят водный раствор добавок	[240]
Хлорид натрия, хлорид калия	производство портландцемента	происходит спекание при низких температурах	[150]
Соединения магния, разлагающиеся при низких температурах	производство огнеупоров	происходит спекание при низких температурах	[102]
Хлорид кальция, хлорид магния	производство магнезиальных вяжущих из магнезита	происходит снижение температуры разложения карбоната магния на 110 и 170 °С соответственно	[273]
Фторид натрия, фторид кальция, фторид магния	производство портландцемента	ионы фтора разрушают кристаллические решетки исходного сырья, ускоряют твердофазные реакции, уменьшают вязкость расплава, ускоряют рост кристаллов новообразований	[116]
Фторид натрия, хлорид натрия	производство извести и портландцемента	фторид натрия образует расплав, легкоплавкую эвтектику с CaCO_3 , реагирует с CaCO_3 , образуя двойной натриево-кальциевый карбонат $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, имеющий низкую температуру плавления (770 °С) и разлагающийся при 815...820 °С с выделением оксида кальция	[260]
Хлорид натрия, хлорид калия	производство извести и портландцемента	происходит спекание при низкой температуре	[150]
Содовый плав и кальцинированная сода	производство магнезиального вяжущего из доломитов	в шихту до обжига вводят водный раствор добавок	[179, 187]

Продолжение табл. 4.1

Добавка	Область применения	Примечание	Источник
Бишофит	производство магнезиального вяжущего из доломитов	в шихту до обжига вводят водный раствор добавок	[213]
Хлорид натрия, фторид натрия, нитрат натрия, сульфат натрия, хлорид калия, нитрат калия, сульфат калия, фторид лития, хлорид лития, нитрат бериллия, карбонат калия, карбонат натрия, карбонат лития, карбонат бериллия, карбонат цинка и хлорид аммония	производство магнезиального вяжущего из доломитов	в шихту до обжига вводят водный раствор добавок	[108]

Из табл. 4.1 видно, что чаще всего для интенсификации процесса обжига вводят минеральные соли или вещества, их содержащие. Открытым остается вопрос эффективности этих добавок и механизма их действия.

Обобщая литературные данные, можно сказать, что в вопросе механизма действия добавок-интенсификаторов все исследователи придерживаются трех основных точек зрения. Большая часть считает, что ускорение процесса разложения минералов связано с протеканием реакций с участием добавок-интенсификаторов [48, 49, 62, 71, 72, 80, 116, 150]. Причем твердофазные реакции могут проходить на всех этапах обжига: ниже собственной температуры разложения минерала, тогда уменьшается общая температура обжига шихты; во время разложения основного минерала, тогда можно сократить время термообработки; а также после окончания процесса разложения, что приводит к ускорению кристаллизации новообразований или направленному изменению формы их кристаллов. Вторая значительная группа ученых объясняет ускоряющее действие добавок-интенсификаторов их способностью образовывать жидкую фазу при обжиге и, тем самым,

интенсифицировать процесс разложения составляющих сырья, иногда также за счет формирования промежуточных соединений [102, 150, 182, 260].

Существует также третья точка зрения, которая связывает эффективность действия добавки с ее молекулярным строением. Некоторые авторы предположили, что чем меньше радиус катиона добавки, тем выше ее эффективность. [292]. Кроме того, согласно исследованиям Эйтеля превращения в процессе нагрева – это результат взаимодействия потенциала электростатического поля добавки с ионным кристаллом. Немногие ученые установили, что действие добавки-интенсификатора определяется не только свойствами катиона, но и аниона [234]. Например, Кузьменков и Марчик [180, 187] исследовали разложение доломита в присутствии содового плава и кальцинированной соды. Они предположили, что уменьшение температуры разложения магнезитовой составляющей доломита связано с ускорением колебаний ионов, ослабеванию связей между ними, а также реакцией между катионами магния и гидроксил-ионами с образованием гидроксокатионов магния. Меньший эффект воздействия на кальцитовую составляющую доломита объяснили меньшей плотностью заряда катионов кальция (Ca^{2+}) по сравнению с катионами магния (Mg^{2+}).

Таким образом, механизм действия добавок-интенсификаторов окончательно не установлен, разнообразность теорий усугубляется тем, что чаще всего исследования касаются производства клинкера, где определяющими являются процессы, происходящие в расплаве. В случае с производством магнезиальных вяжущих, большой объем исследований проведен только на доломите под руководством А.Я. Вайвада, при этом авторы отмечают, что механизм действия различных анионов на доломит не выяснен [108].

Анализ имеющихся сведений и описаний процессов разложения кристаллов в исследованиях физики твердого тела позволил предположить следующие основные процессы, протекающие при обжиге в шихте, состоящей из магнезиальных пород с добавками-интенсификаторами.

Учитывая имеющиеся данные о том, что при диспергировании (помоле) материалов, в частности карбонатов и гидроксидов, на вновь образующихся поверхностях возникают разноименные заряды, сделали вывод, что частицы могут приобретать и отрицательный, и положительный заряд [255, 256]. При добавлении водного раствора солей к заряженным частицам исходной породы может происходить адсорбция: под действием сил электростатического притяжения на поверхности частиц группируется эквивалентное заряду поверхности число ионов с противоположным знаком и образуется электрический слой, такой тип адсорбции называют специфическим [151]. Исследователями процесса катализа установлено, что реакционная способность поверхности кристалла в присутствии специфически адсорбированного вещества повышается [211]. Таким образом, можно предположить химическое или физико-химическое взаимодействие между поверхностью частиц и добавкой-электролитом [245, 246, 247], что может способствовать протеканию реакции разложения через промежуточные образования с более низкой энергией активации разложения, что, в свою очередь будет способствовать интенсификации процесса термического разложения исходных минералов.

После интенсификации термической диссоциации поверхностного слоя кристалла возникает вопрос о распространении реакции в объем частиц. Исследованиями химии твердофазных реакций показано, что на скорость реакций, в частности разложения кристаллов солей (карбонатов магния и кальция) и оснований (гидроксида магния), влияет в основном относительное число активных центров – мест на поверхности, характеризующихся повышенной активностью (дефектов поверхности, дислокаций и их группировок, места контакта с катализатором и т.д.), а распространение реакции вглубь кристалла происходит по имеющимся и вновь образованным дислокациям [113]. При условии образования новых дислокаций, например, за счет напряжений на границе раздела новой и старой фаз, поскольку молекулярные объемы образующегося продукта и исходной твердой фазы

различны [99] будет наблюдаться автолокализация процесса, т.е. самопроизвольное распространение реакции из начального места в соседние области кристалла, что обеспечит полное разложение кристалла исходного минерала за меньшее время или при более низкой температуре. Но эта температура не может быть ниже теоретически возможной температуры протекания процесса, т.к. добавка-интенсификатор будет только ускорять процесс, снижая энергию активации.

Таким образом, важным является не только присутствие в шихте эффективной добавки-интенсификатора, но и наличие активных центров на поверхности обжигаемых частиц, количество и вид которых обуславливается механическим способом подготовки сырья.

Для уточнения механизмов механической и химической интенсификации процесса обжига магнезиальных пород провели серию экспериментов.

4.2 Механическая активация исходной породы

Подбор способа и времени помола основан на следующих предпосылках. Во-первых, оптимальный способ помола кроме ускорения процесса нагрева частиц обеспечивает создание в кристаллах именно тех дефектов, которые способствуют повышению скорости автолокализации, т.е. сам по себе приводит к интенсификации обжига [99, 113]. Во-вторых, предварительное измельчение сырья не должно иметь высокие энергозатраты. В-третьих, оборудование для помола должно быть доступным и распространенным.

Результаты подбора способа измельчения приведены в табл. 4.2, в эксперименте использовали помольное оборудование с типами воздействия истирание и удар.

Табл. 4.2

**Влияние времени и способа измельчения сырья температуры разложения
основных минералов магнезимального сырья**

а) Истиратель (тип воздействия – преимущественно истирание)					
Исходная порода	Зазор между кругами истирания, мм	Остаток на сите 05, %	Остаток на сите 008, %	Удельная поверхность*, см ² /г	Температура разложения основных минералов**, °С
Доломит Саткинского месторождения	0,5	2	100	610	820
	0,1	0	55	1250	814
	0,08	0	4	3600	812
	0,05	0	0	3800	808
Серпентинизированный брусит Кульдурского месторождения	0,5	1,5	100	650	810
	0,1	0	58	1280	812
	0,08	0	3	3720	809
	0,05	0	0	3800	808
б) Виброистиратель (тип воздействия – истирание и удар)					
Исходная порода	Время помола при массе навески 100 г, мин	Остаток на сите 05, %	Остаток на сите 008, %	Удельная поверхность*, см ² /г	Температура разложения основных минералов**, °С
Доломит Саткинского месторождения	1	2	85	1110	820
	2	1	25	1550	813
	5	0	10	3300	809
	8	0	3	3850	806
	10	0	0	4000	802
	25	0	0	4490	795
Серпентинизированный брусит Кульдурского месторождения	1	2	83	1150	809
	2	2	27	1600	809
	5	0	11	3200	807
	8	0	2	3830	805
	10	0	0	4010	804
	25	0	0	4530	800
в) Шаровая мельница (тип воздействия – преимущественно удар)					
Исходная порода	Время помола при массе навески 2 кг, ч-мин	Остаток на сите 05, %	Остаток на сите 008, %	Удельная поверхность*, см ² /г	Температура разложения основных минералов**, °С
Доломит Саткинского месторождения	0-30	10	35	1060	820
	0-45	5	30	1330	818
	1-00	0	18	2000	812
	1-30	0	14	2540	810
	3-00	0	0	4200	803
Серпентинизированный брусит Кульдурского месторождения	0-30	12	32	1010	809
	0-45	4	25	1250	808
	1-00	0	15	2030	808
	1-30	0	10	2500	804
	3-00	0	0	4100	800

* по методу воздухопроницания на приборе ПСХ-12

** температура максимума эндозффекта магнезитовой составляющей в доломите и серпентинов в серпентинизированном брусите по результатам дифференциально-термического анализа

По результатам эксперимента видно, что эффективным помольным оборудованием для интенсификации последующего термического разложения минералов исходных магнезиальных пород является то, которое основано на ударном воздействии: шаровая мельница и виброистиратель. Так как при использовании этого оборудования и достижении одинаковой удельной поверхности наблюдается большее снижение температуры разложения, то сделали вывод, что измельчение по типу удара способствует формированию в кристаллах исходных минералов именно тех дефектов, которые обеспечивают развитие процесса автолокализации при дальнейшем обжиге. Посредством помола в эксперименте удалось достичь ускорения разложения минералов максимально на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ для доломита и $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ для серпентинизированного брусита. Достигнутый эффект довольно мал в сравнении с возрастанием затрат на помол. Так по данным С. М. Рояка и В. З. Пироцкого на измельчение цементного клинкера до удельной поверхности $2500\text{ см}^2/\text{г}$ затрачивается около $24\text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$, а при увеличении тонкости помола до $3300\text{ см}^2/\text{г}$ расход электроэнергии повышается до $130\text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$. В связи с этим, в дальнейших экспериментах использовали помол в виброистирателе в течение 5 минут – времени, достаточном для тонкого измельчения без перерасхода энергии, что соответствует остатку на сите 008 не более 15% и удельной поверхности не менее $3000\text{ см}^2/\text{г}$ и позволяет интенсифицировать процесс разложения минералов магнезиальных пород.

Крайне нерациональное расходование электроэнергии при механоактивации сырья требует использования в комплексе с ней более эффективного способа, такого как химический способ с помощью добавок-интенсификаторов обжига.

4.3 Химическая интенсификация процесса обжига различных магнезиальных пород с помощью добавок-интенсификаторов обжига

Из четырех основных магнезиальных пород (кристаллический магнезит Саткинского месторождения, доломит Саткинского месторождения,

серпентинизированный брусит Кульдурского месторождения и пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения) приготавливали шихты совместным помолом с добавками-интенсификаторами в количестве 1,5 % и водой в количестве 5% от массы исходной породы. Количество добавок подобрали на основании предварительного эксперимента, когда эффект от действия добавок становится хорошо выраженным на дериватограммах. Добавки для эксперимента выбирали на основе анализа опыта применения таких добавок в технологии вяжущих и магнезиальных огнеупоров с учетом представительности их ионного состава, а также распространенности и доступности этих веществ. Помол проводили в лабораторной вибромельнице в течение 5 минут. От полученной шихты после сушки до постоянной массы методом квартования отбирали пробу для проведения термического анализа на приборе STA 409. Режим съемки составлял: нагрев от 25 до 1000 °C со скоростью 10 °C/минуту в среде азота. Полученные дериватограммы представлены в приложении Б, результаты эксперимента сведены в табл. 4.3, причем добавки в таблице расположены в порядке убывания эффективности действия (по магнезиту). В первой строчке приведены данные для пород без добавок.

Результаты эксперимента в виде гистограмм представлены на рис. 4.1-4.4.

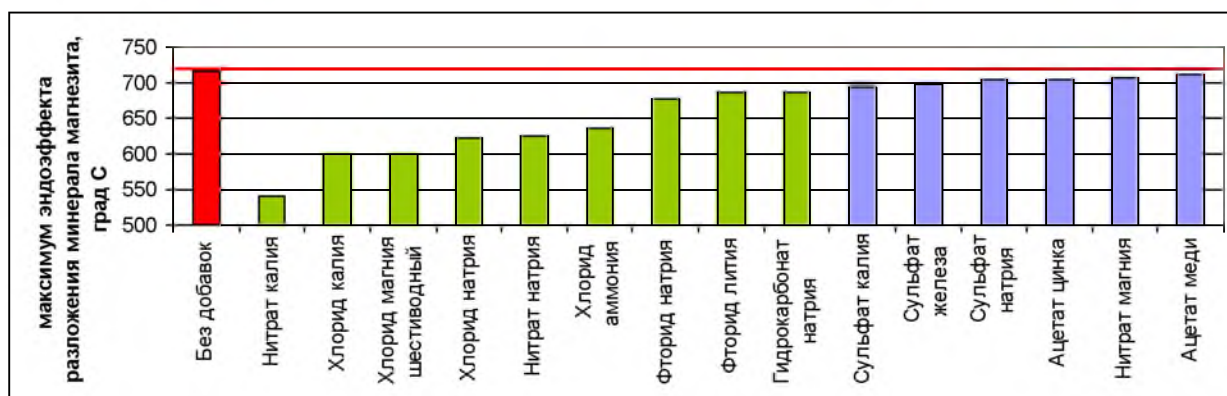


Рис. 4.1. Гистограмма максимумов эндоэффектов разложения минерала магнезита в кристаллическом магнезиту в присутствии добавок-интенсификаторов обжига

Табл. 4.3

Температуры максимумов эндозффектов разложения основных минералов магнезиальных пород в присутствии добавок-интенсификаторов

Вид добавки	Магнезит			Доломит		Серпентинизированный брусит		Серпентинизированный магнезит	
	Магнезит	Доломит		Магнезитовая составляющая	Кальцитовая составляющая	Брусит	Серпентин	Магнезит	Серпентин
		Магнезитовая составляющая	Кальцитовая составляющая						
Без добавок	717	784	812	810	862	465	800	673	781
Нитрат калия	540	649	783	553	844	438	772	678	788
Нитрат натрия	625	688	778	647	711/853	444	783	665	767
Фторид натрия	677	688	757	670	841	467	773	670	764
Фторид лития	686	686	761	672	847	466	762	673	751
Хлорид калия	601	736	763	719	865	461	771	662	741
Хлорид натрия	622	716	759	738	862	465	740	665	748
Хлорид аммония	637	637	750	688	851	478	744	676	736
Гидрокарбонат натрия	686	686	786	713	859	465	799	666	775
Хлорид магния шестиводный	601	697	795	791	870	460	790	670	770
Сульфат калия	694	773	799	792	847	464	641/807	676	778
Сульфат железа	697	776	798	805	865	460	649/807	676	792
Нитрат магния	706	770	791	795	862	463	784	674	795
Сульфат натрия	704	773	797	746	875	465	797	666	770
Ацетат цинка	704	704	801	818	893	458	780	657	783
Ацетат меди	711	777	803	821	894	473	806	665	776

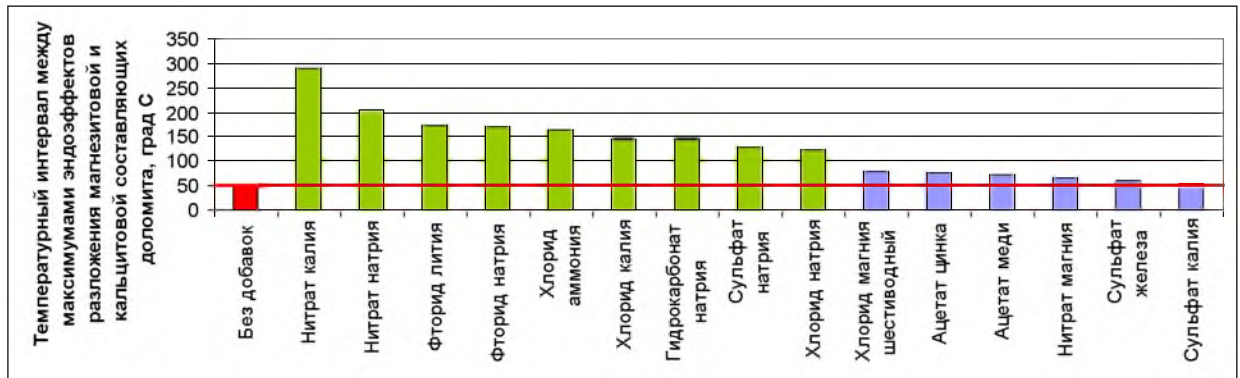


Рис. 4.2. Гистограмма температурных интервалов между максимумами эндоэффектов разложения магнезитовой и кальцитовой составляющих доломита в доломитовой породе в присутствии добавок-интенсификаторов обжига

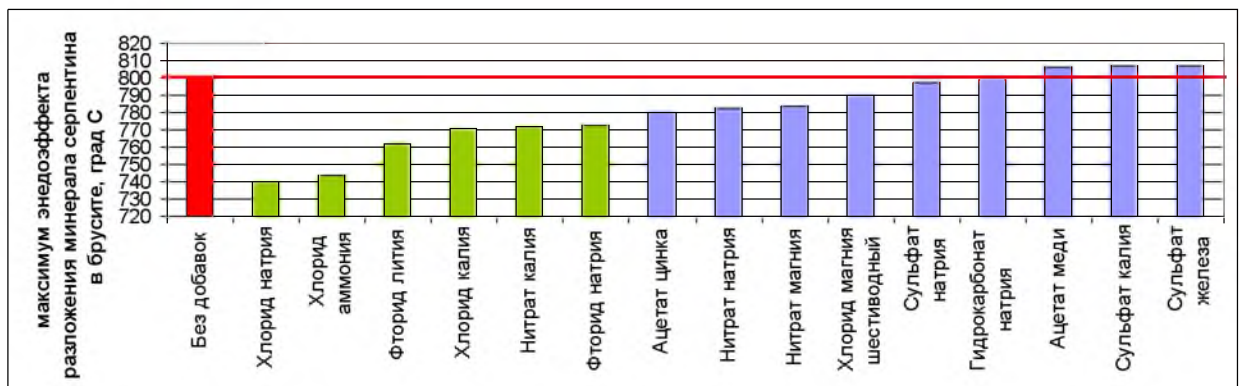


Рис. 4.3. Гистограмма максимумов эндоэффектов разложения минерала серпентина в серпентинизированном брусите в присутствии добавок-интенсификаторов обжига

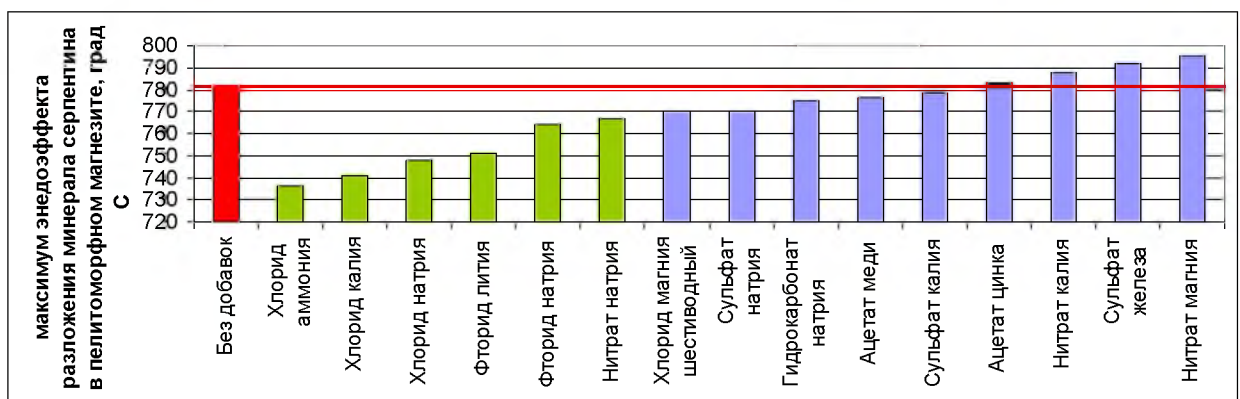


Рис. 4.4. Гистограмма максимумов эндоэффектов разложения минерала серпентина в пелитоморфном магнезите в присутствии добавок-интенсификаторов обжига

Как видно по полученным результатам, эффективность добавок значительно различается, но при использовании наиболее эффективных из них можно получить следующие эффекты:

- перемещение максимума эндоэффекта разложения магнезита на 175 °С в низкотемпературную область (рис. 4.1), что позволяет достигнуть значительной экономии энергоресурсов;
- интенсификация диссоциации магнезитовой составляющей доломита на 275 °С и увеличение температурного интервала между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющими доломита до 290 °С (рис. 4.2). Это обеспечивает получение качественного магнезиального вяжущего из доломита с максимально возможным количеством оксида магния без образования вредной примеси – оксида кальция. Кроме того, как и в случае с магнезитом, энергоэффективность производства такого вяжущего значительно возрастает;
- перемещение максимума эндоэффекта, соответствующего дегидратации серпентина в серпентинизированных брусите и пелитоморфном магнезите, в низкотемпературную область на 50 °С (рис. 4.3, 4.4) и сокращение ширины пика, что позволяет ускорить процесс удаления воды из серпентинов и получить качественное магнезиальное вяжущее при более низкой температуре.

4.3.1 Химические и физико-химические процессы, происходящие в шихте с добавками-интенсификаторами обжига при нагревании

Для выявления механизма действия добавок провели термодинамический анализ процессов, происходящих при обжиге в каждой смеси магнезиальной породы с добавками, результаты расчетов приведены в приложении В. По результатам расчета и справочным данным выявлено, что процессы между добавками-интенсификаторами и основными магнезиальными минералами отличаются большим разнообразием: по возможности/невозможности химического взаимодействия, по

наличию/отсутствию жидкой фазы в процессе обжига, наличию/отсутствию в среде обжига воды и других газов, выделяющихся в результате реакции, а также по возможности образования оксида магния в результате химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой. Все перечисленные факторы, которые могут повлиять на течение процесса разложения пород, учтены в сводной табл. 4.4, добавки-интенсификаторы в ней расположены в порядке убывания эффективности действия (по магнезиту) в соответствии с табл. 4.3.

В табл. 4.4 также приведена энергия активации процессов разложения без добавок и в их присутствии: для доломита приведены значения энергии активации разложения магнезитовой составляющей, для магнезита – минерала магнезита, для серпентинизированных брусита и магнезита – минерала серпентина. Анализ данных табл. 4.4 показывает, что ни один из рассматриваемых факторов не является решающим. Образование жидкой фазы, с которой многие исследователи связывают ускорение химических процессов в шихте, происходит как в начале ряда эффективности добавок, так в его конце. Образование оксида магния в результате химического взаимодействия характерно для многих добавок, как в начале списка, так и в конце. Хотя этот фактор не влияет на температуру разложения минералов пород, но в дальнейшем, при кристаллизации периклаза, он может сыграть положительную роль, когда заранее образовавшиеся частички оксида магния будут являться центрами кристаллизации периклаза. Также температура разложения основных магнезиальных минералов не зависит от выделения углекислого газа и других «сухих» газов, то же касается выделения воды из добавки или в результате химической реакции. Возможность химического взаимодействия добавок (как химических соединений) с минералами магнезиальных пород оказывает влияние на эффективность действия, однако такие высокоэффективные добавки как фторид лития и хлорид калия не взаимодействуют с магнезиальными минералами до температуры их разложения.

Табл. 4.4

Возможные процессы, протекающие в шихте, при обжиге манезиальных пород с добавками-интенсификаторами

	плавление добавки	плавление продуктов химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	химическое взаимодействие между основными минералами породы и добавкой	образование оксида магния в результате разложения добавки или химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	выделение воды из добавки	выделение воды в результате химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	выделение «сухих» газов* в результате химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	Энергия активации**, Дж/моль
	МАГНЕЗИТ							57865
Нитрат калия	+	–	+	+	–	–	–	30580
Нитрат натрия	+	–	+	+	–	–	–	43680
Хлорид калия	–	–	–	–	–	–	–	40000
Хлорид аммония	–	–	+	–	–	+	+	45535
Фторид натрия	–	–	+	–	–	–	–	51700
Фторид лития	–	–	+	–	–	–	–	53090
Хлорид магния шестиводный	+	–	–	–	+	–	–	39985
Гидрокарбонат натрия	–	–	–	–	+	–	–	53085
Сульфат калия	–	–	–	–	–	–	–	54320
Сульфат железа	–	+	+	–	–	–	+	54780
Нитрат магния	+	–	–	+	–	–	–	56170
Сульфат натрия	–	–	–	–	–	–	–	55860
Ацетат цинка	–	–	+	+	–	–	+	55860
Ацетат меди	–	–	+	+	–	–	+	56940
	ДОЛОМИТ							108300
Нитрат калия	+	–	+	+	–	–	–	42410
Нитрат натрия	+	–	+	+	–	–	–	61460
Хлорид калия	–	–	–	–	–	–	–	84880
Хлорид аммония	–	–	+	–	–	+	+	36575

	плавление добавки	плавление продуктов химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	химическое взаимодействие между основными минералами породы и добавкой	образование оксида магния в результате разложения добавки или химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	выделение воды из добавки	выделение воды в результате химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	выделение «сухих» газов* в результате химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	Энергия активации**, Дж/моль
Фторид натрия	–	–	+	–	–	–	–	61460
Фторид лития	–	–	+	–	–	–	–	60480
Хлорид магния шестиводный	+	–	–	–	+	–	–	65850
Гидрокарбонат натрия	–	–	–	–	+	–	–	60490
Сульфат калия	–	–	–	–	–	–	–	102920
Сульфат железа	–	–	+	–	–	+	+	104400
Нитрат магния	+	–	–	+	–	–	–	101470
Сульфат натрия	–	–	–	–	–	–	–	102930
Ацетат цинка	–	–	+	+	–	–	+	100265
Ацетат меди	–	–	+	+	–	–	+	104885
	СЕРПЕНТИНИЗИРОВАННЫЙ МАГНЕЗИТ							109630
Нитрат калия	+	–	+	+	–	–	–	118720
Нитрат натрия	+	–	+	+	–	–	–	91460
Хлорид калия	–	–	–	–	–	–	–	57690
Хлорид аммония	–	–	+	–	–	+	+	51200
Фторид натрия	–	–	+	–	–	–	–	87560
Фторид лития	–	–	+	–	–	–	–	70670
Хлорид магния шестиводный	+	–	–	–	+	–	–	95350
Гидрокарбонат натрия	–	–	–	–	+	–	–	101840
Сульфат калия	–	–	–	–	–	–	–	105735
Сульфат железа	–	+	+	–	–	–	+	123910
Нитрат магния	+	–	–	+	–	–	–	127810

	плавление добавки	плавление продуктов химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	химическое взаимодействие между основными минералами породы и добавкой	образование оксида магния в результате разложения добавки или химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	выделение воды из добавки	выделение воды в результате химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	выделение «сухих» газов* в результате химического взаимодействия между основными минералами породы и добавкой	Энергия активации**, Дж/моль
Сульфат натрия	–	–	–	–	–	–	–	95350
Ацетат цинка	–	–	+	+	–	–	+	112230
Ацетат меди	–	–	+	+	–	–	+	103140
СЕРПЕНТИНИЗИРОВАННЫЙ БРУСИТ								74130
Нитрат калия	+	–	+	+	–	–	–	45790
Нитрат натрия	+	–	+	+	–	–	–	71570
Хлорид калия	–	–	–	–	–	–	–	49700
Хлорид аммония	–	–	+	–	–	+	–	47890
Фторид натрия	–	–	+	–	–	–	–	49400
Фторид лития	–	–	+	–	–	–	–	48045
Хлорид магния шестиводный	+	–	–	–	+	–	–	72620
Гидрокарбонат натрия	–	–	–	–	+	–	–	73980
Сульфат калия	–	–	–	–	–	–	–	50155
Сульфат железа	–	–	–	–	–	–	+	51360
Нитрат магния	+	–	–	+	–	–	–	71720
Сульфат натрия	–	–	–	–	–	–	–	73680
Ацетат цинка	–	–	+	+	–	+	–	71120
Ацетат меди	–	–	+	+	–	+	–	74130

* углекислого газа и оксидов серы ** разложения минерала магнезита в магнезите, магнезитовой составляющей в доломите, серпентинов в серпентинизированных магнезите и брусите

При этом выявлено, что чем более эффективна добавка, тем сильнее снижается энергия активации реакции разложения, что позволило предположить, что происходит взаимодействие между ионами добавки и минералами породы, а процесс разложения протекает через промежуточную менее энергзатратную стадию.

4.3.2 Влияние химической природы добавок-интенсификаторов на их эффективность при обжиге и механизм действия добавок-интенсификаторов

Установлена однозначная зависимость эффективности добавки от класса вещества, которым она является перед началом разложения минералов (табл. 4.5), при этом наиболее эффективными являются соли, затем гидроксиды, а наименее эффективными оксиды. В табл. 4.5 в порядке снижения эффективности действия приведены вещества, в которые превращаются исходные добавки при обжиге (до начала разложения основных минералов) согласно термодинамическим расчетам.

Т.о. установлен эмпирический ряд эффективности добавок-солей, в нем эффективность:

1. убывает с увеличением электроотрицательности ее катиона $K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$
2. увеличивается с повышением электроотрицательности аниона $NO_3^- \rightarrow Cl^- \rightarrow F^- \rightarrow CO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow CH_3COO^-$.

Это хорошо согласуется с общепринятым принципом жестких и мягких кислот и оснований [36, 275], который относится к взаимодействиям в теории кислот и оснований Льюиса. Жёсткие кислоты, к которым относятся Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} – это акцепторы электронной пары, обладающие малым размером, большим положительным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Жёсткие основания (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) – это доноры с большим отрицательным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью [158, 200].

Табл. 4.5

Вещества, в которые превращаются добавки-интенсификаторы при обжиге и температуры разложения минералов
магнезиальных пород

В шихте с магнезитом или доломитом			В шихте с бруситом			В шихте с серпентином		
Исходная добавка	Вещество, в которое превращается добавка	Понижение температуры разложения магнезита, °С	Исходная добавка	Вещество, в которое превращается добавка	Понижение температуры разложения серпентина, °С	Исходная добавка	Вещество, в которое превращается добавка	Понижение температуры разложения серпентина, °С
Нитрат калия	Карбонат калия	177	Хлорид аммония	Хлорид магния	30	Хлорид калия	Хлорид калия	40
Хлорид калия	Хлорид калия	116	Хлорид магния шестиводный	Хлорид магния	30	Хлорид натрия	Хлорид натрия	33
Хлорид натрия	Хлорид натрия	95	Хлорид калия	Хлорид калия	29	Фторид лития	Фторид лития	30
Нитрат натрия	Карбонат натрия	92	Хлорид натрия	Хлорид натрия	28	Фторид натрия	Фторид натрия	17
Хлорид магния шестиводный	Хлорид магния	83	Нитрат калия	Гидроксид калия	28	Хлорид аммония	Хлорид магния	11
Хлорид аммония	Хлорид магния	80	Фторид натрия	Фторид натрия	27	Сульфат натрия	Сульфат натрия	11
Фторид натрия	Фторид магния и карбонат натрия	40	Фторид лития	Фторид лития	26	Хлорид магния шестиводный	Хлорид магния	11
Фторид лития	Фторид магния и карбонат лития	31	Нитрат натрия	Гидроксид натрия	17	Гидрокарбонат натрия	Карбонат натрия	6
Гидрокарбонат натрия	Карбонат натрия	31	Нитрат магния	Оксид магния	16	Ацетат меди	Оксид магния и оксид меди	5

В шихте с магнезитом или доломитом			В шихте с бруситом			В шихте с серпентином		
Исходная добавка	Вещество, в которое превращается добавка	Понижение температуры разложения магнезита, °С	Исходная добавка	Вещество, в которое превращается добавка	Понижение температуры разложения серпентина, °С	Исходная добавка	Вещество, в которое превращается добавка	Понижение температуры разложения серпентина, °С
Сульфат калия	Сульфат калия	23	Гидрокарбонат натрия	Карбонат натрия	8	Сульфат калия	Сульфат калия	3
Сульфат железа	Оксид железа	20	Сульфат натрия	Сульфат натрия	3	Нитрат натрия	Оксид натрия	0
Сульфат натрия	Сульфат натрия	13	Ацетат цинка	Оксид магния и оксид цинка	0	Ацетат цинка	Оксид магния и оксид цинка	0
Ацетат цинка	Оксид магния и оксид цинка	13	Ацетат меди	Оксид магния и оксид меди	0	Нитрат калия	Оксид калия	0
Нитрат магния	Оксид магния	11	Сульфат калия	Сульфат калия	0	Сульфат железа	Сульфат магния и оксид железа	0
Ацетат меди	Оксид магния и оксид меди	6	Сульфат железа	Сульфат магния и оксид железа	0	Нитрат магния	Оксид магния	0

Установлено, что механизм действия добавок не зависит от вида пород и сводится к следующему. При добавлении к тонкоизмельченной исходной породе добавки-интенсификатора (соли) в виде водного раствора происходит адсорбция ионов добавки на поверхности частиц, причем ионы адсорбируются тем интенсивнее, чем больше их заряд, а также чем более электроотрицательным является катион и менее электроотрицательным анион добавки. При нагреве происходит физико-химическое и/или химическое взаимодействие между поверхностью частиц и добавкой, что способствует снижению энергии активации разложения исходных минералов, т.к. процесс разложения протекает через промежуточную менее энергозатратную стадию. Т.к. рассматриваемые процессы протекают с увеличением объема благодаря выделению газов и паров в результате реакции, это приводит к образованию новых дислокаций в объеме кристалла. Далее по ним и имеющимся дислокациям (естественным и образованным при помоле) происходит распространение реакции в объем частиц, т.е. наблюдается автолокализация процесса, что обеспечивает полное разложение кристалла исходного минерала за меньшее время или при более низкой температуре.

4.3.3 Методика оценки эффективности добавок-интенсификаторов обжига

Эксперимент, представленный в п. 4.3.1, проведен на химически чистых реактивах, которые не используются в технологии вяжущих веществ. Обычным случаем является использование добавок технической чистоты или добавок из побочных отходов промышленности, которые представляют собой смеси веществ в разных соотношениях. Для эффективного использования таких добавок предложена методика оценки эффективности добавки-интенсификатора. Оценку необходимо производить по веществу, в которое превращается добавка при обжиге перед началом разложения минералов породы. Катионы и анионы расположили в два ряда по убыванию

эффективности, и каждому из них присвоили соответствующий балл, равный электроотрицательности по Полингу.

Катионы	K^+	Na^+	Li^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}
Электроотрицательность	0,82	0,93	0,98	1,31	1,65	1,83	1,9
Анионы	NO_3^-	Cl^-	F^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}		
Электроотрицательность	3,99*	3,98	3,16	3,03*	2,45*		

* расчетная величина, полученная сложением векторов электроотрицательностей в соответствии со структурной формулой аниона

Разность между электроотрицательностями аниона и катиона является оценкой эффективности веществ, составляющих добавку ($\mathcal{E}_i$).

Если добавка при температурах до разложения интенсифицируемого минерала превращается в оксид, соединению присваивать 0 баллов, что соответствует неэффективным добавкам. Чем ближе $\mathcal{E}_i$ к нулю, тем ниже эффективность вещества.

Таким образом, для исследованных веществ $\mathcal{E}_i$ будет следующим (табл. 4.6).

Табл. 4.6

Эффективность некоторых веществ, составляющих добавки-интенсификаторы

Вещество	$\mathcal{E}_i$
Нитрат калия	3,17
Хлорид калия	3,16
Нитрат натрия	3,06
Хлорид натрия	3,05
Фторид натрия	2,23
Фторид лития	2,18
Хлорид магния шестиводный	2,67
Гидрокарбонат натрия	2,10
Сульфат калия	1,63
Сульфат железа	0,62
Нитрат магния	2,68
Сульфат натрия	1,52
Ацетат цинка	0
Ацетат меди	0

Эффективность добавки, состоящей из нескольких веществ, нужно оценивать по сумме произведений эффективности отдельных компонентов ($\mathcal{E}_i$) и их соответствующих долей (g_i):

$$\mathcal{E}_d = \sum \mathcal{E}_i \cdot g_i.$$

Добавки-интенсификаторы обжига по эффективности можно разделить на:

- высокоэффективные $\mathcal{E}_d$ более 2 (позволяют снизить энергию активации на 40% и более);
- среднеэффективные $\mathcal{E}_d$ от 1,5 до 2 (позволяют снизить энергию активации не менее, чем на 25%);
- малоэффективные $\mathcal{E}_d$ от 1 до 1,5 (позволяют снизить энергию активации не менее, чем на 10%);
- неэффективные $\mathcal{E}_d$ 1 и ниже (не снижают или снижают энергию активации менее, чем на 10%).

Необходимо отметить, что действие всех добавок-интенсификаторов обжига более выражено на карбонатных минералах, таких как магнезит и доломит, серпентины же гораздо сложнее поддаются интенсификации. Это связано с особенностями кристаллических решеток исходных минералов. У карбонатных пород решетка представляет собой замкнутый спайный ромбоэдр, в узлах которой располагаются карбонат-анионы и соответствующие катионы, на которые непосредственно действует добавка-интенсификатор обжига. У серпентина же решетка слоистая, в которой слои силикатов магния чередуются со слоями воды, поэтому воздействие добавки, направленное на разрушение связи между силикатом магния и водой, затруднено из-за барьерных слоев силикатов магния. Эффекты понижения температуры обжига у серпентинизированного магнезита и серпентинизированного брусита близки, т.к. в этих породах интенсифицировать необходимо процесс дегидратации примесей серпентина. Увеличение эффекта добавок для всех пород возможно при использовании интенсификаторов в оптимальных для каждой породы дозировках, которые необходимо уточнять эмпирическим путем.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Для достижения стабильно высокого качества магниальных вяжущих веществ из магниальных пород различного генезиса и состава, а также для повышения энергоэффективности производства необходимо интенсифицировать процессы их переработки добавками-интенсификаторами обжига.

2. При использовании добавок-интенсификаторов возможно перемещение максимума эндоэффекта разложения магнезита на 175 °С в низкотемпературную область; увеличение температурного интервала между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющими доломита на 240 °С; перемещение максимума эндоэффекта, соответствующего дегидратации серпентина в серпентинизированных брусите и пелитоморфном магнезите, в низкотемпературную область на 50 °С.

3. Установлен ряд эффективности добавок-солей, в котором эффективность убывает с увеличением электроотрицательности ее катиона $K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$ и увеличивается с повышением электроотрицательности аниона $NO_3^- \rightarrow Cl^- \rightarrow F^- \rightarrow CO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow CH_3COO^-$.

4. Эффективность действия добавок-интенсификаторов определяется химической природой веществ, которыми являются добавки при температуре разложения интенсифицируемого минерала. Наиболее эффективными интенсифицирующими веществами являются минеральные соли в связи со способностью ионов солей адсорбироваться из раствора на заряженной поверхности исходных частиц и взаимодействовать с ними.

5. Согласно методике оценки эффективности действия добавок-солей, в т.ч. побочных продуктов промышленности, эффективность равна разности электроотрицательностей катиона и аниона, а общую эффективность действия добавки, состоящей из нескольких веществ, нужно оценивать по сумме произведений эффективностей отдельных компонентов и их соответствующих долей.

6. Механизм действия добавок не зависит от вида пород и сводится к тому, что ионы добавки вступают во взаимодействие с минералами породы с образованием промежуточных соединений, интенсифицируя разложение основного минерала за счет понижения энергии активации.

5 РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОРОШКОВ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПОРОД

5.1 Получение порошков магнезиальных вяжущих из различных магнезиальных пород по энергоэффективной технологии

Проведенные исследования различных добавок позволяют подобрать наиболее эффективные добавки для обжига магнезиальных пород, в том числе выбрать лучшие из побочных продуктов промышленности и технических продуктов, имеющих на рынке. Анализ целевых и побочных продуктов промышленности, которые имеются в достаточном количестве и производятся несколькими предприятиями, позволил выбрать наиболее перспективные из них.

Продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитом магнезитом в производстве изопропилового спирта (ПОС) выпускается согласно ТУ 2141-003-46754744-2007 [267], представляет собой серый порошок. ПОС включает 70-72 % семиводного сульфата магния, 10-15 % аморфного кремнезёма, 5-6 % серпентинита, 2-3 % сульфата железа, до 0,5% углерода и других неактивных компонентов. ПОС легко растворяется в воде, образуя неустойчивую суспензию.

Карналлит обогащенный соответствует ГОСТ 16109-70 «Карналлит обогащенный. Технические условия» [141]. Состав этого продукта следующий: 3,0-3,5 % хлорида натрия; 22-25 % хлорида калия; 31,8-35 % хлорида магния, до 40 % химически связанной воды. Внешний вид – белый кристаллический порошок с розоватым или сероватым оттенком, легко растворим в воде.

Бишофит технический выпускается по ГОСТ 7759-73 «Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия» [138], состоит из 97-98 % шестиводного хлорида магния, до 3 % хлоридов натрия и калия, до

1 % сульфата кальция. Представляет собой чешуйки белого цвета, легко растворимые в воде.

Шлам карналлитовых хлораторов (ШКХ) – это побочный продукт производства металлического магния, соответствует ТУ 1714-457-05785388-99 «Шлам карналлитового хлоратора»[266]. Согласно технических условий у ШКХ нормируются массовые доли оксида магния (не менее 30 %) и хлорида магния (не более 30 %). Эти показатели колеблются в пределах 5 %. В табл. 5.1 приведены значения для 6 партий ШКХ, отобранных на производстве (ОАО «Соликамский магниевый завод», г. Соликамск, Пермской области) в течение полугода.

Табл. 5.1

Колебания состава шлама карналлитовых хлораторов

	Фактические значения, %	Требования по ТУ 1714-457-05785388, %
Содержание оксида магния (MgO)	42,1-45,85	не менее 30
Содержание хлорида магния (MgCl ₂)	23,5-27,8	не более 30
Содержание хлорида натрия (NaCl)	4,2-6,3	–
Содержание хлорида калия (KCl)	16,4-20,0	–
Потери при прокаливании	22,2-25,6	–

Кроме соединений, представленных в табл. 5.1, в ШКХ присутствуют кремнезем до 2,7 % и хлорид железа до 0,5 %.

В табл. 5.2 приведена эффективность рассматриваемых продуктов, которую рассчитывали, учитывая химическую природу составляющих добавок и их соотношение в соответствии с методикой, описанной в п. 4.3.3.

Учитывая то, что ШКХ является многотоннажным побочным продуктом промышленности, что обуславливает низкую стоимость и доступность, его применение с экономической и экологической точек зрения представляется наиболее выгодным. Применение карналлита и бишофита также может быть эффективным в некоторых экономических условиях, например, удаленности от производств металлического магния.

Табл. 5.2

Целевые и побочные продукты промышленности, перспективные для использования в качестве добавок-интенсификаторов обжига магнезиальных пород на порошок магнезиального вяжущего

Продукт	Состав продукта	Эффективность ($\mathcal{E}_0$), баллов
Карналлит обогащенный	хлорид натрия 3,0-3,5 %; хлорид калия 22-25 %; хлорид магния 31,8-35 %.	1,8 (среднеэффективная)
Магний хлористый технический (бишофит технический)	шестиводный хлорид магния 95-98 %; хлорид натрия до 1,5 %; хлорид калия до 1,5 %; сульфат кальция до 1 %	2,7 (высокоэффективная)
Шлам карналлитовых хлораторов	оксид магния 42,1-45,85 %; хлорид магния 23,5-27,8 %; хлорид натрия 4,2-6,3 %; хлорид калия 16,4-20,0 %	1,6 (среднеэффективная)

5.1.1 Получение доломитовых порошков вяжущих с применением шлама карналлитового хлоратора в качестве добавки-интенсификатора¹

Для подтверждения эффективности добавки ШКХ провели термический анализ шихты из молотого доломита Саткинского месторождения с добавкой ШКХ в количестве 1,5 %. При этом пробы для исследования готовили аналогично способу, описанному в п. 4.3. Дериватограмма полученной пробы представлена на рис. 5.1.

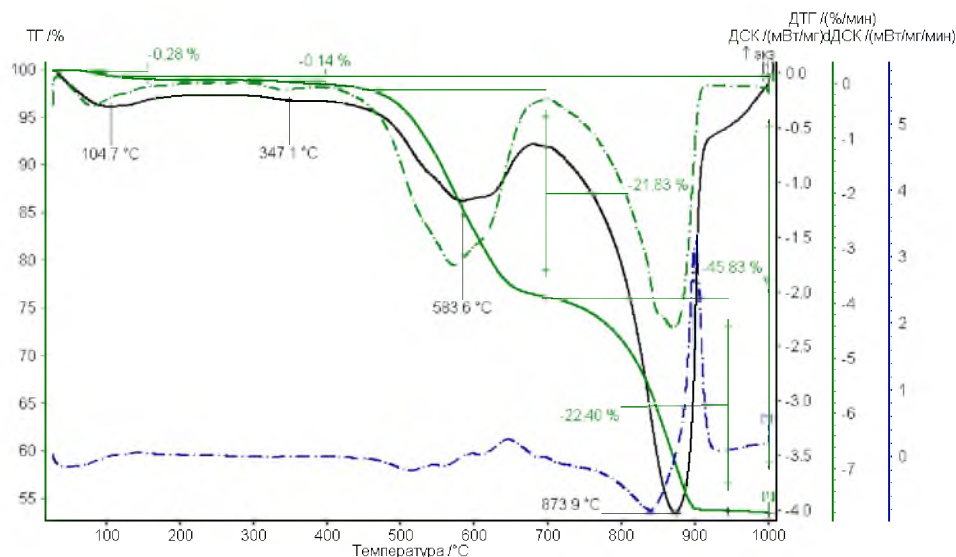


Рис. 5.1 Дериватограмма доломита с добавкой-интенсификатором обжига шламом карналлитовых хлораторов

¹ Исследования выполнены при участии к.т.н. Носова А.В.

При сравнении дериватограммы с исходной, полученной на доломите без добавок (приложение Б), видно, что добавка ШКХ позволяет интенсифицировать диссоциацию карбоната магния более чем на 250 °С в низкотемпературную область, что подтверждает эффективность добавки. Введение ШКХ позволяет создать достаточный температурный интервал между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющими породы, что позволяет получить качественный порошок вяжущего из доломитов с максимальным содержанием оксида магния без образования оксида кальция.

Для определения оптимального количества добавки ШКХ в составе шихты, а также выявления влияния добавки на свойства получаемого доломитового вяжущего спланировали [здесь и далее в работе при планировании экспериментов использовали источник 82] и провели двухфакторный эксперимент. Варьируемыми факторами являлись: x – температура обжига шихты (изменялась на трех уровнях от 500 до 700 °С с шагом 100 °С), y – дозировка добавки ШКХ (от 1 до 3 % с шагом 1 %). План эксперимента представлен в табл. 5.3.

Откликами назначены нормальная густота теста вяжущего, сроки схватывания, равномерность изменения объема магнезимального камня при твердении, пределы прочности магнезимального камня при изгибе и сжатии в возрасте 1, 7 и 28 суток. Кроме того, определяли состав порошка вяжущего после обжига. Шихту для обжига готовили следующим образом: доломит измельчали совместно с добавкой ШКХ в соответствии с планом эксперимента в лабораторном виброистирателе. Время помола и масса материала в стаканах была одинаковой, после помола все порошки имели тонкость помола по остатку на сите № 008 14,0-14,5 %. Полученный порошок гранулировали в лабораторном грануляторе с добавлением 15 % воды, затем гранулы в течение 2 часов выдерживали в лабораторной камерной печи ПКЛ-1,2 при температурах в соответствии с планом эксперимента. Обожженные гранулы резко охлаждали на воздухе, измельчали в лабораторном

виброистирателе, помол проводили при одинаковых параметрах, остаток на сите №008 составлял 2,5-4,0 %.

Порошки вяжущих затворяли водным раствором бишофита плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ до получения теста вяжущего нормальной густоты, затем определяли сроки схватывания теста вяжущего, изготавливали серию образцов-балочек для определения прочности при сжатии и изгибе и образцы для определения равномерности изменения объема магнезиального камня при твердении. Все испытания проводили по ТУ 5744-001-60779432-2009 [264]. Результаты эксперимента приведены в табл. 5.3.

Полученные порошки вяжущих исследовали в электронном растровом микроскопе Jeol (рис. 5.2). На микрофотографиях видно, что при недостаточном обжиге шихты (500°C , рис. 5.2а) в порошке вяжущего в некотором количестве остаются необожженные частицы исходного доломита, а остальная масса представлена микрочастицами с высокой удельной поверхностью, которые агрегируются между собой. При более высоких температурах обжига (600 и 700°C , рис. 5.2б-5.2д) остатки исходного доломита разлагаются и все порошки вяжущих представлены мелкодисперсной менее агрегированной массой, с размерами агрегатов от 1 до 10 мкм.

Табл. 5.3

Результаты эксперимента по влиянию температуры обжига и количества добавки-интенсификатора обжига шлама карналлитовых хлораторов на свойства порошков доломитовых вяжущих, теста и магнезимального камня на их основе

Температура обжига (x)		Дозировка добавки ШКХ (y)		Отклики, средние значения								
Код	Значение, °С	Код	Значение, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Содержание свободного оксида магния в порошке вяжущего*, %	Содержание свободного оксида магния в порошке вяжущего*, %	Предел прочности, МПа			
					начало	конец			при сжатии в 1 сутки	при сжатии в 7 суток	при сжатии в 28 суток	при изгибе в 28 суток
-1	500	-1	1	19,9	225	490	14,1	0	2,3	11,8	14,4	2,1
-1	500	0	2	20,0	110	250	20,5	0	4,4	16,4	20,2	3,7
-1	500	1	3	19,9	45	140	23,2	0	6,1	17,7	22,9	3,9
0	600	1	3	27,4	175	415	32,2	0,8	7,0	28,1	38,4	5,6
1	700	1	3	30,0	50	450	34,0	5,3	1,6	20,7	24,5	4,0
1	700	0	2	30,6	60	470	33,7	4,8	5,5	24,8	32,0	5,3
1	700	-1	1	26,9	190	360	33,0	5,0	7,5	26,0	34,6	5,4
0	600	-1	1	23,4	170	240	24,1	0	10,8	30,1	35,6	5,7
0	600	0	2	26,9	90	330	30,1	0	12,3	34,2	41,5	6,2

* определяли с помощью термического анализа, рассчитывая по дериватограммам количество неразложившихся карбонатов магния и кальция, а затем сравнивая их содержание с исходным количеством

Зависимость нормальной густоты теста, полученного затворением вяжущих раствором бишофита, от температуры их получения и содержания добавки-интенсификатора в графической форме представлена на рис. 5.3. Нормальная густота теста доломитовых вяжущих увеличивается как с повышением температуры обжига шихт, так и с увеличением количества добавки-интенсификатора, причем первый фактор значительно более значим. Эта зависимость закономерна, т.к. с увеличением температуры и увеличением количества добавки в получаемых порошках вяжущих растет содержание свободного активного оксида магния, что следует из зависимостей на рис. 5.4.

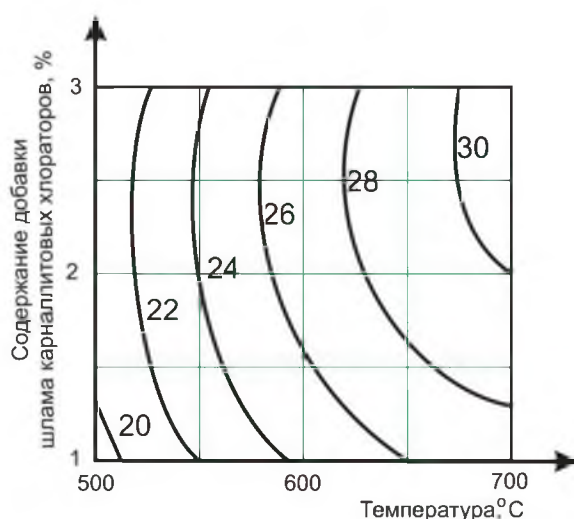


Рис. 5.3 Зависимость нормальной густоты теста вяжущих, %, от температуры обжига и количества добавки-интенсификатора обжига шлама карналлитовых хлораторов ($F_0 = 0,4 < F_{\text{табл}} = 5,3$)

$$\text{НГ}^* = 26,73 + 4,62 \cdot x + 1,18 \cdot y - 1,35 \cdot x^2 - 1,25 \cdot y^2 + 0,775 \cdot x \cdot y$$

* здесь и далее «x» и «y» указаны в кодовых значениях согласно плану-матрице эксперимента

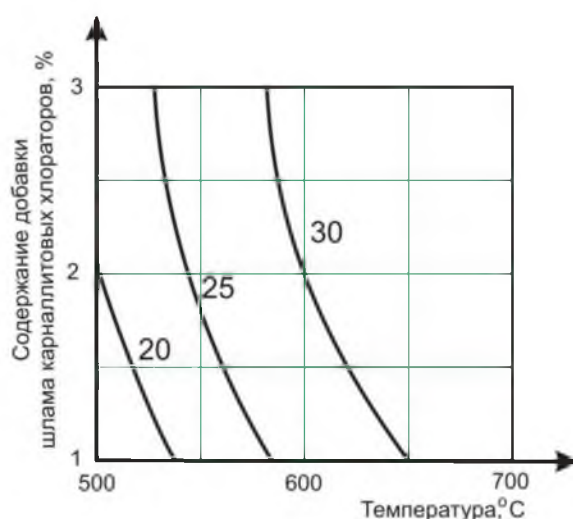


Рис. 5.4 Зависимость содержания оксида магния в порошках вяжущих, %, от температуры обжига и количества добавки-интенсификатора обжига шлама карналлитовых хлораторов ($F_0 = 2,8 < F_{\text{табл}} = 5,3$)

$$\text{MgO} = 30,95 + 7,5 \cdot x + 2,41 \cdot y - 2,93 \cdot x^2 - 1,18 \cdot y^2 - 1,175 \cdot x \cdot y$$

При этом максимальное содержание свободного оксида магния достигается уже при 600 °C и использовании ШКХ в количестве 2-3 %. Т.е. даже при значительном колебании температуры в промышленной печи

(± 50 °C) содержание оксида магния останется на достаточно высоком уровне – не менее 25 %.

При изучении равномерности изменения объема магнезиального камня при твердении отмечено, что все образцы, за исключением полученных при температуре 700 °C, равномерно изменяют свой объем при твердении. Небольшое трещинообразование на образцах, полученных при 700 °C, связано с частичным разложением кальцитовой составляющей доломита и образованием до 5 % свободного оксида кальция.

Графический вид зависимостей пределов прочности при сжатии магнезиального камня в разные сроки твердения от температуры обжига и содержания добавки-интенсификатора ШКХ в шихте представлен на рис. 5.5.

Полученные зависимости имеют четко выраженный оптимум значений, который лежит в интервале температур 600-650 °C и количествах добавки-интенсификатора 1,2-2,4 %, максимум прочности приходится на температуру 625 °C и расход ШКХ 1,8%. Эти параметры приняли за оптимальные. Для проверки возможности получения магнезиального порошков вяжущих из другого доломитизированного сырья, в частности доломитизированных магнезитов с различным соотношением доломита и магнезита провели обжиг доломитизированных магнезитов и доломитов из отвалов ОАО «Комбинат «Магнезит»», которые имели наиболее характерный состав. Порошки вяжущих получали разработанным способом при следующих условиях: температура обжига 625 ± 50 °C (в граничных и средней точках), время обжига 2 часа, расход добавки-интенсификатора ШКХ 1,8 %.

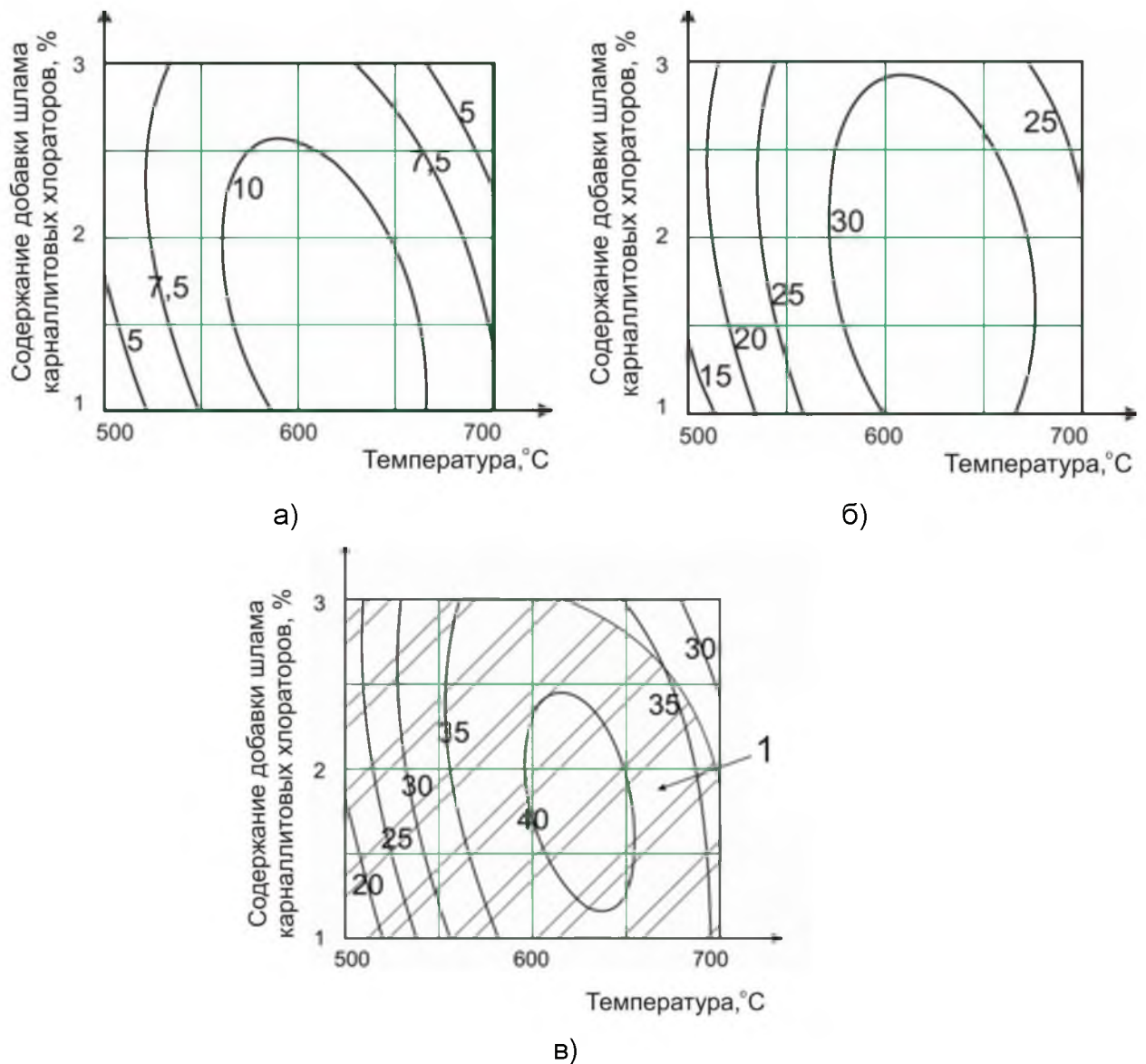


Рис. 5.5 Зависимости пределов прочности при сжатии камня доломитового вяжущего от температуры обжига и содержания добавки-интенсификатора шлама карналлитовых хлораторов

а) 1 сутки ($F_0 = 2,85 < F_{\text{табл}} = 3,7$); б) 7 суток ($F_0 = 3,3 < F_{\text{табл}} = 3,7$); в) 28 суток ($F_0 = 3,32 < F_{\text{табл}} = 3,7$)

1 – область равномерного изменения объема магнезиального камня при твердении

$$R_{\text{сж}}^{1 \text{ сут}} = 11,0 + 0,3 \cdot x - y - 5,5 \cdot x^2 - 1,5 \cdot y^2 - 2,4 \cdot x \cdot y$$

$$R_{\text{сж}}^{7 \text{ сут}} = 32,6 + 4,2 \cdot x - 0,2 \cdot y - 11,2 \cdot x^2 - 2,7 \cdot y^2 - 2,8 \cdot x \cdot y$$

$$R_{\text{сж}}^{28 \text{ сут}} = 41,4 + 5,1 \cdot x + 0,4 \cdot y - 12,3 \cdot x^2 - 5,1 \cdot y^2 - 2,7 \cdot x \cdot y$$

Свойства магнезиальных вяжущих из доломита и доломитизированных магнезитов, полученных с использованием добавки-интенсификатора ШКХ, теста и магнезиального камня на их основе приведены в табл. 5.4.

Табл. 5.4

Свойства порошков магнезиальных вяжущих из доломита и доломитизированных магнезитов, полученных с использованием добавки-интенсификатора шлама карналлитовых хлораторов, теста и магнезиального камня на их основе

Исходная порода	Доломит	Доломитизированные магнезиты				Требование по ТУ7266-001-72664728-2014
Содержание карбоната магния в исходной породе, включая связанный в доломите	42 %	52 %	47 %	55 %	58 %	—
Содержание свободного оксида магния	30 %	36 %	32 %	37 %	40 %	не менее 17 %
Содержание свободного оксида кальция	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	не более 1 %
Содержание оксида кремния	0,5 %	0,7 %	0,8 %	0,7 %	0,6 %	не нормируется
Свободная влага, испаряющаяся при нагреве до 110°С	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Тонкость помола: - остаток на сите 0,2 мм - остаток на сите 0,08 мм	отсутствует 4 %	отсутствует 8 %	отсутствует 5 %	отсутствует 10 %	отсутствует 8 %	не допускается; не более 15 %.
Сроки схватывания: - начало - конец	90 мин. 5 ч. 30 мин.	90 мин. 5 ч. 00 мин.	110 мин. 5 ч. 30 мин.	90 мин. 4 ч. 30 мин.	80 мин. 4 ч. 30 мин.	не ранее 40 минут не позднее 12 часов
Равномерность изменения объема	показывают равномерность изменения объема					должно показать равномерность изменения объема
Прочность при сжатии магнезиального камня при твердении на воздухе - через 1 сутки твердения - через 7 суток твердения - через 28 суток твердения	28,5 МПа 39,1 МПа 42,9 МПа	28,6 МПа 38,3 МПа 45,0 МПа	30,7 МПа 41,0 МПа 46,7 МПа	29,8 МПа 43,8 МПа 48,8 МПа	31,2 МПа 42,4 МПа 50,8 МПа	не менее 23 МПа не менее 36 МПа не менее 40 МПа
Прочность при изгибе магнезиального камня при твердении на воздухе через 28 суток твердения	12,3 МПа	13,5 МПа	13,3 МПа	13,8 МПа	14,2 МПа	не менее 9 МПа
Водостойкость по коэффициенту размягчения	0,55	0,57	0,56	0,56	0,54	не менее 0,5
Гигроскопичность (сорбционная влажность)	11,6 %	10,2 %	10,6 %	10,4 %	10,5 %	не более 12 %

Все полученные вяжущие полностью соответствуют требованиям технических условий, использование высокоэффективной добавки-интенсификатора ШКХ обеспечивает им качество и значительное снижение энергозатрат при обжиге. Необходимо отметить, что вяжущие из доломитов и доломитизированных магнезитов не уступают по характеристикам вяжущим на основе высокомагнезиального сырья, что связано с особенностями их состава и структуры составляющих.

5.1.2 Особенности структуры составляющих порошка доломитового вяжущего, полученного с добавками-интенсификаторами

Высокие значения прочности магнезиального камня из доломитовых вяжущих, полученные в ходе проведенных экспериментов (табл. 5.3, 5.4), не согласуются с тем, что по сравнению с вяжущими из магнезитов или бруситов в рассматриваемом материале содержится в 3-4 раза меньше активного оксида магния, который может вступать в реакцию с водным раствором затворителей и формировать основные соединения, отвечающие за прочность.

По результатам рентгенофазового анализа кроме оксида магния (минерал периклаз с $d/n = 2,43, 2,11, 1,49 \text{ \AA}$) в присутствии добавок-интенсификаторов и при оптимальных параметрах температуры и времени обжига формируется второй компонент порошка вяжущего – карбонат кальция (минерал кальцит с $d/n = 3,85, 3,04, 2,49, 2,28, 2,10, 1,92, 1,87, 1,60 \text{ \AA}$), содержание которого весьма значительно и составляет от 50 до 70 % в массе порошка вяжущего (рис. 5.6).

По всей видимости, минералогический состав, а также особенности кристаллов периклаза и кальцита, их форма и размеры, определяют скорость химических реакций при твердении и структуру затвердевшего хлормагнезиального камня, что, в свою очередь, обуславливает все его свойства, в т.ч. прочность.

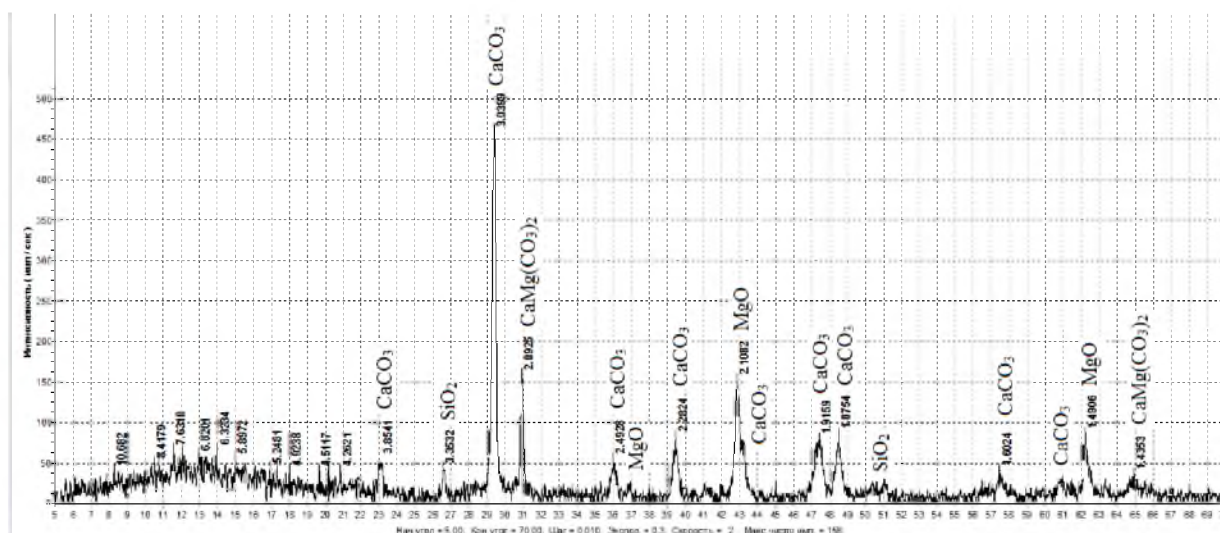
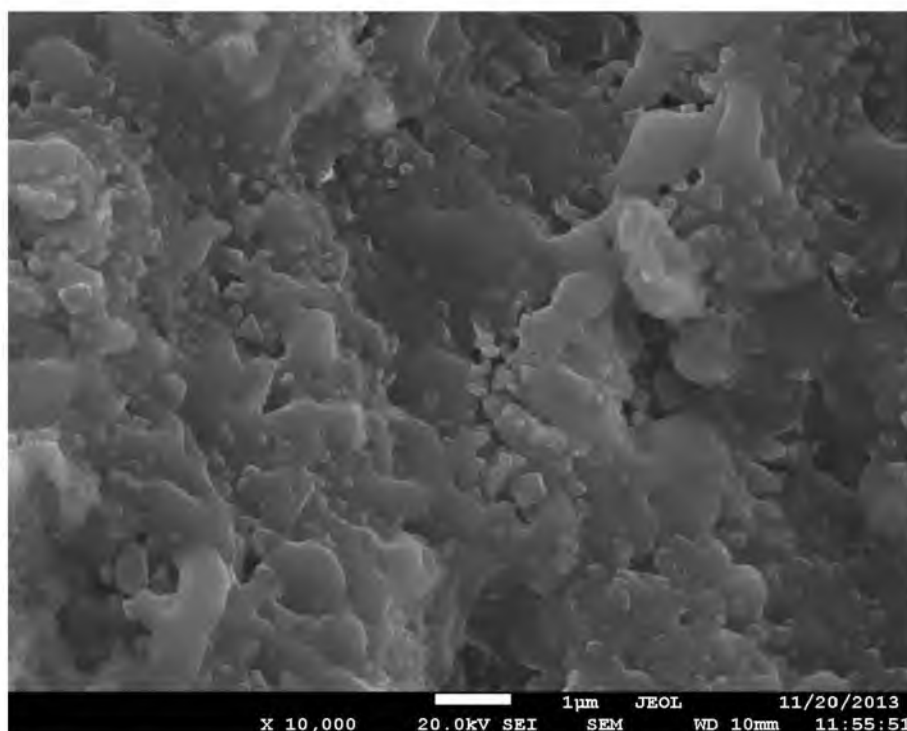
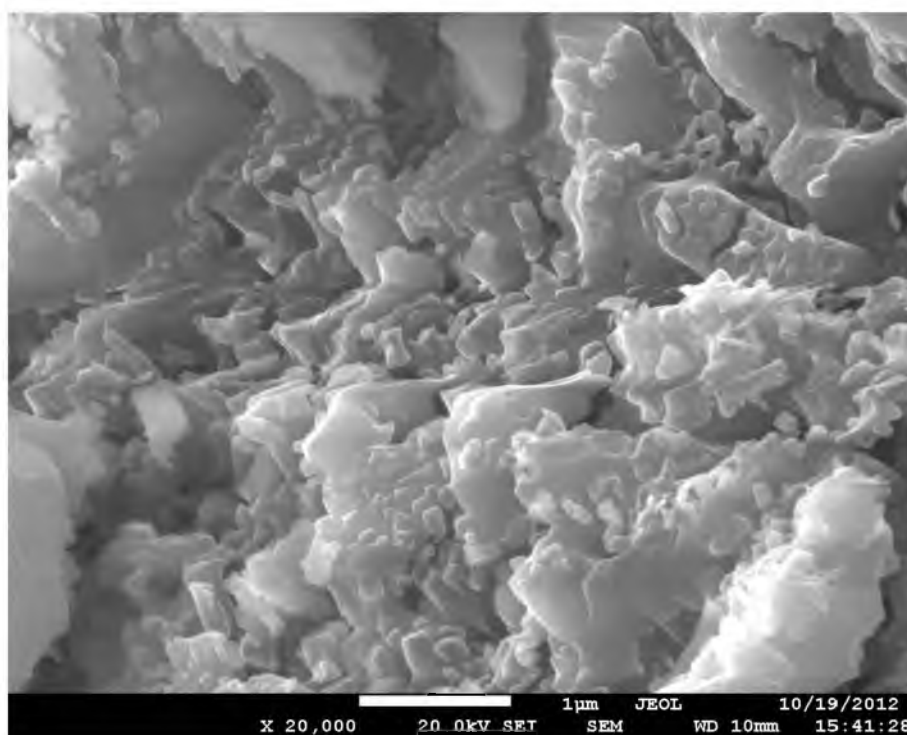


Рис. 5.6 Рентгенограмма порошка магнезиального вяжущего, полученного обжигом доломита при 625 °С с добавкой 1,8 % шлама карналлитового хлоратора

Исследованиями микроструктуры обожженного материала в электронном растровом микроскопе при высоких увеличениях выявлено, что при обжиге доломита в присутствии добаок-интенсификаторов в оптимальном температурном интервале картина является типичной, незначительно отличающейся только по размеру формирующихся частиц (рис. 5.7). Как видно, на микрофотографиях присутствуют несвязанные между собой слои карбоната кальция, которые сохраняют относительный исходный порядок. Между слоями карбоната кальция располагается множество мелких кристаллов оксида магния. В процессе обжига до начала разложения карбоната кальция картина на микрофотографиях практически не меняется, поэтому предположили, что карбонат кальция малоподвижен и препятствует росту кристаллов периклаза. Вследствие этого оксид магния получается слабозакристаллизованным и высокоактивным. Полученные данные ОКР по направлению 2-0-0 оксида магния при нагреве до температуры 675 °С (рис. 5.8) подтверждают это предположение.



a)



б)

Рис. 5.7 Микрофотографии доломита обожженного с добавкой бишофита
технического
а) при температуре 625 °С; б) при температуре 725 °С

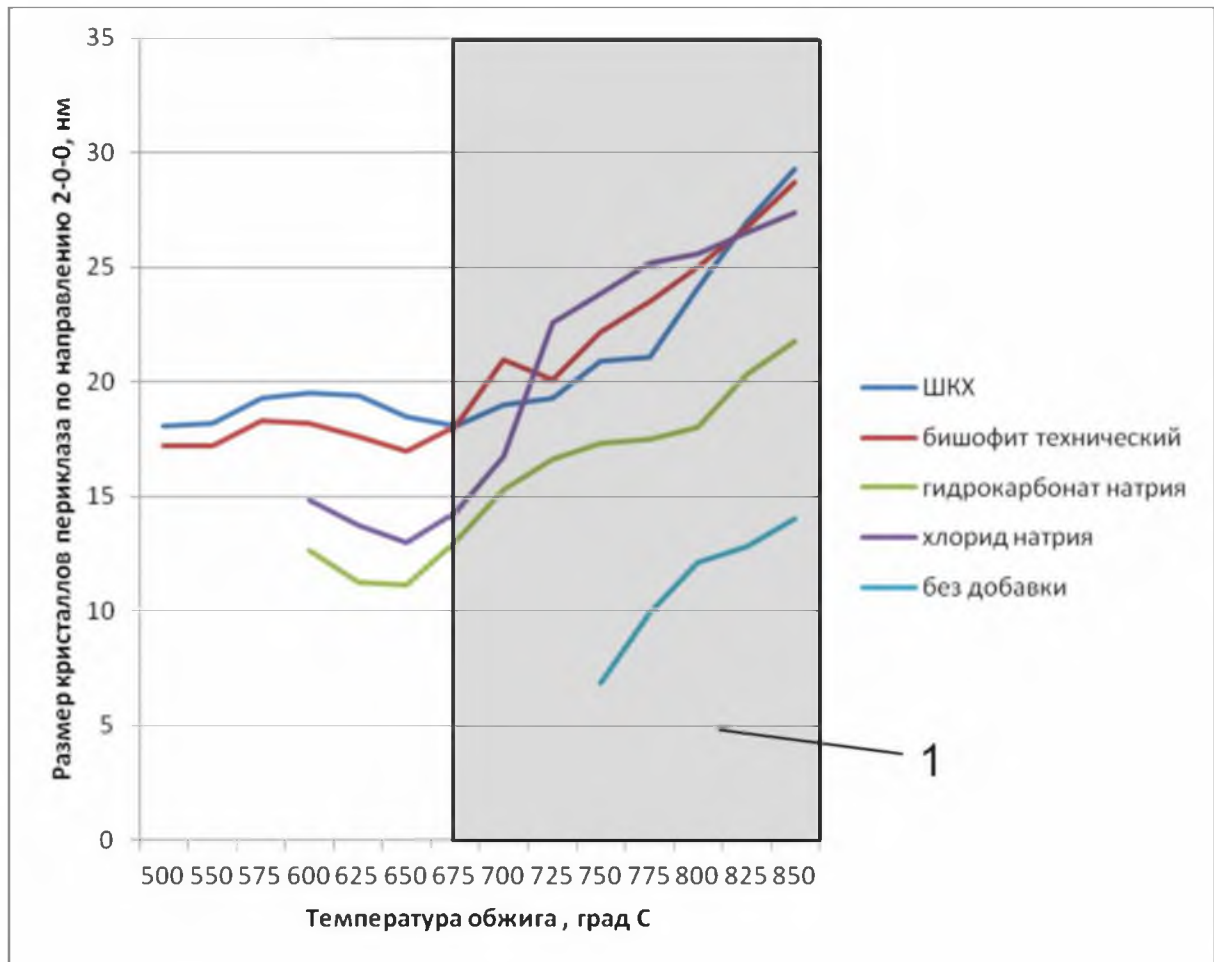


Рис. 5.8 Размеры кристаллов периклаза по направлению 2-0-0 с разными добавками-интенсификаторами в зависимости от температуры обжига

1 – область порошков вяжущих с наличием свободного оксида кальция и магнезимального камня, склонного к растрескиванию

Как видно, максимальный размер ОКР в температурной области получения порошка вяжущего без свободного оксида кальция не превышает 30 нм при использовании всех применяемых добавок, в бездобавочных пробах формируется наименее закристаллизованный оксид магния с размером ОКР не более 15 нм. Рост кристаллов периклаза устойчиво начинается при температуре около 700 °С, это связано с тем, что начинается разложение карбоната кальция и происходит разрушение ограничивавших рост карбонатных слоев. Однако, практический интерес для магнезимального вяжущего представляет только область до начала разложения кальцита, а в ней, как видно из рис. 5.8, размер кристаллов периклаза не превышает 30 нм. Т.е. при получении порошка доломитового вяжущего без образования

свободного оксида кальция, оксид магния формируется мелкокристаллическим. В дальнейшем, при затворении вяжущего, это стимулирует ускорение и полноту протекания химических процессов при твердении, и, в свою очередь, ведет к повышению прочности хлормagneзиального камня.

Что касается формы кристаллов периклаза, то из-за стесненных условий они имеют искаженную кристаллическую решетку. Известно, что при обжиге магнезита или брусита формируется периклаз с классической кубической сингонией и близкими по значению размерами элементарной ячейки во всех направлениях. В отличие от этого, при обжиге доломита формируются кристаллы с меньшим размером по направлению k и большими по направлениям h и l . Схематичное изображение получаемых кристаллов со средними размерами элементарной ячейки приведены на рис. 5.9.

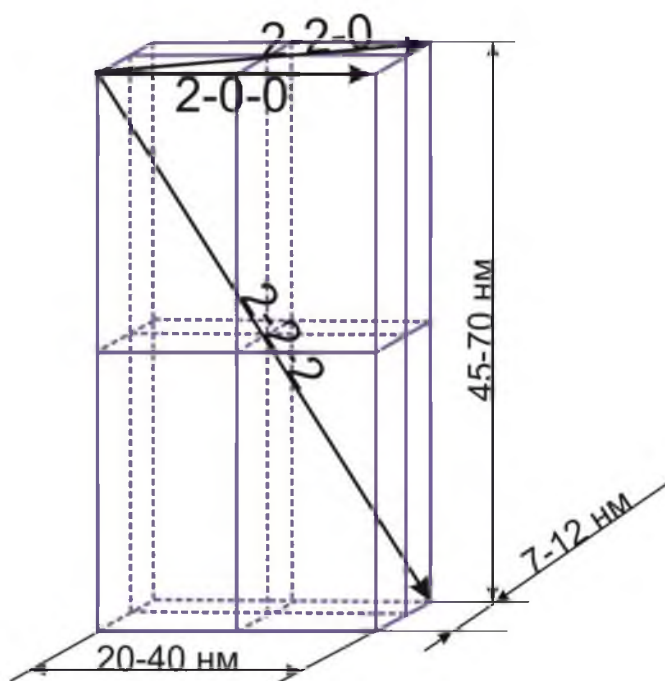


Рис. 5.9 Форма и размер кристаллов периклаза, формирующихся в порошке доломитового вяжущего

Сравнительный анализ размеров второй составляющей порошка магнезиального вяжущего – кристаллов кальцита проводили по ОКР по направлению 1-1-2, результаты эксперимента представлены на рис. 5.10.

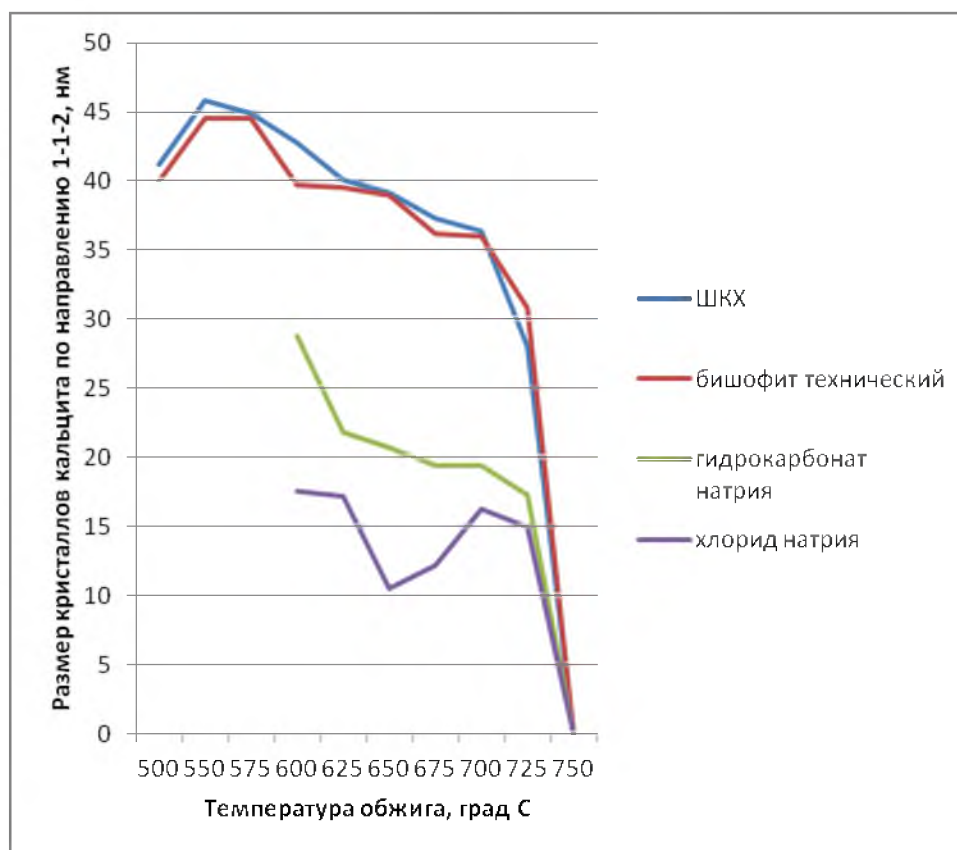


Рис. 5.10 Размеры кристаллов кальцита по направлению 1-1-2 с разными добавками-интенсификаторами в зависимости от температуры обжига

Отсутствие на рис. 5.10 линии для бездобавочной шихты объясняется тем, что кальцит успевает сформироваться только при использовании добавок-интенсификаторов, т.к. они обеспечивают наличие температурного интервала между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющими доломита. Судя по полученным данным, кальцит существует в области 500-725 °С для шихты с добавкой бишофита технического и ШКХ и 600-725 °С для других исследованных добавок. При этом после образования карбонат кальция практически не изменяет своих размеров вплоть до начала своего разложения. Кальцит, как и периклаз, формируется мелкокристаллическим, что может обуславливать его некоторую активность и приводить к прочному срастанию кристаллов кальцита с новообразованиями хлормagneзиального камня при твердении, что дополнительно повышает прочность.

Отмеченные особенности морфологии минералов после затворения вяжущего раствором бишофита и воздушного твердения приводят к формированию плотной структуры, в которой тонкий слой

пентагидрооксихлорида магния соединяет воедино отчетливо просматриваемые слои карбоната кальция (рис. 5.11).

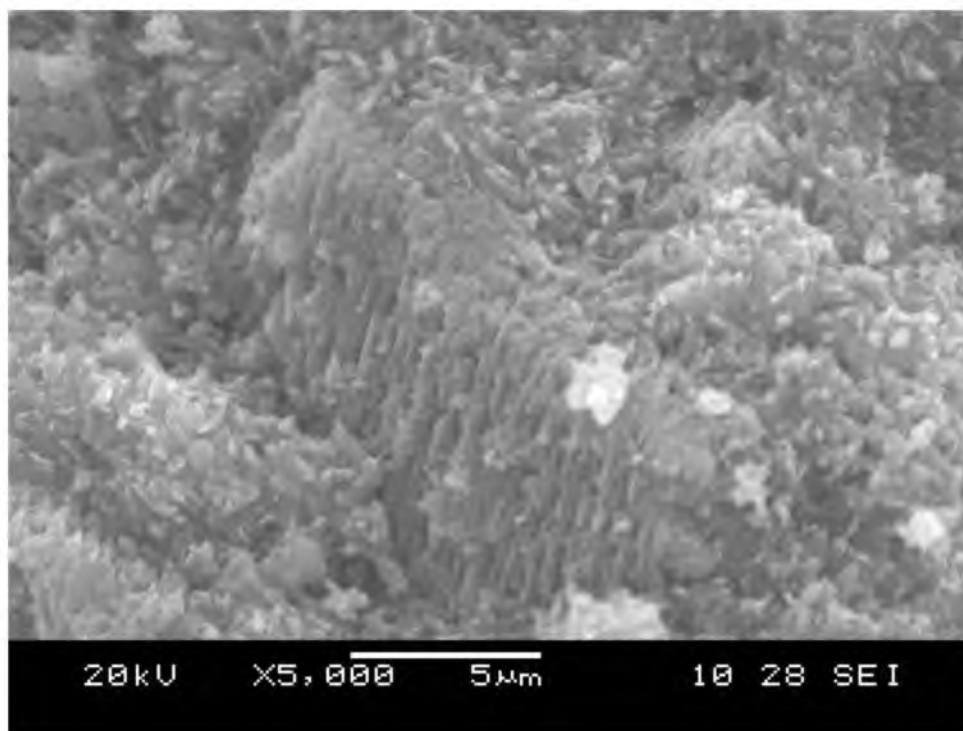


Рис. 5.11 Микрофотография хлормagneзиального камня из доломитового вяжущего, затворенного раствором бишофита, в возрасте 28 суток

Таким образом, порошок доломитового вяжущего состоит не из одной, а из двух составляющих, которые отвечают за процесс твердения. Основную роль играют особенности получаемого оксида магния, который, имея мелкие кристаллы с искаженной кристаллической решеткой, обеспечивает высокую скорость и полноту протекания химических процессов при твердении. Во-вторых, оказывает влияние присутствие микронаполнителя – кальцита, который прочно срастается с кристаллами новообразований при твердении, что дополнительно упрочняет материал.

5.1.3 Получение порошка вяжущего из серпентинизированного брусита с применением бишофита технического в качестве добавки-интенсификатора²

Серпентинизированный брусит в РФ имеется только в Кульдурском месторождении, которое сильно удалено от производств металлического

² Исследования выполнены при участии к.т.н. Орлова А.А.

магния и карналлита, однако Еврейская автономная область, где находится ЗАО «Кульдурский бруситовый рудник», граничит с Китаем. Поэтому наиболее доступной добавкой-интенсификатором с точки зрения цены и транспортной логистики является бишофит технический, пр-ва Beijing OUYITE Magnetolectricity Technology Co., Ltd (Китай, Пекин). Этот продукт по химическому составу близок к бишофиту российского производства и содержит 95-98 % шестиводного хлорида магния, до 5 % хлоридов натрия и калия, т.е. относится к высокоэффективным добавкам-интенсификаторам.

Для определения оптимального количества добавки-интенсификатора обжига бишофита технического и его влияния на основные характеристики получаемого порошка вяжущего, магнезиального теста и камня на его основе спланировали и реализовали двухфакторный эксперимент по обжигу серпентнизированного брусита Кульдурского месторождения 4 сорта. Варьируемыми факторами в эксперименте были выбраны: температура обжига (700 – 900 °С с шагом 100 °С) и количество добавки технического бишофита (2 – 6 % с шагом 2 %). Откликами приняты нормальная густота, сроки схватывания, содержание свободного оксида магния в порошке вяжущего, прочности магнезиального камня при сжатии в возрасте 1, 3, 7 и 28 сутки и при изгибе в марочном возрасте 28 суток.

Подготовку материала к обжигу, получение порошка вяжущего и анализ его свойств проводили аналогично эксперименту с обжигом доломита (п. 5.1.1).

Результаты эксперимента представлены в табл. 5.5, графический вид зависимостей приведен на рис. 5.12 – 5.13.

Табл. 5.5

Результаты эксперимента по влиянию температуры обжига и количества добавки-интенсификатора обжига бишофита технического на свойства порошков магнезимального вяжущего из серпентинизированного брусита, теста и магнезимального камня на их основе

Температура обжига (x)		Дозировка добавки бишофита технического (y)		Отклики, средние значения							
Код	Значение, °С	Код	Значение, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Содержание свободного оксида магния в порошке вяжущего*, %	Предел прочности, МПа			
					начало	конец		при сжатии в 1 сутки	при сжатии в 7 суток	при сжатии в 28 суток	при изгибе в 28 суток
-1	700	-1	2	54,0	0-40	1-10	74,8	52,1	55,2	75,4	12,1
0	800	-1	2	40,5	1-10	3-00	75,4	18,0	32,0	52,6	10,3
1	900	-1	2	41,0	3-30	7-00	75,1	6,9	11,4	55,3	10,0
-1	700	0	4	50,5	0-50	1-30	75,2	51,3	54,0	73,4	11,8
0	800	0	4	44,5	1-20	3-10	75,0	18,2	30,9	41,0	9,5
1	900	0	4	40,5	2-00	6-30	75,0	7,6	12,8	40,5	9,4
-1	700	1	6	48,0	1-20	2-00	75,0	42,0	60,3	74,1	12,0
0	800	1	6	42,5	1-40	2-30	74,9	10,4	28,2	37,8	10,3
1	900	1	6	43,0	3-30	7-30	75,6	5,3	10,6	28,9	5,6

* определяли с помощью термического анализа

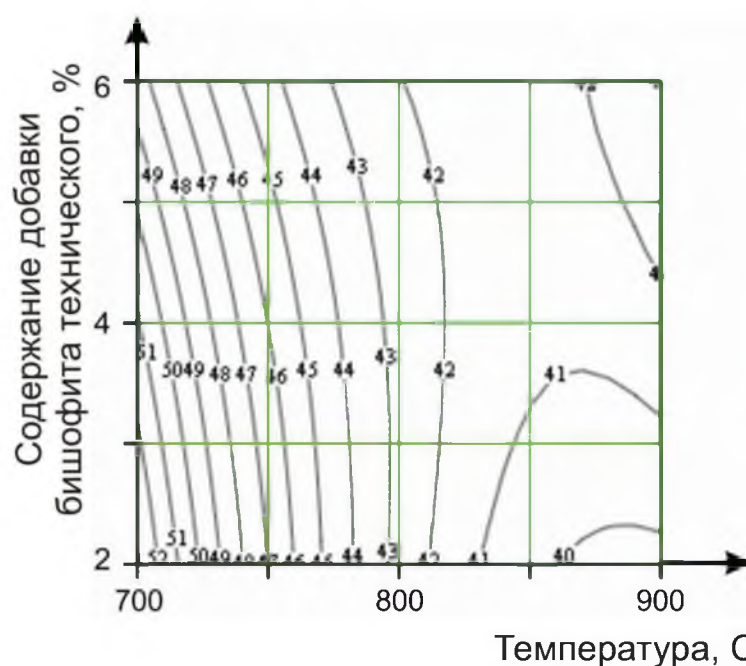


Рис. 5.12 Зависимость нормальной густоты теста вяжущих из серпентинизированного брусита, %, от температуры обжига и количества добавки-интенсификатора бишофита технического ($F_0 = 0,4 < F_{\text{табл}} = 5,3$)

$$НГ^* = 42,72 - 4,66 \cdot x - 0,33 \cdot y + 3,67 \cdot x^2 - 0,33 \cdot y^2 + 2,00 \cdot x \cdot y$$

* здесь и далее «х» и «у» указаны в кодовых значениях согласно плану-матрице эксперимента

Зависимости на рис. 5.12 указывают на уменьшение нормальной густоты теста вяжущих, преимущественно за счет увеличения температуры обжига. Похожие тенденции прослеживаются и при исследовании прочностных характеристик. По расположению изолиний на рис. 5.13 видно, что прочность понижается с увеличением температуры обжига и возрастанием дозировки добавки интенсификатора. Это связано с повышением степени закристаллизованности периклаза и снижением его активности. При обжиге серпентинизированных бруситов без использования добавок (п. 3.2.1) показано, что качественный порошок магнезимального вяжущего должен характеризоваться оптимальным размером кристаллов периклаза 30-50 нм по направлению вектора 1-1-1. В ходе проводимого двухфакторного эксперимента исследовали изменение размеров кристаллов периклаза в направлениях 1-1-1 и 2-2-0 по области когерентного рассеивания, результаты расчета представлены в табл. 5.6.

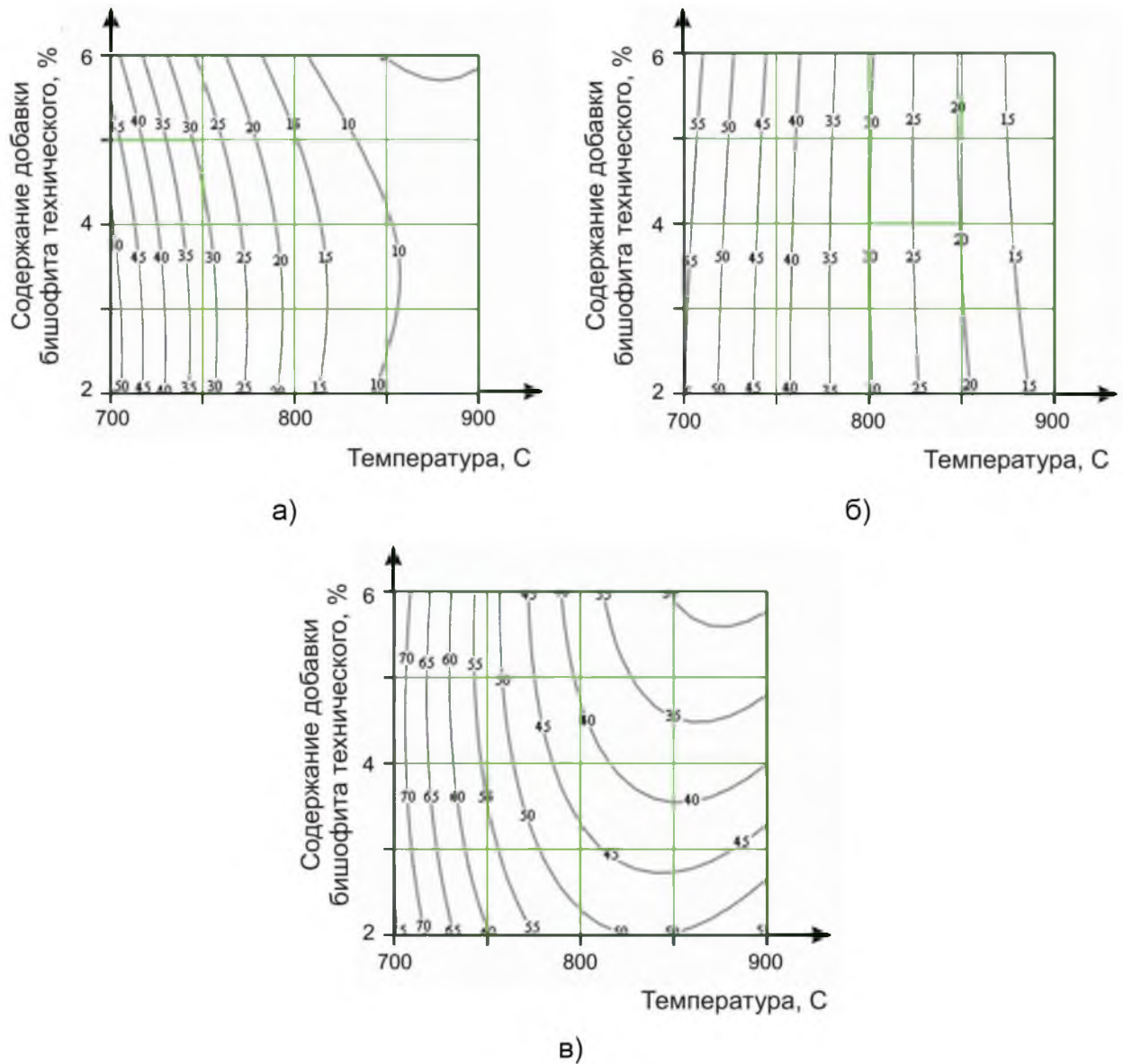


Рис. 5.13 Зависимости прочности при сжатии камня вяжущих из серпентинизированного брусита от температуры обжига и содержания добавки-интенсификатора бишофита технического

а) 1 сутки ($F_0 = 1,1 < F_{\text{табл}} = 3,7$) $R_{сж}^{1 \text{ сут}} = 17,70 - 20,93 \cdot x - 3,22 \cdot y + 12,00 \cdot x^2 - 3,25 \cdot y^2 + 2,12 \cdot x \cdot y$; б) 7 суток ($F_0 = 1,0 < F_{\text{табл}} = 3,7$) $R_{сж}^{7 \text{ сут}} = 30,12 - 22,45 \cdot x - 0,08 \cdot y + 3,68 \cdot x^2 + 0,38 \cdot y^2 - 1,48 \cdot x \cdot y$; в) 28 суток ($F_0 = 1,1 < F_{\text{табл}} = 3,7$) $R_{сж}^{28 \text{ сут}} = 42,21 - 16,37 \cdot x - 7,07 \cdot y + 14,13 \cdot x^2 + 2,38 \cdot y^2 - 6,28 \cdot x \cdot y$

Табл. 5.6

Средний размер кристаллов периклаза в порошке вяжущего из серпентинизированного брусита в зависимости от температуры обжига и количества добавки-интенсификатора бишофита технического

Температура обжига, °С	Содержание добавки бишофита технического, %	Размер кристаллов, нм по направлению вектора	
		2-2-0	1-1-1
700	2	42,31	26,05
800	2	51,42	31,59
900	2	67,31	41,05
700	4	46,54	28,32
800	4	52,65	43,25
900	4	72,08	44,68
700	6	48,98	30,05
800	6	53,33	32,50
900	6	77,34	47,98

Сопоставление размеров кристаллов периклаза по векторам 2-2-0 и 1-1-1 показывает, что их соотношение во всех случаях свидетельствует об образовании периклаза классической кубической сингонии. После обработки табличных данных были построены зависимости среднего размера кристаллов периклаза в направлении вектора обратной решетки 2-2-0 и 1-1-1 от температуры обжига бруситовой породы и количества добавки-интенсификатора технического бишофита (рис. 5.14).

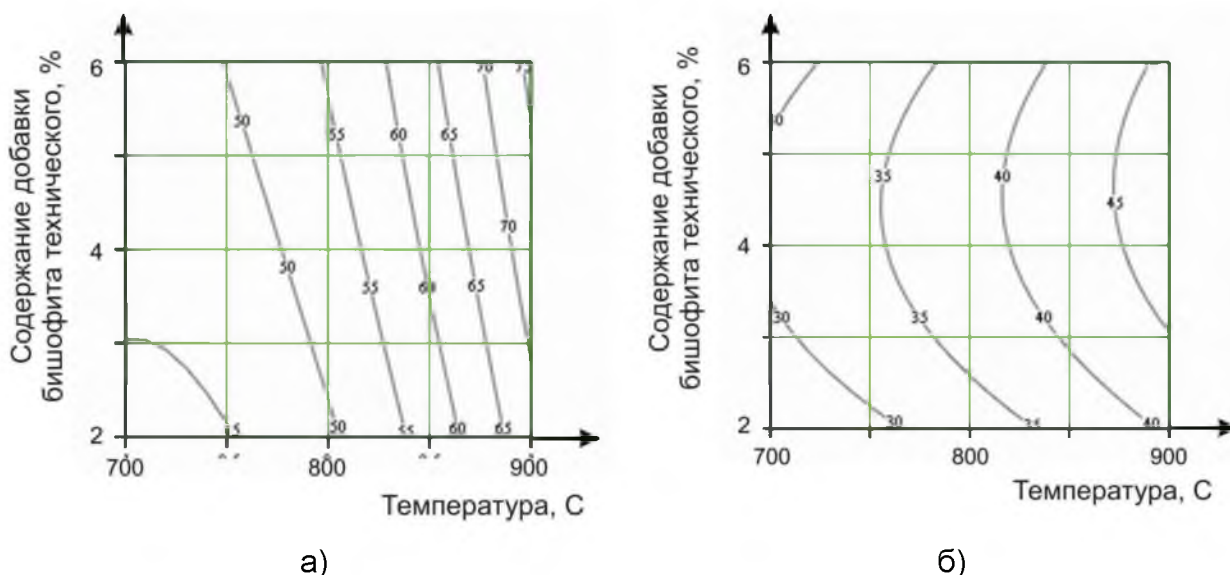


Рис. 5.14 Изменение размера кристаллов периклаза порошков вяжущих из серпентинизированного брусита в зависимости от температуры обжига и количества добавки технического бишофита, нм

а) в направлении вектора обратной решетки 2-2-0 ($F_0 = 4,0 < F_{\text{табл}} = 5,3$);

б) в направлении вектора обратной решетки 1-1-1 ($F_0 = 3,8 < F_{\text{табл}} = 5,3$)

Кристаллы периклаза оптимального размера формируются в диапазоне температур 800-900 °С и дозировке добавки 3-5 %, притом, что без добавок-интенсификаторов такие же структурные характеристики кристаллов можно получить при температуре 1000 °С или выше. Ускорения роста кристаллов объясняется ранним разложением основной примеси магнезиальной породы – серпентина в присутствии бишофита технического. Кроме того, при остывании шихты, интенсификатор формирует дополнительные центры кристаллизации, образование которых в комплексе с ранней дегидратацией приводит к получению кристаллов периклаза оптимального размера при температуре на 200 °С ниже, чем при обжиге шихты без добавок. Использование исследованной добавки обеспечивает значительное повышение энергоэффективности производства порошков магнезиальных вяжущих из серпентинизированных бруситов.

В эксперименте также оценивали влияние факторов на равномерность изменения объема магнезиального камня при твердении. Вяжущие, склонные к растрескиванию, формируются при низкой температуре обжига (700 °С) и малых количествах добавки-интенсификатора (2-4 %), причем растрескивание происходит по типу «недожога» – с образованием сплошной сети трещин. Остальные образцы в исследуемых границах изменяют свой объем равномерно.

Таким образом, обжиг бруситовой породы в присутствии 3-5 % бишофита технического, в температурном диапазоне 800-900 °С позволяет получить порошок вяжущего со средним размером кристаллов периклаза, равномерным изменением объема и стабильным набором прочности магнезиального камня при твердении, которая к 28 суткам имеет значения не менее 40 МПа.

В табл. 5.7 приведены основные свойства порошка вяжущего из серпентинизированного брусита, полученного при температуре 800 °С с добавкой 4 % бишофита технического, теста и магнезиального камня на его

основе. Продукт полностью соответствует требованиям технических условий.

Табл. 5.7

Основные свойства порошка магнезиального вяжущего из серпентинизированного брусита, полученного с добавкой бишофита технического, теста и магнезиального камня на его основе

Показатель	Норма по ТУ 5744-001-60779432-2009	Фактические значения
Остаток на сите 008, %	не более 15	7,2
Насыпная плотность в вибрированном состоянии, кг/м ³	1150 - 1300	1230
Сроки схватывания		
начало	не ранее 40 минут	50 минут
конец	не позднее 6 часов	2 часа 10 минут
Равномерность изменения объема	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют
Прочность при сжатии		
через 1 сутки твердения, МПа	не менее 10	18,9
через 28 суток твердения, МПа	не менее 40	45,8
Прочность при изгибе через 28 суток твердения, МПа	Не менее 7	10,1

5.2 Технология и экономическая эффективность производства порошков магнезиальных вяжущих с применением добавок-интенсификаторов

Производство порошков магнезиальных вяжущих в присутствии добавок-интенсификаторов включает следующие основные технологические этапы:

- дозировка магнезиального сырья и добавки-интенсификатора;
- совместное измельчение сырья и добавки;
- гранулирование шихты;
- обжиг гранулированной шихты;
- помол обожженных гранул;
- упаковка и складирование готового порошка вяжущего.

По сравнению с традиционной технологией при использовании добавок-интенсификаторов добавляются два технологических передела:

предварительное тонкое измельчение сырья с добавкой и грануляция шихты. Несомненно, это приведет к увеличению капитальных затрат, затрат на электроэнергию и обслуживание оборудования. Однако, при этом происходит значительная экономия топлива при обжиге, увеличивается выход продукции (снижается пылеунос), экономятся материалы футеровки печи и затраты на обслуживание аспирационной системы, а также снижаются затраты электроэнергии при помоле гранул после обжига.

На рис. 5.15 представлена принципиальная схема производства порошков магнезиальных вяжущих с добавками-интенсификаторами (на примере обжигового оборудования ОАО «Комбинат Магнезит»). Добавка-интенсификатор (ШКХ, бишофит технический или др. в порошкообразном состоянии) доставляется автомобильным или железнодорожным транспортом и хранится в силосах. Магнезиальное сырье в виде щебня фракции до 50 мм доставляется на склад автомобильным или железнодорожным транспортом. Со склада ленточным питателем подается в загрузочное отверстие барабанной шаровой мельницы ШМ 1471 для сухого помола непрерывного действия, туда же со склада поступает требуемое количество добавки, происходит совместный помол.



Рис. 5.15. Технологическая схема производства порошков магниальных вяжущих с добавками-интенсификаторами

Измельченный порошок поступает в барабанный гранулятор СМ 960, в который через форсунки впрыскивается вода, необходимая для окатывания гранул, происходит увлажнение и гранулирование смеси, при этом добавка растворяется. Окатанные гранулы подаются во вращающуюся печь 2,5х75 м и находятся в зоне обжига при подобранной температуре в течение 1 часа. Допустимая концентрация хлора для нормальной эксплуатации печной системы по ГОСТ 55099 [136] составляет 0,5-2,0 %, т.е. рабочая концентрация хлора в гранулах по предлагаемой технологии в несколько раз ниже, что обеспечит стабильную работу печи. После обжига материал выгружают из печи, далее остывшие гранулы питателем подают в шаровую мельницу ШМ 1471, где они измельчаются до удельной поверхности, соответствующей остатку на сите №008 не более 15 %.

Готовые порошки вяжущих загружают в силосы готовой продукции, от каждой партии вяжущих отбирается проба для лабораторного анализа на соответствие вяжущих требованиям технических условий. Далее вяжущие расходуют для производства строительных материалов или упаковывают в мешки или биг-бэги и отправляют на склад готовой продукции. При перевозке и хранении материал необходимо беречь от воды и влажной среды. При внедрении в производство разработан технологический регламент по производству магнезиального вяжущего из доломитов для ООО «Группа Магнезит» (приложение Г).

Перспективными добавками для магнезитов и доломитов европейской части РФ и Уральского ФО является ШКХ, для бруситов Еврейской АО бишофит технический (пр-ва Китай). Для этих случаев провели расчет экономической эффективности путем сравнения себестоимостей порошков вяжущих по технологиям с добавками-интенсификаторами (грануляцией) и без добавок (классический обжиг породы в куске). Основные данные и результаты расчетов приведены в табл. 5.8–5.14, сравнение себестоимостей порошков вяжущих, полученных по технологии с введением добавок-интенсификаторов и без добавок представлено на рис. 5.16.

Табл. 5.8

Исходные данные для расчета экономической эффективности

Вид продукции	Порошки вяжущих из магнезиальных горных пород
1 вариант технологии (с грануляцией)	обжиг пород с добавками в соответствии с разработанной технологической схемой (рис. 5.16)
2 вариант технологии (без грануляции)	обжиг пород в куске без добавок, без грануляции
Количество рабочих дней	365
Производство в сутки, т	115
Теплоноситель	Природный газ

Табл. 5.9

Стоимость энергоносителей и сырья

Наименование	Ед. изм.	Цена, руб. с НДС
Доломит Саткинского месторождения	т	240-00
Магнезит Саткинского месторождения	т	590-00
Магнезит Халиловского месторождения	т	290-00

Наименование	Ед. изм.	Цена, руб. с НДС
(серпентинизированный)		
Брусит Кульдурского месторождения (4 сорт)	т	230-00
Электроэнергия	кВт·ч	2-41
Природный газ	м ³	6-16
ШКХ	т	500-00
Бишофит технический (пр-ва Китай)	т	13000-00

Табл. 5.10

Потребление электроэнергии и природного газа

Электроэнергия	Мощность, кВт	Количество, шт	Итого, в сут.	
			кВт·ч	руб.
Вращающаяся печь	86	1	2064	
Шаровая мельница	80	1	3360	
Шаровая мельница	80	1	3360	
Гранулятор	15	1	315	
Трансп. и дозир. оборудование	800	1	19200	
Освещение	0,1	30	72	
ИТОГО, электроэнергия в сутки по 1 варианту технологии с грануляцией			28371	68374-11
ИТОГО, электроэнергия в сутки по 2 варианту технологии без грануляции			24696	59517-36
Природный газ (вращающаяся печь с холодильником)	м ³ /т	Количество, шт	В сутки, руб	
температура обжига 600 °С	86,1	1	60993-24	
температура обжига 700 °С	100,0	1	70840-00	
температура обжига 800 °С	116,7	1	82670-28	
температура обжига 1000 °С	142,7	1	101088-70	
температура обжига 1100 °С	158,3	1	112139-70	

Табл. 5.11

Затраты на сырье

Варианты шихт	Расход сырья на т готовой продукции, кг	Цена сырья, руб./т	Затраты на сырье, руб./т
Доломит Саткинского месторождения	1200	240-00	288-00
Доломит Саткинского месторождения с ШКХ	1200/24	240-00/ 500-00	300-00
Магнезит Саткинского месторождения	2000	590-00	1180-00
Магнезит Саткинского месторождения с ШКХ	2000/36	590-00/ 500-00	1198-00
Магнезит Халиловского месторождения	1900	290-00	551-00
Магнезит Халиловского месторождения с ШКХ	1900/34	290-00/ 500-00	568-00
Брусит Кульдурского месторождения	1350	230-00	310-50
Брусит Кульдурского месторождения с бишофитом техническим	1350/54	230-00/ 3000-00	472-50

Табл. 5.12

Отчисления на заработную плату

Варианты технологии		Отчисления на заработную плату в год, руб
1 вариант технологии с грануляцией	Заработная плата персонала, численностью 16 человек	3 288 000-00
	Отчисления во внебюджетные фонды (34%)	1 117 920-00
	Итого	4 405 920-00
2 вариант технологии без грануляции	Заработная плата персонала, численностью 14 человек	2 688 000-00
	Отчисления во внебюджетные фонды (34%)	913 920-00
	Итого	3 601 920-00

Табл. 5.13

Основные фонды

1 вариант технологии с грануляцией	Стоимость ОПФ	27 950 000-00 руб.
	Амортизационные отчисления, в год	2 795 000-00 руб.
2 вариант технологии без грануляции	Стоимость ОПФ	30 295 000-00 руб.
	Амортизационные отчисления, в год	3 029 500-00 руб.

Табл. 5.14

Расчет затрат на производство продукции

Порода	доломит Саткинского месторождения		магнезит Саткинского месторождения		магнезит Халиловского месторождения		брусит Кульдурского месторождения	
	ШКХ	нет	ШКХ	нет	ШКХ	нет	бишофит техн.	нет
Добавка								
Сырье, руб/т	300-00	288-00	1198-00	1180-00	568-00	551-00	472-50	310-50
Электро- энергия, руб/т	594-56	517-54	594-56	517-54	594-56	517-54	594-56	517-54
Температура обжига, °С	600	800	600	800	800	1100	800	1100
Природный газ, руб/т	530-38	718-87	530-38	718-87	718-87	975-13	718-87	975-13
Оплата труда, руб/т	104-97	85-81	104-97	85-81	104-97	85-81	104-97	85-81
Отчисления на амортизацию ОПФ, руб/т	72-17	66-59	72-17	66-59	72-17	66-59	72-17	66-59
Ремонт футеровки печи, руб/т	13-60	15-62	13-57	17-65	17-65	23-82	17-65	35-74
Итого, себестоимость, руб/т	1615-68	1692-43	2513-65	2586-46	2076-22	2219-89	1980-72	1991-30

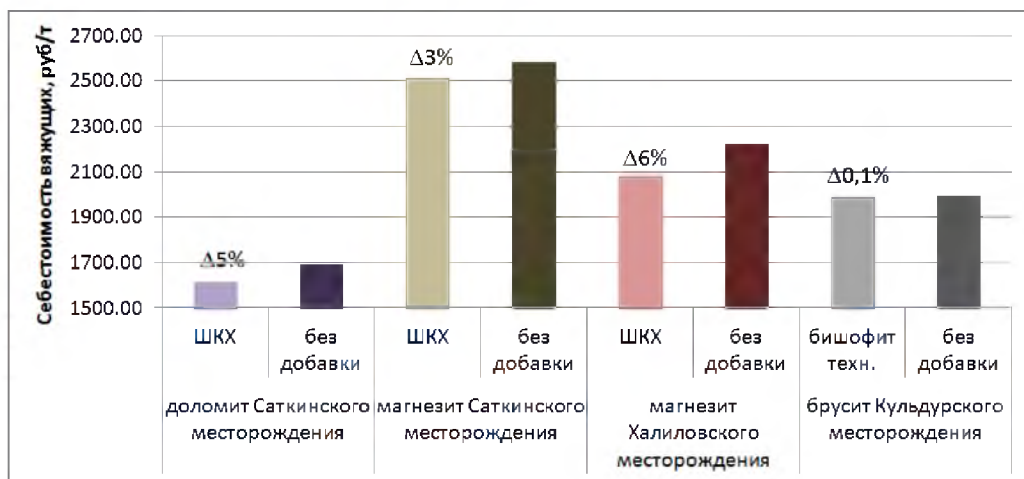


Рис 5.16. Сравнение себестоимостей порошков вяжущих, полученных по технологии с введением добавок-интенсификаторов и без добавок

Таким образом, предложенная технология производства порошков вяжущих из магнезиальных пород с добавками-интенсификаторами является экономически эффективной, особенно при использовании в качестве добавок отходов и побочных продуктов производства. Это обусловлено низкой стоимостью таких добавок, экономией теплоносителя благодаря снижению температуры обжига и возможностью использования практически любого обжигового оборудования даже для доломитового вяжущего благодаря широкому интервалу варьирования температур.

5.3 Оценка экологической безопасности производства порошков вяжущих из магнезиальных горных пород с добавками-интенсификаторами

Использование побочных продуктов с целью интенсификации обжига сырья и повышения энергоэффективности производства рекомендуется в ГОСТ Р 55099 [136], однако необходимо оценить опасность разработанной технологии с экологической точки зрения.

5.3.1 Выделение вредных веществ при обжиге

Разработанная технология помимо основного сырья содержит добавки-интенсификаторы, которые при обжиге могут разлагаться или вступать в химическое взаимодействие с обжигаемой породой. В процессе обжига до достижения температуры получения порошка вяжущего при разложении

добавок могут образовываться следующие опасные вещества: газы NO_x при использовании нитратов, а также аммиак и серная кислота при применении хлорида аммония. На рис. 5.17 приведен график выделения NO_2 при обжиге шихты, содержащей кристаллический магнезит Саткинского месторождения с добавкой нитрата калия, который получен при термическом анализе шихты на дериватографе с использованием приставки – квадрупольного масс-спектрометра для анализа выделившихся газов.

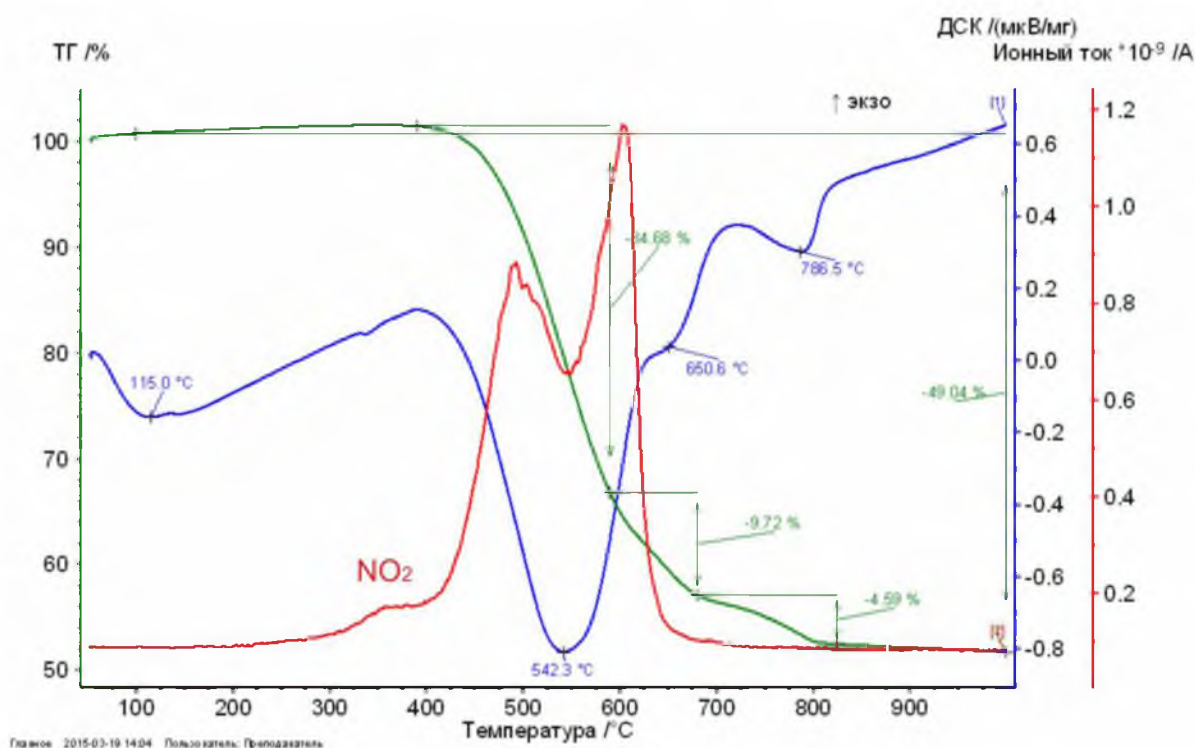


Рис. 5.17 Спектрограмма шихты, содержащей кристаллический магнезит Саткинского месторождения с добавкой нитрата калия

Как видно из полученного графика, NO_2 действительно выделяется при обжиге, хотя и в небольшом количестве. В любом случае для обеспечения экологической безопасности необходимо либо не использовать эти добавки, либо устанавливать дополнительное оборудование, улавливающее и нейтрализующее опасные газы [171].

Безопасными в группе высокоэффективных добавок-интенсификаторов являются хлориды и фториды, т.к. температура их разложения выше, чем температура получения порошков вяжущих. Для подтверждения этого утверждения провели термический анализ с определением состава газов,

выделяющихся при обжиге из шихт, состоящих из доломита Саткинского месторождения с добавками ШКХ и фторида лития, а также брусита Кульдурского месторождения с добавкой бишофита технического (рис. 5.18-5.20).

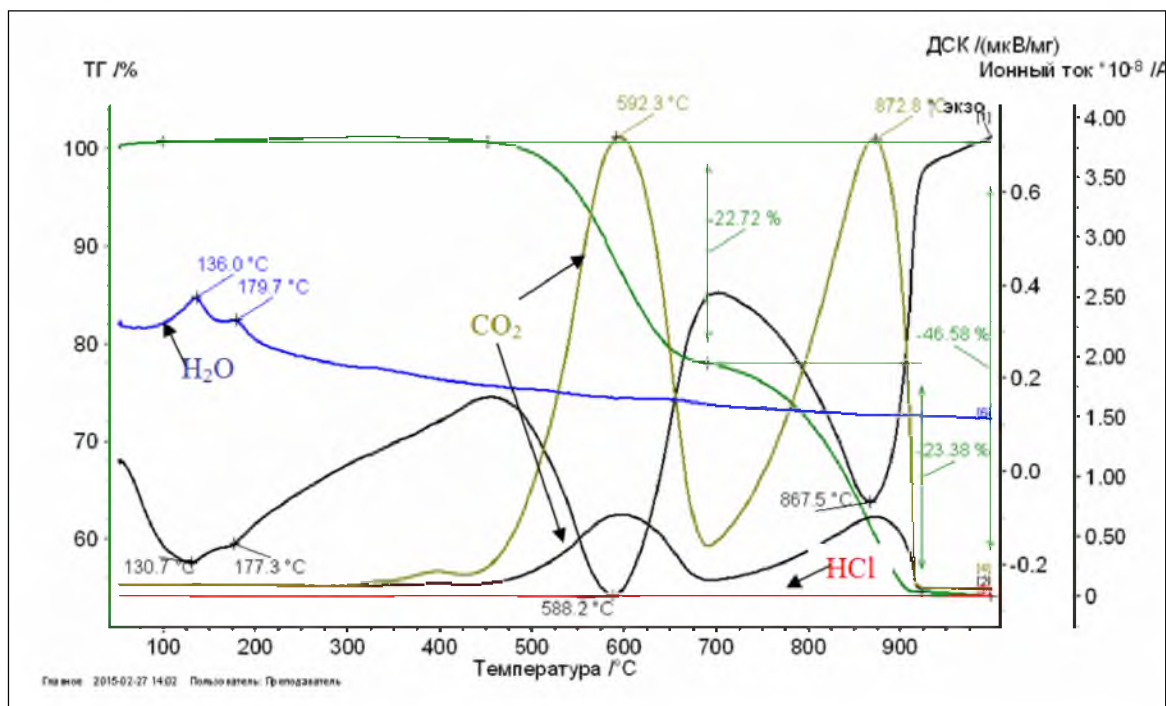


Рис. 5.18 Спектрограмма шихты, содержащей доломит Саткинского месторождения с добавкой шлама карналлитовых хлораторов

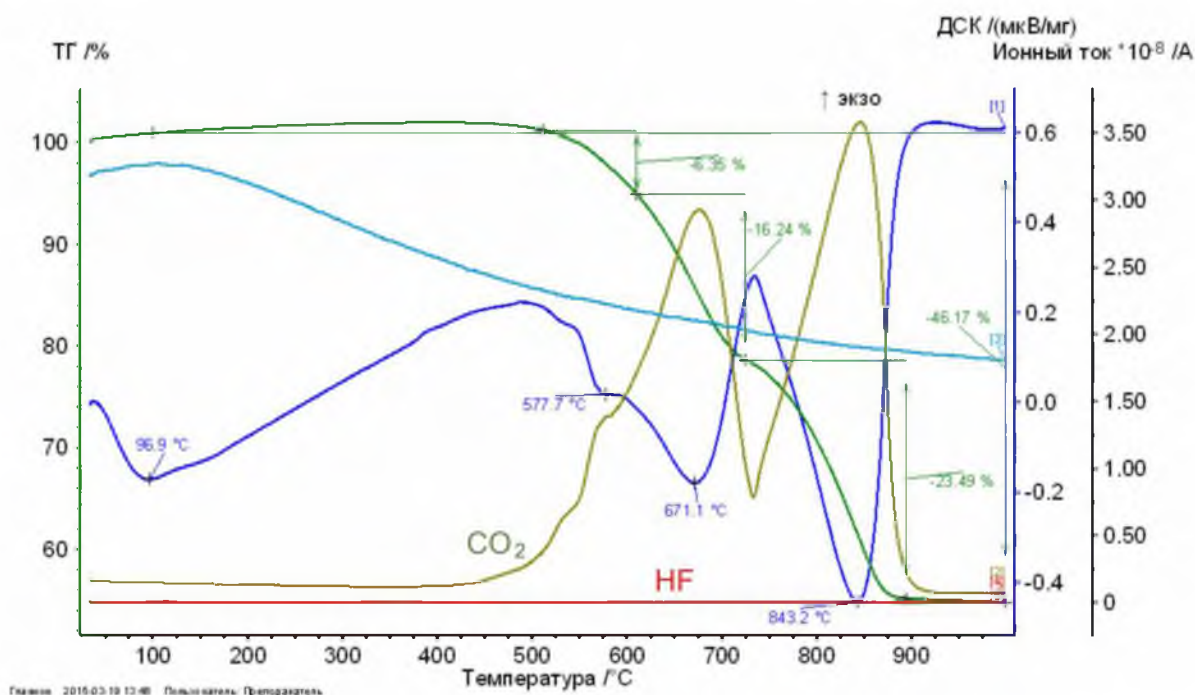


Рис. 5.19 Спектрограмма шихты, содержащей доломит Саткинского месторождения с добавкой фторида лития

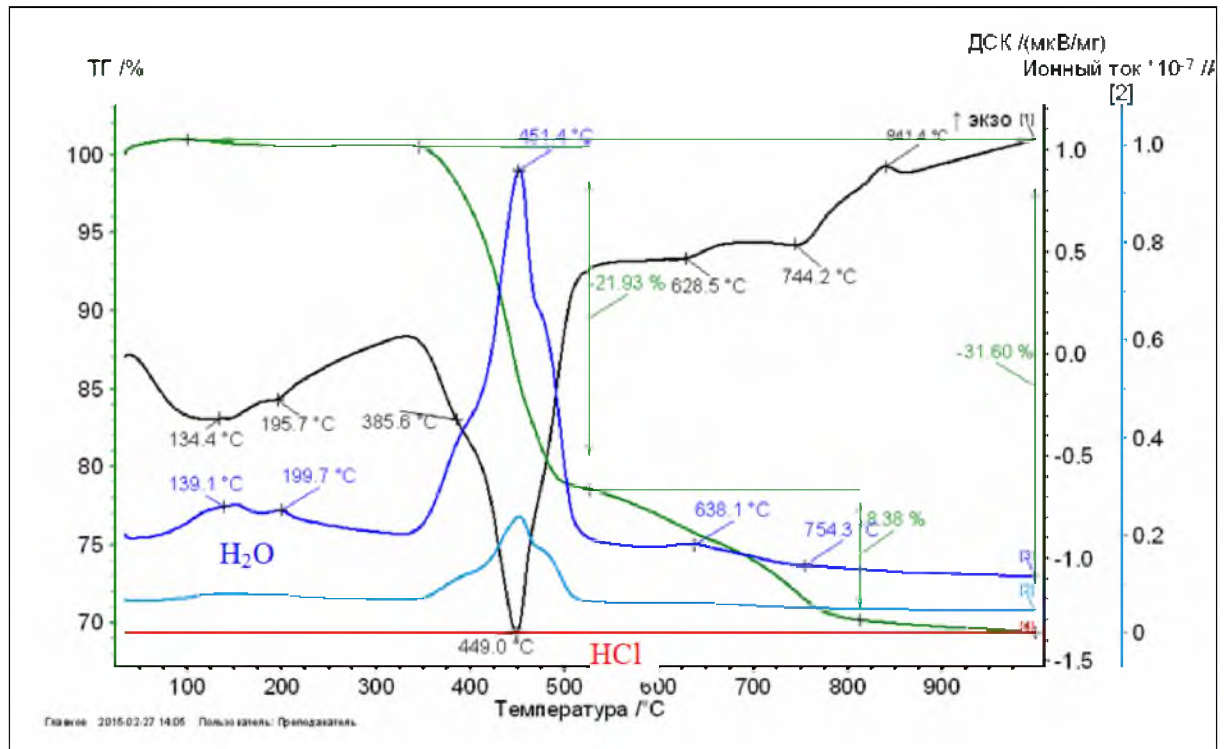


Рис. 5.20 Спектрограмма шихты, содержащей брусит Кульдурского месторождения с добавкой бишофита технического

По графикам видно, что при обжиге шихт с добавками хлоридов и фторидов, газы-продукты разложения добавок-интенсификаторов не выделяются, т.е. добавки полностью остаются в получающихся вяжущих. В случае с хлоридами это может играть положительную роль: при твердении вяжущего такие соли могут участвовать в процессах твердения, увеличивая плотность затворителя и повышая прочность материалов.

5.3.2 Уменьшение эмиссии углекислого газа в атмосферу

В ряду глобальных экологических проблем сегодня остро стоит проблема изменения климата, на который влияют промышленные выбросы углекислого газа. На долю России приходится 5% парниковых газов. РФ ратифицировала Киотский протокол к Рамочной конвенции ООН об изменении климата в 2004 году, взяв на себя обязательства по снижению выбросов углекислого газа [167, 239]. В этом свете предлагаемая технология является современной и перспективной, в результате ее внедрения

достигается высокий эффект снижения эмиссии углекислого газа в атмосферу – не менее 25 % (табл. 5.15).

Табл. 5.15

Снижение эмиссии углекислого газа в атмосферу при использовании технологии обжига магнезиальных пород с добавками-интенсификаторами

Технология	Порошок вяжущего из доломитов и кристаллических магнезитов с добавкой-интенсификатором	Порошок вяжущего из серпентинизированных магнезитов и бруситов с добавкой-интенсификатором
Понижение максимальной температуры обжига	на 200 °С	на 300 °С
Экономия природного газа на обжиг тонны порошка вяжущего	30,6 м ³ /т (26,2 %)	41,6 м ³ /т (26,3 %)
Снижение выбросов углекислого газа в атмосферу, на тонну порошка вяжущего	на 27,5 м ³ /т (26,2 %)	на 37,4 м ³ /т (26,3 %)

Также значительный экологический эффект достигается за счет утилизации многотоннажных отходов металлургического и огнеупорного производства, что позволит снизить антропогенную нагрузку в местах их размещения и будет способствовать освобождению занятых под отвалы земель и введению их в хозяйственный оборот.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Энергосберегающая технология качественных порошков магнезиальных вяжущих из пород разного генезиса и состава заключается в предварительной подготовке сырья (помоле, смешивании с раствором добавок-интенсификаторов и грануляции), низкотемпературном обжиге гранул и помоле обожженного продукта.

2. Качественный порошок доломитового вяжущего, не содержащий свободного оксида кальция, можно получить с добавкой-интенсификатором шламом карналлитовых хлораторов в количестве 1,8 % в температурном диапазоне 625±50 °С. При этом порошок вяжущего состоит из двух составляющих, которые отвечают за процесс твердения. Оксид магния, благодаря структуре кристаллов с искаженной кристаллической решеткой,

обеспечивает высокую скорость и полноту протекания химических процессов при твердении, а кальцит как микронаполнитель дополнительно упрочняет материал.

3. При обжиге серпентинизированного брусита с использованием добавки-интенсификатора бишофита технического установлено, что оптимальный размер кристаллов периклаза можно получить в диапазоне температур 800-900 °С и дозировке добавки 3-5 %. Эффект ускорения роста кристаллов объясняется более ранней дегидратацией основной примеси – серпентина, а также наличием центров кристаллизации при охлаждении обжигаемого материала.

4. Технология производства порошков вяжущих из магнезиальных пород с добавками-интенсификаторами является экономически выгодной и энергоэффективной, особенно при использовании в качестве добавок отходов и побочных продуктов производства. Это обусловлено низкой стоимостью таких добавок, экономией теплоносителя (не менее 25 %) и возможностью использования практически любого обжигового оборудования даже для порошка доломитового вяжущего благодаря широкому интервалу варьирования температур.

5. При использовании рекомендуемых хлоридов и фторидов, газы-продукты разложения добавок-интенсификаторов не выделяются, т.е. добавки полностью остаются в получающихся вяжущих, что обеспечивает экологическую безопасность производства. В случае с хлоридами это может играть положительную роль: при твердении вяжущего такие соли могут участвовать в процессах твердения, увеличивая плотность затворителя и повышая прочность материалов.

6. В результате внедрения предлагаемой технологии достигается высокий эффект снижения эмиссии углекислого газа в атмосферу (не менее 26 %), кроме того утилизация многотоннажных отходов металлургического и огнеупорного производства позволит снизить техногенную нагрузку в местах их размещения.

6 ТВЕРДЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ И ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЕ

6.1 Особенности гидратации магнезиальных вяжущих из пород разного генезиса с различными затворителями

Традиционно для затворения порошков магнезиальных вяжущих используют водные растворы хлорида и сульфата магния различной концентрации, а также отходы различных производств, содержащие эти соли.

6.1.1 Процессы гидратации хлормagneзиальных композиций на основе вяжущих из пород разного генезиса

Наиболее распространенным затворителем для магнезиальных вяжущих является водный раствор хлорида магния, который обеспечивает магнезиальному камню наибольшую прочность. На практике пользуются растворами бишофита от 1,18 до 1,26 г/см³. Не считая ранних исследований твердения хлормagneзиальных композиций, представленных в работах Сореля, В. Ф. Журавлева, В. С. Кабанова и др., в настоящее время сложилась основная концепция, описывающая процессы, протекающие в системе $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Считается, что в структуре магнезиального камня формируются три основных фазы. Первой является гидроксид магния (Mg(OH)_2), который образуется раньше всех и в небольшом количестве стабильно присутствует даже в магнезиальном камне, полученном затворением высококонцентрированными растворами солей. Он не обеспечивает прочности и является компонентом, снижающим водостойкость камня вяжущего и увеличивающим его усадку и склонность к трещинообразованию. Второй и основной фазой, отвечающей за прочность, является пентаоксигидрохлорид магния ($5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$), считается, что именно этот оксигидрохлорид является устойчивой фазой. Третьим компонентом является тригидрооксихлорид магния ($3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) –

метастабильная составляющая камня, количество которой растёт с увеличением концентрации затворителя [55, 82, 110, 169, 187, 293].

Изменение плотности раствора бишофита и содержания активного оксида магния в вяжущем приводят к изменению соотношения в системе $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и существенно влияют на минералогический состав формирующегося хлормagneзиального камня. Исследованиями в этой области показано, что при плотности затворителя менее $1,20 \text{ г/см}^3$ фазовый состав магнезиального камня представлен гидроксидом и пентаоксигидрохлоридом магния, при $1,20\text{-}1,24 \text{ г/см}^3$ пента- и триоксигидрохлоридом магния, а выше $1,24 \text{ г/см}^3$ состоит из триоксигидрохлорида магния и избыточного хлорида магния, выделяющегося в виде высолов [55, 82, 110, 169, 187, 293]. Для вяжущих с невысоким содержанием оксида магния, в частности для доломитовых, а также для отличающихся по активности (размеру кристаллов периклаза) эти положения нуждаются в уточнении для направленного формирования структуры камня вяжущего уже на стадии проектирования состава смеси.

С этой целью провели сравнительное исследование твердения хлормagneзиальных композиций при различной плотности затворителя (в диапазоне от $1,16$ до $1,30 \text{ г/см}^3$) из различных вяжущих. Порошки вяжущих получали по разработанной энергоэффективной технологии, свойства приведены в табл. 6.1.

Табл. 6.1

Магнезиальные вяжущие, использованные для исследования процессов гидратации, свойства порошков вяжущих, теста и магнезиального камня на их основе

Характеристики	Вяжущее из серпентинизированного брусита	Вяжущее из доломитизированного магнезита	Вяжущее из доломита
сырье	серпентинизированный брусит Кульдурского месторождения	доломитизированный магнезит Саткинского месторождения	доломит Саткинского месторождения
добавка-интенсификатор, вводящаяся при обжиге	бишофит технический, 4 %	ШКХ, 1,8 %	ШКХ, 1,5 %
содержание активного оксида магния в порошке вяжущего, %	70	78	24
средний размер кристаллов периклаза в порошке вяжущего, нм	45,8	38,0	10,3
тонкость помола порошка вяжущего, остаток на сите 008, %	4	3	4
сроки схватывания теста*, ч-мин			
начало	1-40	0-45	1-10
конец	2-30	1-40	2-30
предел прочности при сжатии магнезиального камня*, МПа			
в 1 сутки	32,4	33,8	21,8
в 28 суток	56,8	52,7	59,0

* при затворении водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³

Как видно из результатов табл. 6.1, вяжущее из доломитизированного магнезита отличается большей активностью по срокам схватывания, бруситовое и доломитовое вяжущие имеют примерно равную активность. По размеру кристаллов периклаза можно сравнивать только порошки вяжущих из брусита и магнезита, по этому показателю продукт из магнезита также более активен, что, вероятнее всего выразится в ускорении процесса его твердения.

Изменение основных физико-механических характеристик хлормagneзиальных композиций в зависимости от плотности затворителя приведено в табл. 6.2. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии плотности затворителя на физико-механические свойства: с повышением плотности затворителя закономерным для всех видов вяжущих является увеличение прочности как при сжатии (до 2 раз), так и при изгибе (до 1,5 раз), при этом магнезиальный камень уплотняется. Однако, при максимальных плотностях на вяжущих из брусита и доломита отмечается высолообразование, что свидетельствует об избытке хлорида магния относительно оксида магния. Увеличение содержания бишофита также приводит к повышению гигроскопичности магнезиального камня, что подтверждает наличие избытка солей при высоких плотностях, причем гигроскопичность находится в обратнопропорциональной зависимости от исходного содержания активного оксида магния в вяжущем. Необходимо отметить, что несмотря на невысокое содержание оксида магния в вяжущем из доломита (табл. 6.1), магнезиальный камень имеет достаточно высокие показатели прочности при сжатии: в среднем на 20% ниже, чем у высокомагнезиальных вяжущих, а прочность при изгибе даже выше. Этот эффект объясняется «микроармированием» магнезиального камня кальцитовой составляющей вяжущего из доломитов.

Табл. 6.2

Физико-механические характеристики хлормagneзиального камня в зависимости от вида вяжущего и плотности водного раствора бишофита

Плотность затворителя, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа				Прочность при изгибе (в 28 суток), МПа	Плотность магнезиального камня (в 28 суток), г/см ³	Гигроскопич- ность, %	Примечание
	1 сутки	3 сутки	7 суток	28 суток				
Вяжущее из серпентинизированного брусита								
1,16	22,1	27,1	30,2	43,0	12,1	1,96	9,3	
1,18	23,0	28,0	35,1	48,8	12,6	2,05	10,0	
1,20	25,7	31,1	36,9	55,2	12,8	2,10	10,8	
1,22	27,2	33,6	37,6	57,4	13,5	2,18	11,2	
1,24	29,9	36,9	40,0	60,7	14,2	2,24	11,6	
1,26	30,6	40,9	46,5	63,1	16,0	2,32	11,9	
1,28	33,4	45,6	49,8	67,7	18,2	2,40	13,2	высолы
1,30	33,8	46,8	51,0	70,3	18,9	2,41	14,9	высолы
Вяжущее из доломитизированного магнезита								
1,16	23,0	23,5	27,6	33,0	13,0	1,96	9,7	
1,18	23,7	23,8	29,2	35,5	13,9	1,97	10,4	
1,20	29,9	32,6	36,6	40,5	14,0	2,05	11,0	
1,22	34,7	41,3	42,3	44,4	14,8	2,07	11,4	
1,24	36,3	46,1	48,4	53,3	15,8	2,10	11,8	
1,26	41,7	48,7	51,4	62,9	17,2	2,13	12,1	
1,28	46,5	51,0	53,9	67,9	18,0	2,15	13,8	
1,30	52,0	54,7	58,6	71,2	18,1	2,29	14,3	
Вяжущее из доломита								
1,16	12,0	15,4	29,0	33,5	14,8	2,08	10,3	
1,18	12,9	17,0	32,1	36,9	15,0	2,14	11,0	
1,20	13,0	18,3	33,2	40,8	15,6	2,16	12,3	
1,22	13,2	20,1	33,8	43,9	16,5	2,16	12,8	высолы
1,24	14,8	21,6	34,5	45,3	18,3	2,17	13,5	высолы
1,26	14,7	22,9	35,1	48,0	20,0	2,18	14,2	высолы
1,28	16,5	23,1	36,5	52,9	21,1	2,22	15,6	высолы
1,30	17,1	23,7	36,3	55,0	23,5	2,24	17,0	высолы

Микрокалориметрический анализ процесса гидратации проводили на 8-ми канальном приборе изотермический микрокалориметр Tam Air с постоянной температурой внутри измерительного канала, составлявшей 22 °С.

Весь процесс гидратации хлормagneзиальных композиций из любого сырья можно разбить на 5 периодов, приведенных на рис. 6.1.

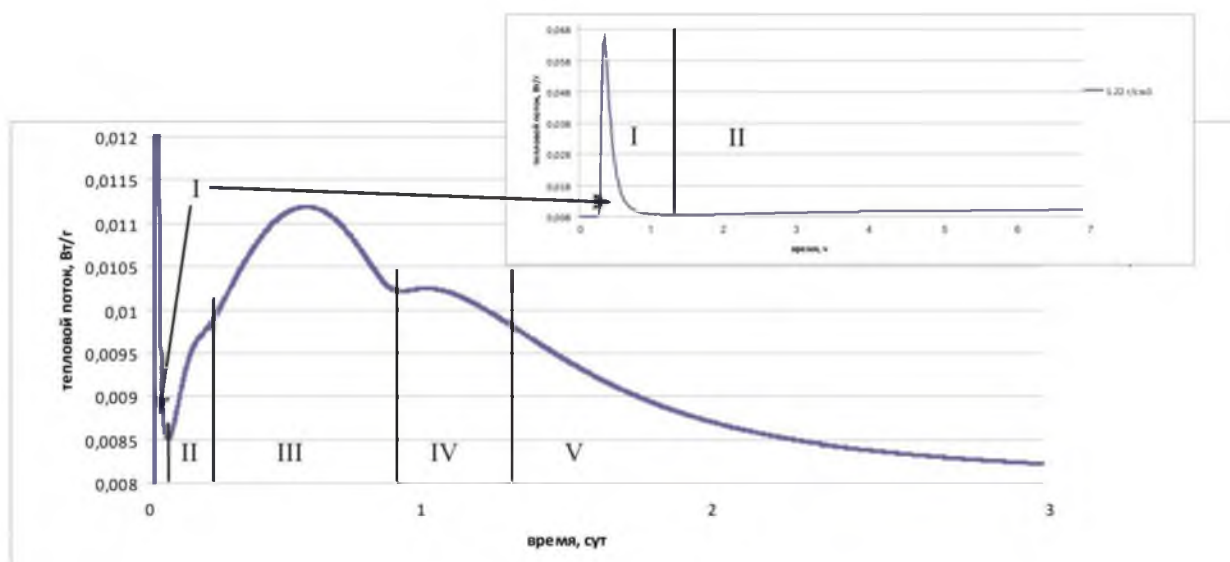


Рис. 6.1 Кривая тепловыделения при твердении хлормagneзиальных композиций
I, II, III, IV, V – периоды твердения

I период – начальный, обусловлен процессами смачивания и адсорбции жидкой фазы на частицах вяжущего, этот период достаточно короткий. Практически сразу после него без индукционного периода начинается рост тепловыделения, обусловленный гидратацией частиц вяжущего с образованием гидроксида магния – II период. Начало этого периода совпадает с началом структурообразования в вяжущем, что выражается временем начала схватывания. В III периоде тепловыделение начинает обеспечивать химический процесс образования пентаоксигидрохлорида магния, который формируется при избытке оксида магния по отношению к хлориду магния. В IV периоде большая часть оксида магния прореагировала и в изменившихся условиях при избытке хлорида магния начинает формироваться триоксигидрохлорид магния. Последний V период характеризуется монотонным затуханием тепловыделения. Все периоды,

связанные с гидратацией вяжущего (со II по V) накладываются друг на друга, т.е. в некоторых промежутках времени реакции протекают одновременно (рис. 6.2): на участке второго и третьего (до максимума) периодов одновременно образуются гидроксид и пентаоксигидрохлорид магния, а на участке от максимума третьего периода и весь четвертый одновременно формируются пента- и триоксигидрохлориды магния.

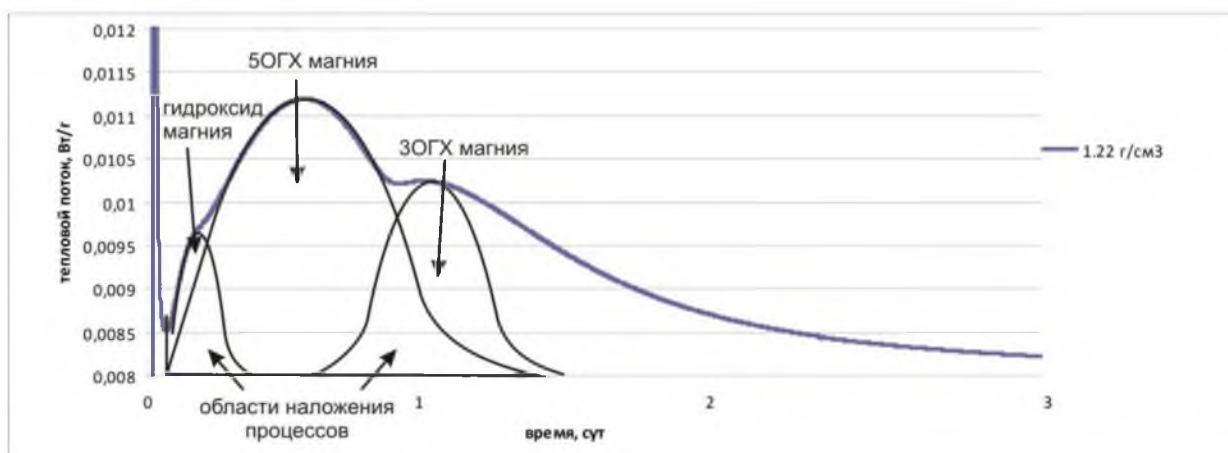


Рис. 6.2 Разложение кривой тепловыделения при твердении хлормagneзиальной композиции на отдельные области формирования минералов магнезиального камня

При этом на отдельных графиках некоторые периоды могут не выделяться, но это необязательно означает, что отсутствует какая-либо гидратная фаза, также это может быть связано с очень быстрым процессом твердения и почти полным наложением областей тепловыделения друг на друга.

На рис. 6.3, 6.6 и 6.9 представлены полученные зависимости теплового потока для различных вяжущих и плотностей затворителя от времени твердения, при этом для удобства чтения графиков линии искусственно разнесены по высоте с разницей 0,002 Вт/°С. Кроме того, процесс представлен до семисуточного возраста, после которого линии принимают практически горизонтальное положение, параллельное оси времени.

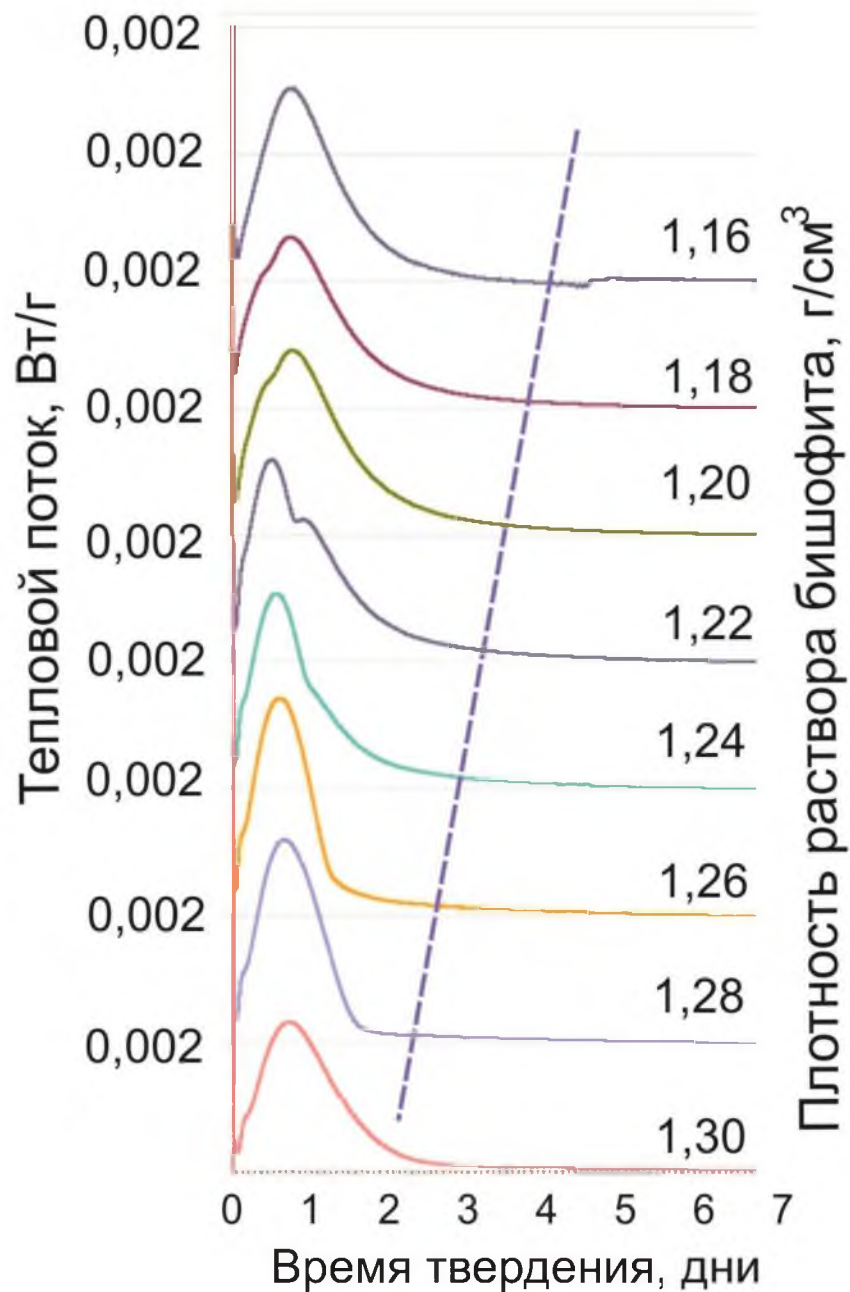
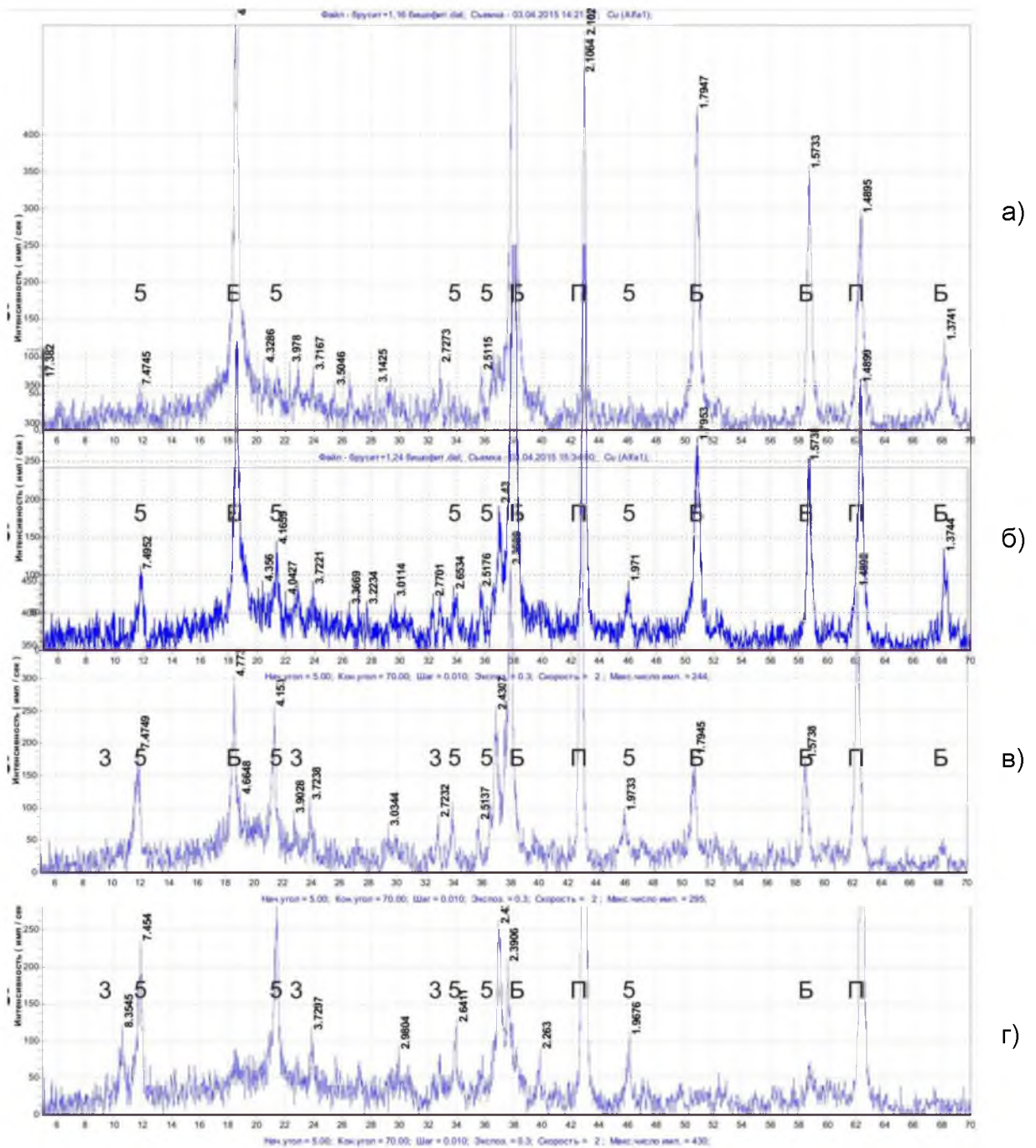


Рис. 6.3 Кривые тепловыделения при твердении вяжущего из серпентинизированного брусита при различной плотности водного раствора бишофита

Рассмотрение зависимостей тепловыделения от плотности затворителя в магниальном камне на основе вяжущего из серпентинизированных бруситов (рис. 6.3) показывает, что при малых плотностях на кривых отсутствует четвертый период, связанный с образованием триоксигидрохлорида магния, это объясняется нехваткой хлорида магния в конце процесса гидратации. Т.е. при плотностях затворителя до 1,2 г/см³ включительно триоксигидрохлорид не формируется или формируется в

незначительном количестве, что подтверждается результатами рентгенофазового (рис. 6.4) анализа.



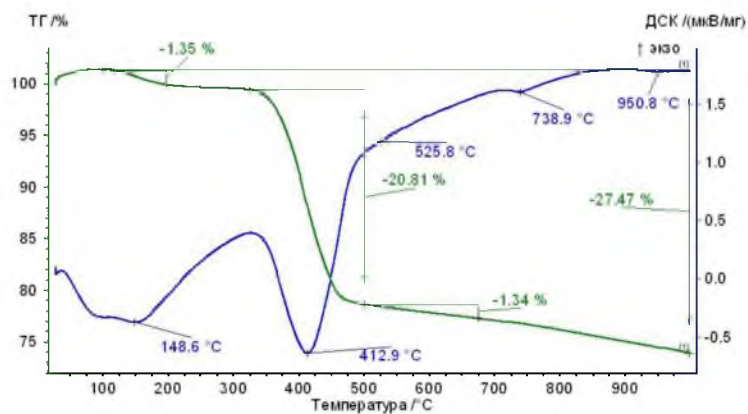
20

Рис. 6.4 Рентгенограммы хлормagneзиального камня на основе бруситового вяжущего при различной плотности водного раствора бишофита

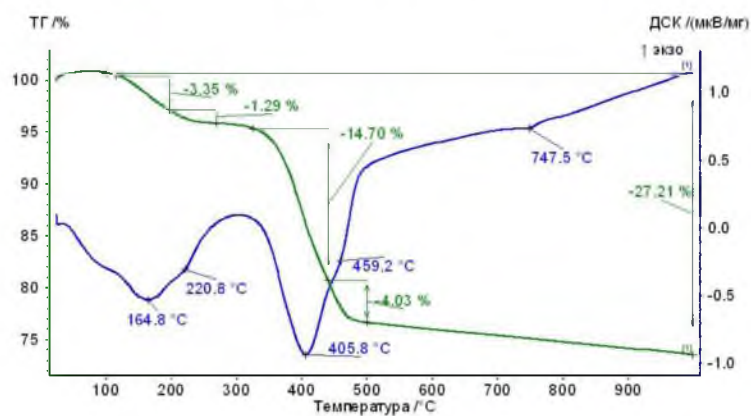
а) 1,16 г/см³; б) 1,20 г/см³; в) 1,24 г/см³; г) 1,28 г/см³

З – тригидрооксихлорид магния; 5 – пентагидрооксихлорид магния;

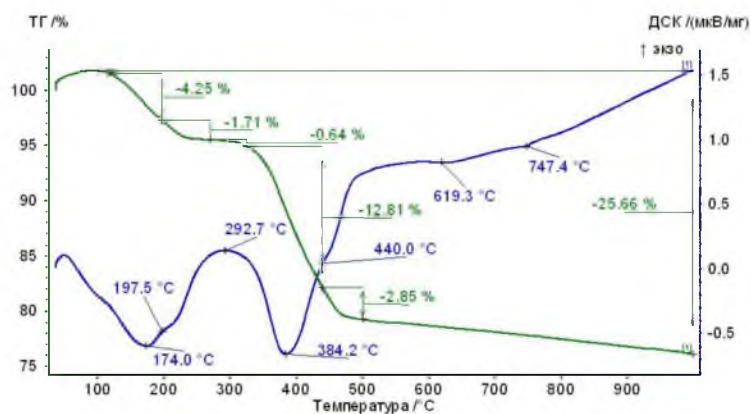
Б – гидроксид магния; П – оксид магния



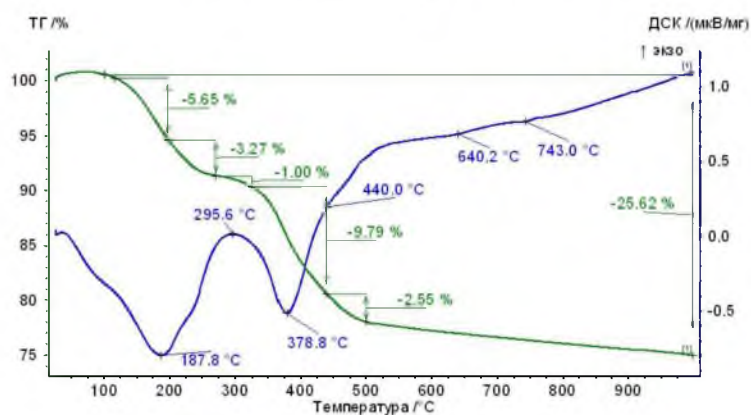
а)



б)



в)



г)

Рис. 6.5 Дериватограммы хлормagneзиальных композиций на основе бруситового вяжущего

а) 1,16 г/см³; б) 1,20 г/см³; в) 1,24 г/см³; г) 1,28 г/см³

Результаты дериватографического анализа (рис. 6.5), также подтверждают что с повышением плотности происходит уменьшение потерь массы вследствие разложения гидрооксида магния (при температуре около 415 °С) и увеличение потерь при разложении пентагидрооксихлорида магния (первый пик около 170 °С). Тригидрооксихлорид магния (первый пик около 220 °С) начинает формироваться при плотности затворителя не менее 1,2 г/см³.

Таким образом, второй период, в который происходит образование гидроксида магния, присутствует на всех термокинетических кривых (рис. 6.3), но высота этого пика неуклонно уменьшается с увеличением плотности бишофита, как на кривых тепловыделения (рис. 6.3), так и на рентгенограммах (рис. 6.4) и дериватограммах (рис. 6.5). Т.е. гидроксид магния присутствует во всех рассматриваемых композициях, но при высокой плотности затворителя его содержание мало. Кроме того, прослеживается общая тенденция сокращения периода тепловыделения с повышением плотности бишофита, что связано с интенсификацией процессов гидратации вяжущего.

Сравнение процессов твердения вяжущих из серпентинизированного брусита (рис. 6.3) и доломитизированного магнезита (рис. 6.6) показывает, что второе вяжущее твердеет значительно интенсивнее, процесс тепловыделения заканчивается почти в 2 раза быстрее. Это связано с более высокой активностью вяжущего из магнезита, т.к. размер кристаллов периклаза в этом вяжущем значительно меньше (табл. 6.1). У композиций с плотностями затворителя до 1,2 г/см³ включительно на кривых тепловыделения (рис. 6.6) можно выделить два пика, но увеличение плотности затворителя приводит к дополнительной интенсификации твердения и пики при высоких плотностях практически полностью накладываются друг на друга.

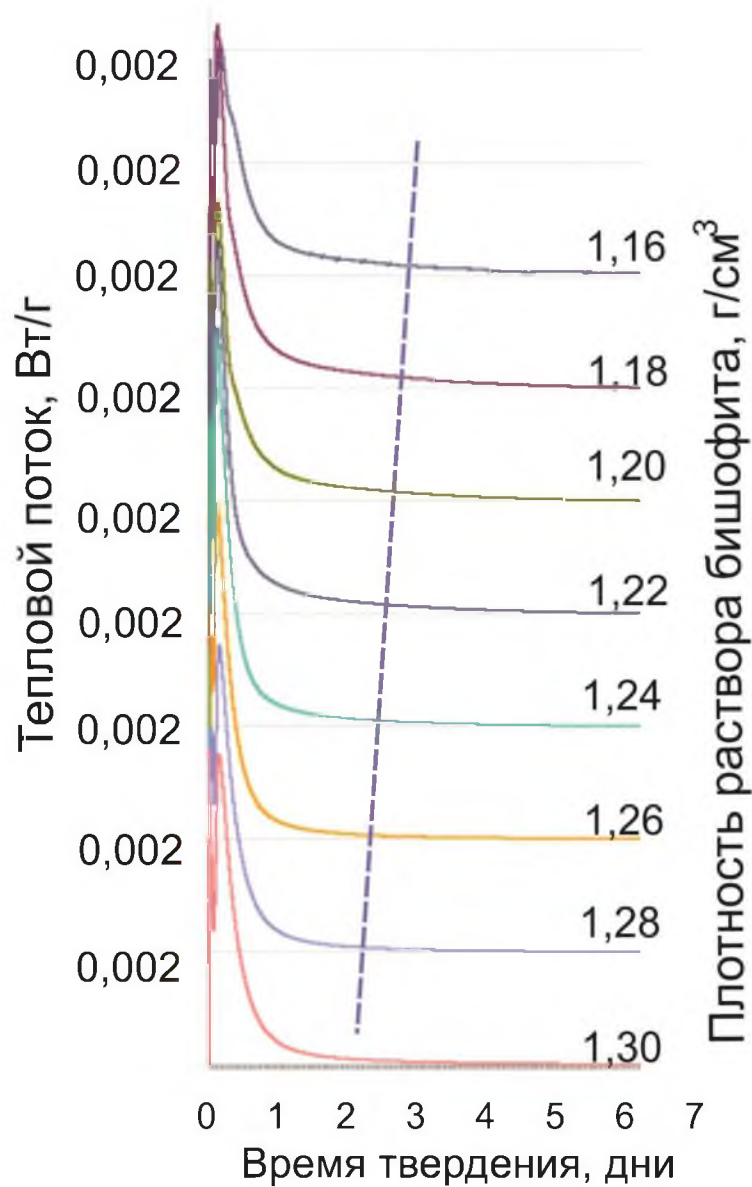
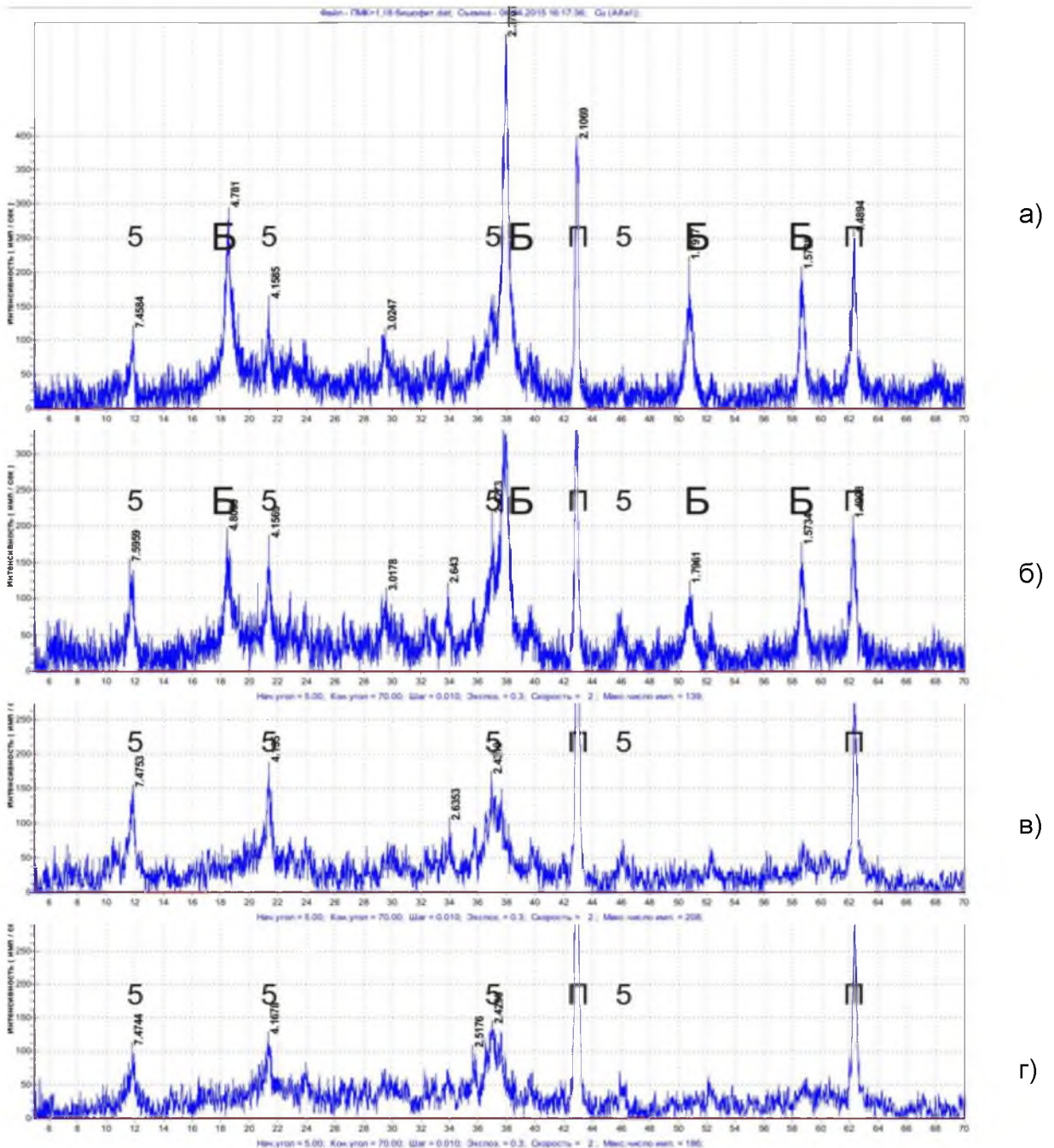


Рис. 6.6 Кривые тепловыделения при гидратации вяжущего из доломитизированного магнезита при различных плотностях водного раствора бишофита

Высота пиков при этом в 2,5-3 раза больше, чем у менее активного вяжущего, что также свидетельствует в пользу более быстрого и полного протекания процесса твердения. Рентгенофазовый (рис. 6.7) и термический (рис. 6.8) анализы хлормagneзиального камня свидетельствуют о формировании фазового состава, близкого к композиции на основе бруситового вяжущего, отличие состоит в отсутствии как на рентгенограммах, так и на дериватограммах пиков, соответствующих тригидрооксихлориду магния даже при высоких плотностях затворителя. Это объясняется наличием большего количества активного оксида магния в

вяжущем (на 8 % больше, чем у вяжущего из серпентинизированных бруситов), что при наличии достаточного количества воды создают благоприятные условия для связывания активных составляющих в стабильный пентагидрооксихлорид магния.



20

Рис. 6.7 Рентгенограммы хлормagneзиального камня на основе вяжущего из доломитизированного магнезита при различной плотности водного раствора бишофита

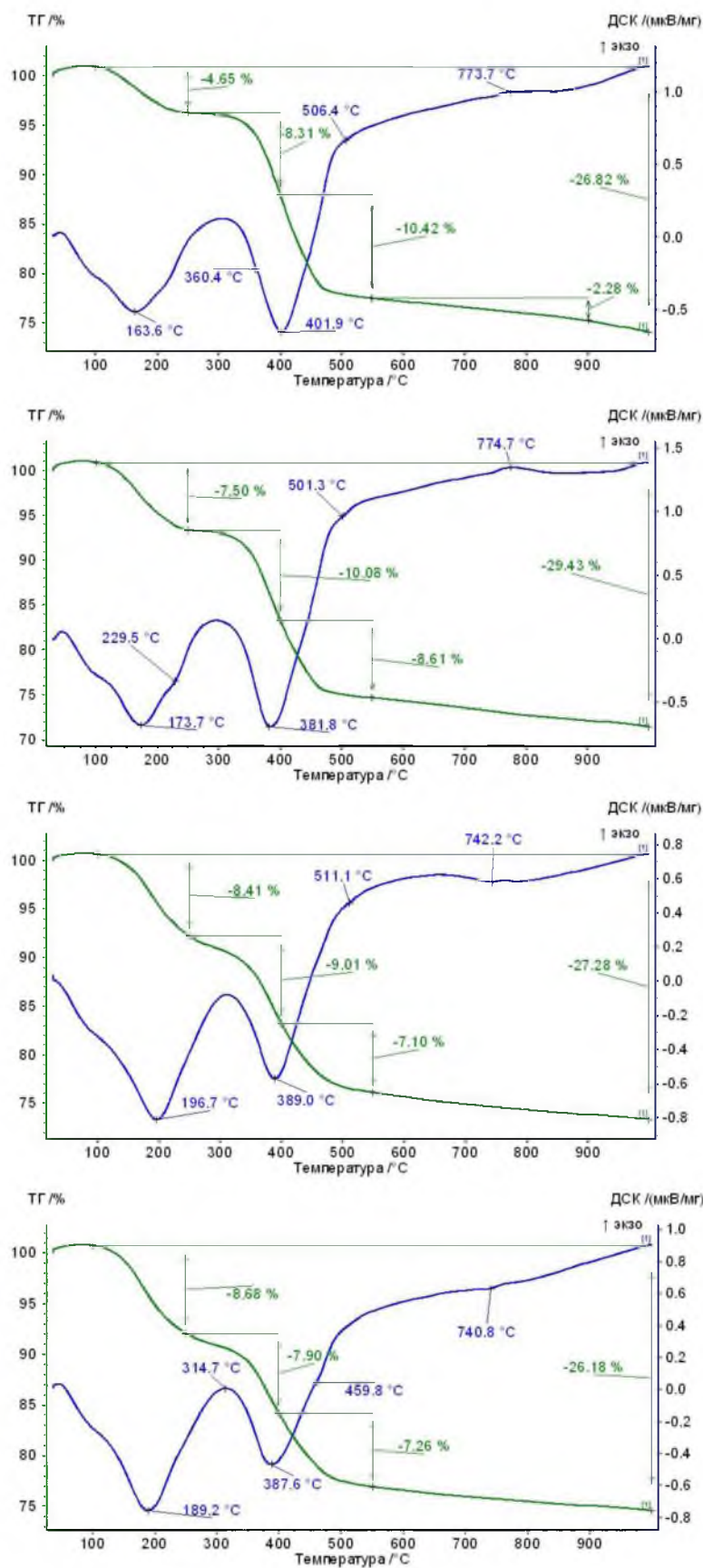


Рис. 6.8 Дериватограммы хлормagneзиальных композиций на основе вяжущего из доломитизированного магнезита

а) $1,18 \text{ г/см}^3$; б) $1,22 \text{ г/см}^3$; в) $1,26 \text{ г/см}^3$; г) $1,30 \text{ г/см}^3$

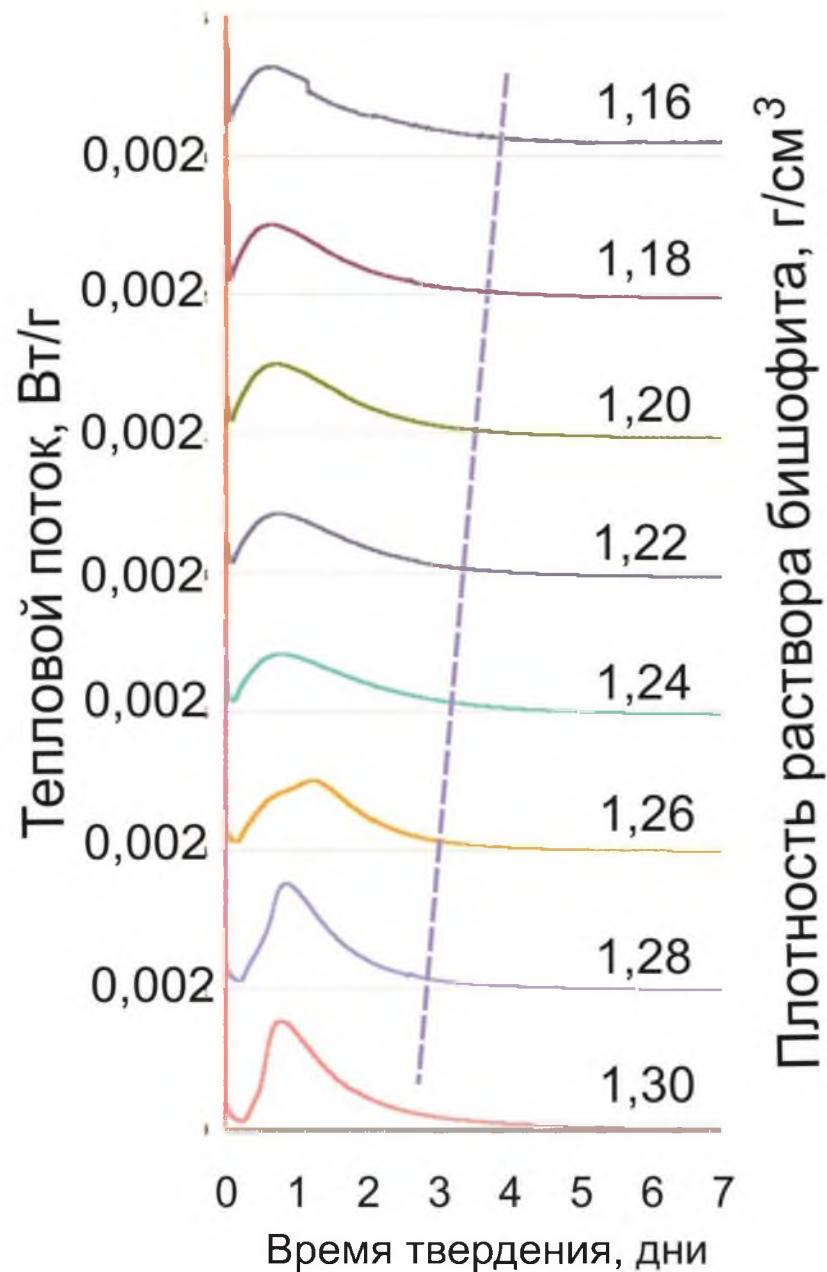


Рис. 6.9 Кривые тепловыделения при гидратации вяжущего из доломита, затворенного раствором бишофита

При твердении доломитового вяжущего (рис. 6.9) общее тепловыделение значительно меньше, чем у высокомагнезиальных вяжущих из-за малого содержания активного оксида магния, при химическом взаимодействии которого выделяется тепло. Несмотря на то, что периклаз у этого вяжущего имеет наименьшие размеры, процесс твердения вяжущего довольно длителен. Это может быть связано с малой доступностью кристаллов периклаза для гидратации, т.к. они находятся между слоями неразложившегося карбоната кальция (рис. 5.7) и процесс твердения

определяется скоростью диффузии раствора бишофита к непрореагировавшему оксиду магния. До плотности затворителя $1,24 \text{ г/см}^3$ на графиках присутствует только основной (третий) гидратационный пик, связанный с образованием пентаоксигидрохлорида магния. При увеличении плотности затворителя до $1,26 \text{ г/см}^3$, добавляется второй пик, соответствующий образованию триоксигидрохлорида магния, причем этот пик становится доминирующим, что говорит о преимущественном образовании триоксигидрохлорида при высоких концентрациях бишофита. Т.о. высокая прочность при изгибе у магнезиального камня из доломитов объясняется не только «микроармированием» за счет кальцитовой составляющей вяжущего, но и тем, что при высоких плотностях затворителя в фазовом составе камня преобладает триоксигидрохлорид магния, имеющий вытянутые игольчатые кристаллы, дополнительно армирующие структуру. Кроме того, на образцах магнезиального камня из доломитового вяжущего при плотности бишофита более $1,22 \text{ г/см}^3$ отмечается высолообразование, что говорит об избытке хлорида магния. Т.е. при использовании доломитового вяжущего для формирования устойчивого магнезиального камня без высолов, состоящего из гидроксида и пентаоксигидрохлорида магния плотность раствора бишофита (или его количество) должны быть снижены по сравнению с высокомагнезиальными вяжущими.

6.1.2 Процессы гидратации сульфомагнезиальных композиций на основе вяжущих из пород разного генезиса

Магнезиальный камень, получаемый путем затворения водным раствором сульфатов, имеет значительное преимущество перед хлормагнезиальными композициями – низкую гигроскопичность, однако и прочность такого камня значительно ниже.

Изменение основных физико-механических характеристик сульфомагнезиальных композиций представлены в табл. 6.4.

Табл. 6.4

Физико-механические характеристики хлормagneзиального камня в зависимости от вида вяжущего и плотности водного раствора бишофита

Плотность затворителя, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа				Прочность при изгибе (в 28 суток), МПа	Плотность магнезиального камня (в 28 суток), г/см ³	Гигроскопичность, %	Примечание
	1 сутки	3 сутки	7 сутки	28 суток				
Вяжущее из серпентинизированного брусита								
1,16	16,5	20,3	37,8	38,0	8,5	1,73	7,0	
1,18	18,4	22,9	39,2	39,5	9,0	1,77	7,2	
1,20	18,6	23,1	39,5	39,9	9,8	1,81	7,4	
1,22	18,7	23,5	39,5	40,6	10,2	1,83	7,6	
1,24	19,0	24,2	40,1	41,0	10,5	1,87	8,0	
1,26	19,2	24,4	41,0	41,3	11,0	1,91	7,9	
1,28	19,4	24,3	41,2	42,8	11,0	2,15	8,0	
1,30	19,4	24,4	41,1	43,2	11,3	2,21	8,0	
Вяжущее из доломитизированного магнезита								
1,16	17,2	22,5	30,6	38,0	9,2	1,65	6,8	
1,18	17,4	22,8	31,8	40,1	9,9	1,71	7,0	
1,20	17,6	23,1	33,4	42,1	10,6	1,75	7,0	
1,22	17,8	23,4	33,9	44,9	11,0	1,82	7,2	
1,24	18,0	24,1	34,5	45,1	11,3	1,86	7,3	
1,26	18,2	24,5	34,8	46,3	11,5	1,89	7,3	
1,28	19,2	25,0	35,1	47,8	11,6	2,00	7,6	
1,30	20,0	25,9	36,4	48,7	11,7	2,03	7,9	высолы
Вяжущее из доломита								
1,16	5,3	8,0	10,0	20,1	10,0	2,12	7,2	
1,18	5,6	8,3	10,8	21,0	10,6	2,15	7,4	
1,20	5,9	8,6	11,2	22,6	11,2	2,17	7,5	
1,22	6,3	8,8	11,6	24,7	12,4	2,30	7,8	
1,24	7,5	9,0	12,8	26,9	13,9	2,34	8,2	высолы
1,26	7,7	9,4	13,5	28,9	14,7	2,35	8,3	высолы
1,28	7,9	9,7	14,0	30,3	16,0	2,37	8,4	высолы
1,30	8,1	9,9	16,7	31,9	16,0	2,39	8,8	высолы

По результатам, приведенным в табл. 6.4, видно, что сульфатный затворитель в гораздо меньшей степени, чем бишофит способствует набору прочности сульфомагнезиального камня: при повышении плотности раствора сульфата магния прочность при сжатии увеличивается максимум в 1,6 раз (повышение плотности раствора бишофита в том же диапазоне увеличивает прочность при сжатии хлормагнезиального камня максимум в 2,2 раза). Абсолютные значения прочностей также значительно ниже, чем у хлормагнезиальных композиций. При этом, как и в случае с хлормагнезиальными композициями, при избытке сульфата магния на поверхности образцов формируются высолы, однако сульфат магния сам по себе имеет меньшую гигроскопичность, что закономерно формирует сульфомагнезиальный камень пониженной гигроскопичности.

Кинетика процесса твердения сульфомагнезиальных композиций сходна с той, которая наблюдается при использовании затворителя бишофита. Большинство авторов, исследовавших этот вопрос [82, 141, 293, 294], сходятся во мнении, что в сульфомагнезиальных композициях первой гидратной фазой формируется гидроксид магния и его количество значительно больше, чем в хлормагнезиальном магнезиальном камне, полученном при той же плотности затворителя. После насыщения жидкой фазы гидроксидом магния начинает формироваться оксигидросульфат магния, при этом его количество прямопропорционально зависит от соотношения между сульфатом и оксидом магния в исходной смеси. Т.е. повышение плотности затворителя должно приводить к образованию сульфомагнезиального камня, состоящего преимущественно из оксигидросульфата магния, который обеспечивает материалу основные физико-механические характеристики.

Характерная кривая тепловыделения сульфомагнезиальной композиции с разбивкой на периоды приведена на рис. 6.10.

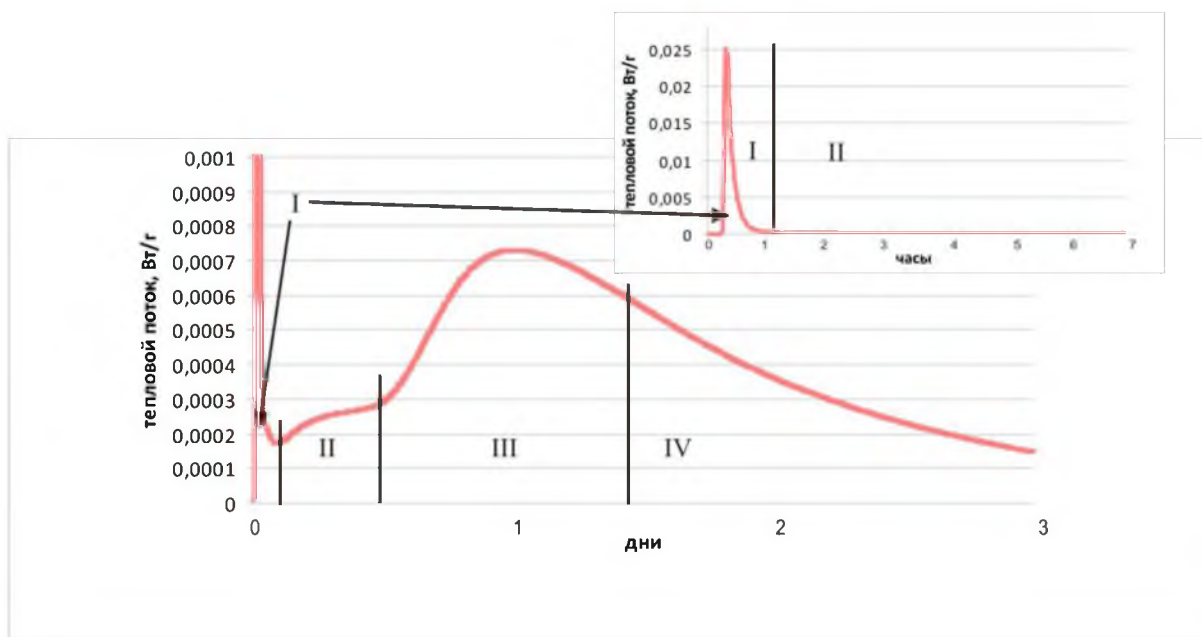


Рис. 6.10 Кривая тепловыделения при твердении сульфомagneзиальных композиций

I, II, III, IV – периоды твердения

Первый период, аналогично случаю с хлормagneзиальными композициями, обусловлен процессами смачивания и адсорбции, его высота по сравнению с хлормagneзиальными композициями в 2,5 раза ниже. Сходным для обоих видов затворителя является также практически полное отсутствие так называемого индукционного периода, который обеспечивает сохраняемость подвижности смеси во времени. С этим эффектом связана технологическая необходимость использования мagneзиальных смесей непосредственно после их затворения без возможности длительного хранения и транспортировка. Во втором периоде происходит гидратация оксида магния до гидроксида, а в третьем формируется основной структурообразующий минерал сульфомagneзиального камня – оксигидрохлорид магния. Четвертый период характеризуется монотонным затуханием тепловыделения. Второй и третий периоды могут накладываться друг на друга, что говорит об одновременном протекании реакций образования гидроксида и оксигидросульфата магния.

Кривые тепловыделения сульфомагнезиальных композиций при твердении, полученные в ходе микрокалориметрического анализа, приведены на рис. 6.11, 6.13 и 6.14.

Сравнение кривых для вяжущего из серпентинизированного брусита (рис. 6.11) показывает, что изменение плотности затворителя практически не оказывает влияния ни на скорость гидратации, т.к. ширина гидратационных пиков близкая, ни на общее тепловыделение, т.к. пики незначительно различаются по высоте.

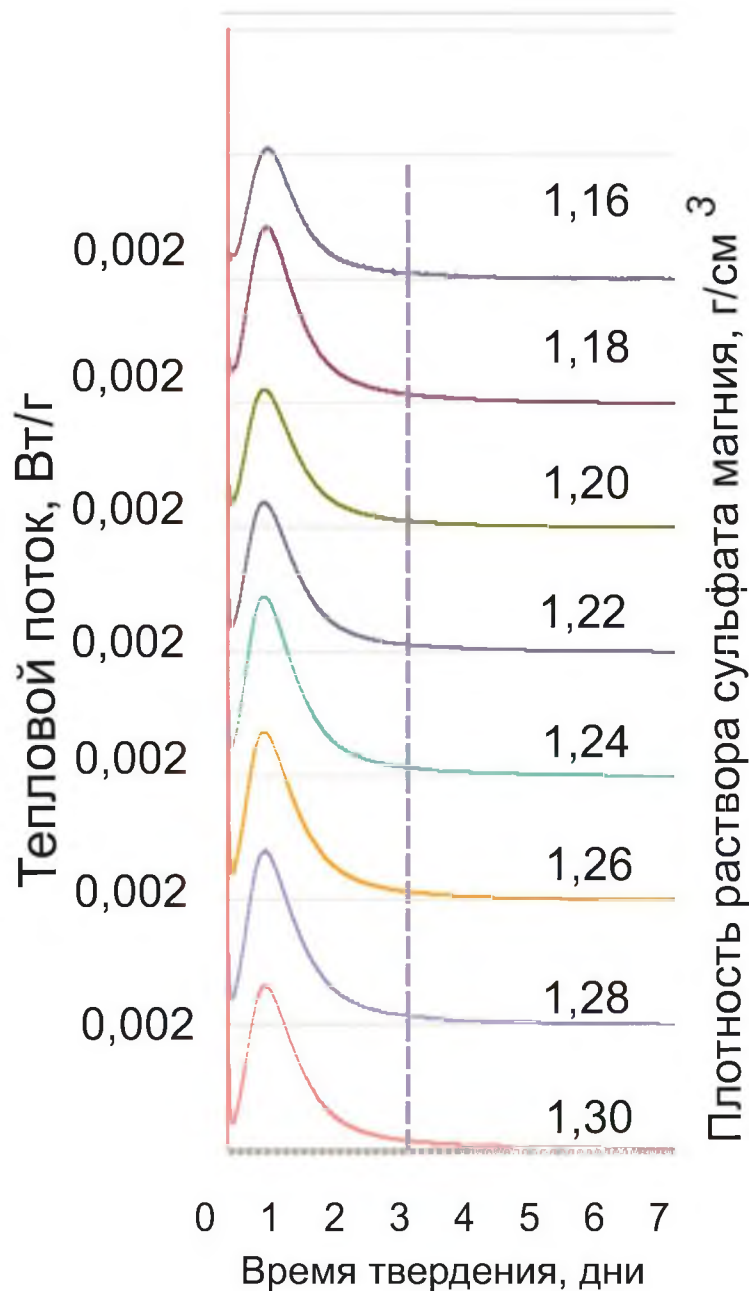
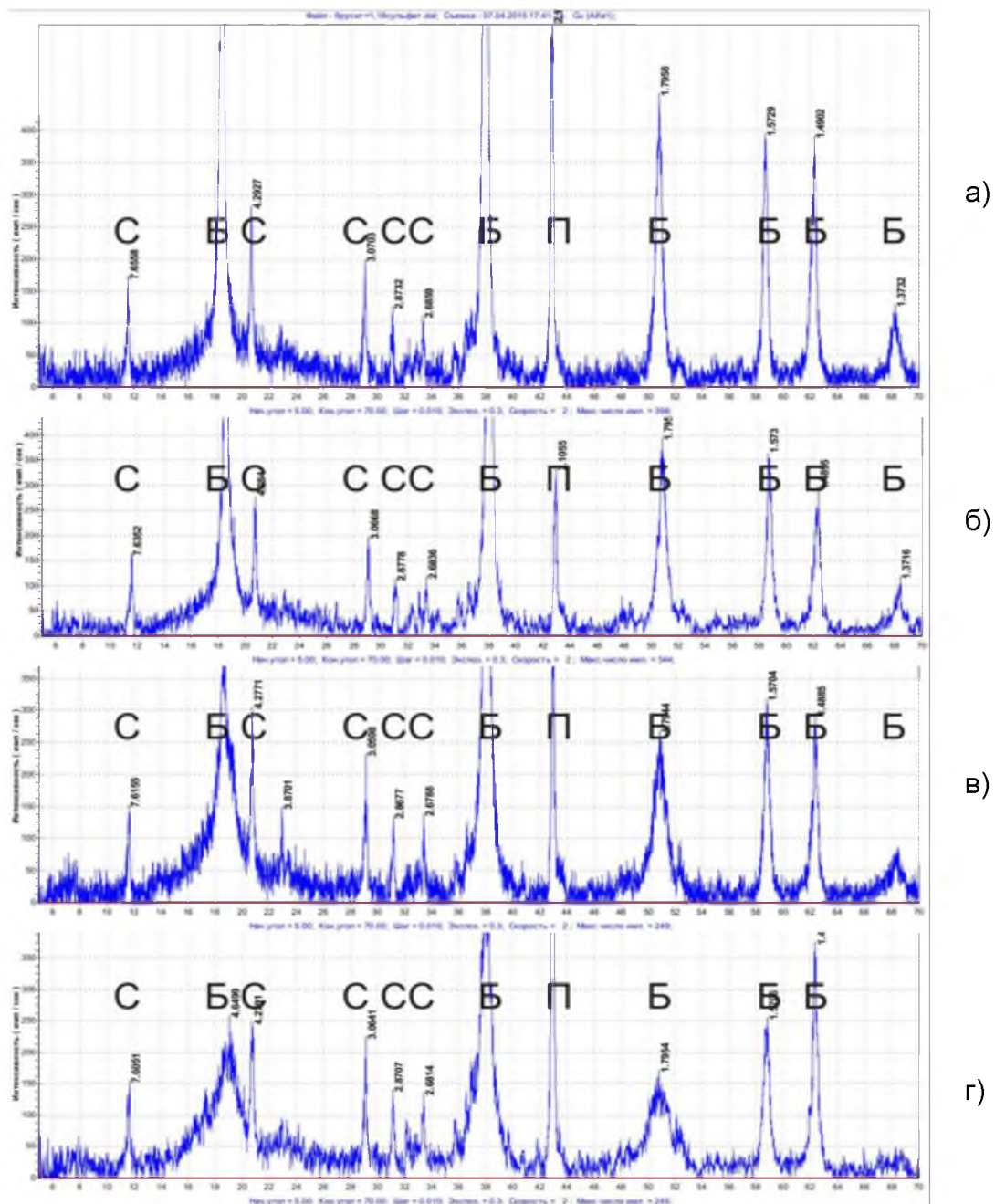


Рис. 6.11 Кривые тепловыделения при гидратации вяжущего из серпентинизированного брусита, затворенного раствором сульфата магния



20

Рис. 6.12 Рентгенограммы сульфомagneзиального камня на основе вяжущего из серпентинизированного брусита при различной плотности водного раствора сульфата магния

а) $1,18 \text{ г/см}^3$; б) $1,22 \text{ г/см}^3$; в) $1,26 \text{ г/см}^3$; г) $1,30 \text{ г/см}^3$

С – гидроокисульфат магния; Б – гидроксид магния; П – оксид магния

Рентгенофазовым анализом сульфомagneзиальных композиций (рис. 6.12) показано, что при повышении плотности сульфатного затворителя самая непрочная составляющая магнезиального камня – гидроксид магния формируется хоть и в меньшем количестве, но в менее закристаллизованной

форме (уменьшение высоты и уширение пиков на рентгенограммах, рис. 6.12), т.е. с большей удельной поверхностью частиц, что объясняет меньшее повышение прочности, чем в случае с хлоридами. Та же зависимость от плотности затворителя наблюдается и на других видах вяжущих. Т.е. для сульфомагнезиальных композиций не применим способ увеличения плотности затворителя для интенсифицирования процесса твердения.

Различие в характере кривых тепловыделения наблюдается только между различными видами вяжущих, что еще раз подтверждает, что при затворении необходимо учитывать как содержание активного оксида магния, так и закристаллизованность периклаза.

Также отмечены особенности твердения, хорошо согласующиеся с данными, полученными в п. 6.1.1. У более активного вяжущего из исследуемых – на основе магнезита (рис. 6.13) процесс тепловыделения заканчивается в два раза быстрее. Доломитовое вяжущее (рис. 6.14) из-за малого количества оксида магния выделяет пропорционально меньше тепла, а из-за труднодоступности оксида магния процесс твердения растягивается во времени. В целом, для сульфомагнезиальных композиций в отличие от хлормагнезиальных отмечено пониженное тепловыделение, притом, что основные процессы гидратации заканчиваются за одинаковое время.

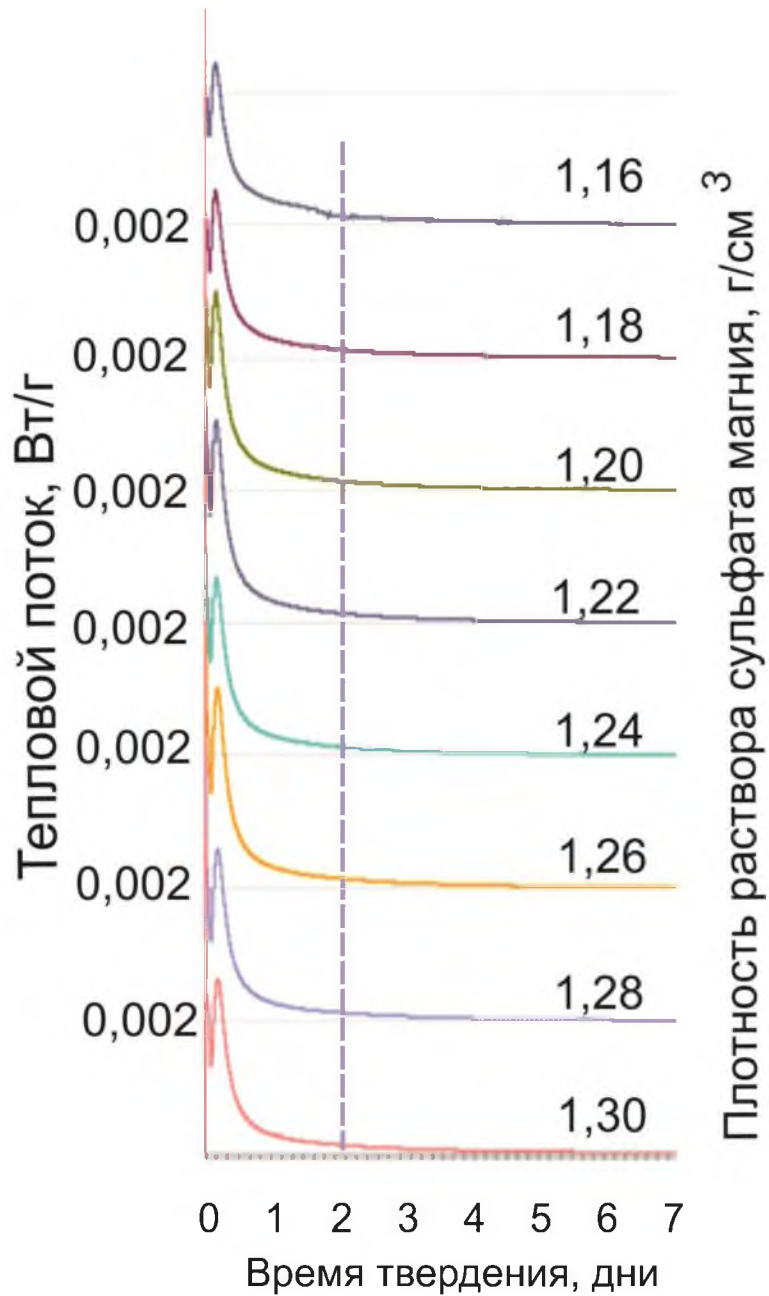


Рис. 6.13 Кривые тепловыделения при гидратации вяжущего из доломитизированного магнезита, затворенного раствором сульфата магния

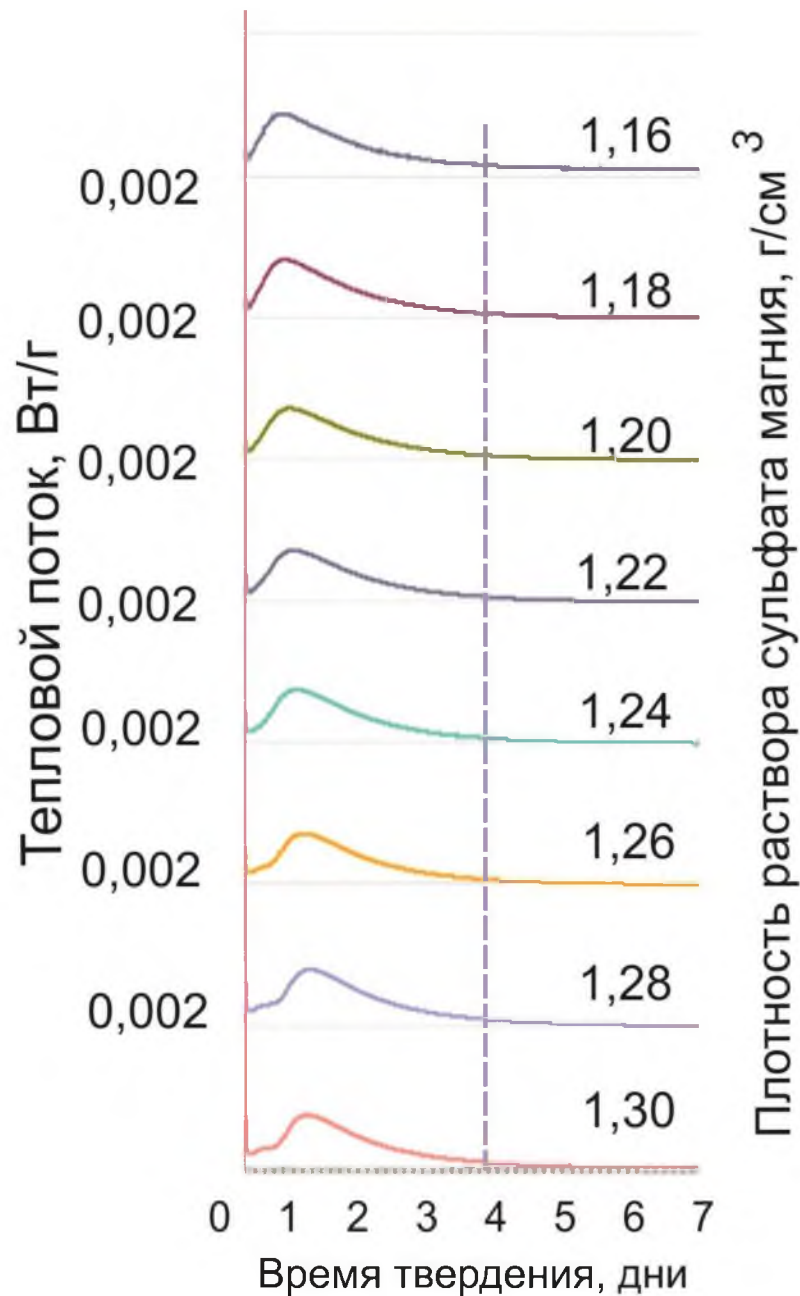


Рис. 6.14 Кривые тепловыделения при гидратации вяжущего из доломита, затворенного раствором сульфата магния

Проведенный анализ процессов твердения магниезиальных вяжущих из пород разного генезиса с различными затворителями позволил сформулировать следующие основные положения:

– время твердения всех композиций в исследованном диапазоне прямопропорционально размеру кристаллов периклаза, а величина тепловыделения прямопропорциональна содержанию активного оксида магния в вяжущем;

–у всех исследованных композиций практически полностью отсутствует индукционный период перед началом гидратации, что объясняет малую сохраняемость подвижности магнезиальных смесей;

–процесс гидратации хлормagneзиальных композиций – это последовательная цепочка образования гидроксида, пентаоксигидрохлорида и триоксигидрохлорида магния, причем эти процессы могут попарно накладываться друг на друга; для сульфомagneзиальных композиций эта последовательность состоит из двух новообразований: гидроксида и оксигидросульфата магния;

–изменение плотности хлоридного затворителя в существенной степени определяет термокинетику, скорость твердения и фазовый состав хлормagneзиальных композиций в отличие от сульфатного затворителя, который в исследуемом диапазоне практически не влияет на характер кривых тепловыделения;

–подход к затворению магнезиальных вяжущих с различным содержанием оксида магния и его активностью растворами бишофита требует уточнения, т.к. процессы их твердения при одинаковом затворении отличаются кардинально.

6.2 Разработка математической модели для расчета состава хлормagneзиальных композиций для получения магнезиального камня с требуемым набором свойств

Классическим подходом к затворению магнезиальных вяжущих является следующий: вяжущее затворяется раствором бишофита определенной плотности (обычно от 1,16 до 1,26 г/см³) до требуемой подвижности. Методик прогнозирования прочности на настоящий момент нет, поэтому в каждом случае состав магнезиальной композиции подбирается индивидуально. При производстве магнезиальных материалов соотношение между затворителем и вяжущим может меняться в широких пределах, чему

способствует изменению водопотребности вяжущего, которая зависит от множества факторов: тонкости помола, условий обжига, качества сырья и др. При этом, вяжущие из различного сырья чаще всего затворяются одинаково, это приводит к изменению прочности, повышению гигроскопичности, высолообразованию, иногда к растрескиванию, особенно это касается вяжущих с малым содержанием оксида магния, который химически не может связать большое количество воды и хлорида магния.

Для уточнения подхода к затворению магнезиальных вяжущих раствором бишофита спланировали и реализовали трехфакторный эксперимент. Основными значимыми параметрами выбрали отношения $MgCl_2/MgO$ и H_2O/MgO , эксперимент проводили на магнезиальных вяжущих, полученных из пород линейки «магнезит-доломитизированный магнезит-доломит», т.е. с различным количеством активного оксида магния. Первый фактор (отношение хлорида магния к оксиду магния $MgCl_2/MgO$ (x)) варьировался на четырех уровнях: 0 (соответствует вяжущему, затворенному водой), 0,15; 0,47 и 0,79. Второй фактор (отношение воды к оксиду магния H_2O/MgO (y)) изменяли на трех уровнях 1,16; 1,64 и 1,70. Последним варьируемым фактором являлось содержание оксида магния в вяжущем MgO (z), уровни его варьирования были следующими: 0,24 (вяжущее из доломита Саткинского месторождения с содержанием оксида магния 24 %); 0,29 (вяжущее из доломитизированного магнезита Саткинского месторождения с содержанием оксида магния 29 %) и 0,63 (вяжущее из магнезита Саткинского месторождения с содержанием оксида магния 63 %). Магнезиальные вяжущие получали обжигом пород при температуре 600 °С в течение 1,5 часов совместно с добавкой ШКХ в количестве 2 % в соответствии с разработанной энергоэффективной технологией. Необходимо уточнить, что уровни варьирования факторов для эксперимента выбирали согласно стехиометрическим уравнениям в соответствии с химическими реакциями, протекающими при твердении магнезиального вяжущего, для формирования три-, пентогидрооксихлоридов или гидроксида магния.

В табл. 6.4 приведены свойства используемых порошков вяжущих, теста и магнезиального камня на их основе, используемых в эксперименте, определенные по ТУ 7266-001-4728-2014.

Табл. 6.4

Основные свойства используемых порошков вяжущих, теста и магнезиального камня на их основе для разработки математической модели расчета состава хлормagneзиальных композиций

Показатель	Норма по ТУ 7266-001-4728-2014	Магнезиальное вяжущее на основе		
		доломита	доломитизированного магнезита	кристаллического магнезита
Остаток на сите №008, %	не более 15	4	5	5,5
Нормальная густота*, %	—	52	55	54
Сроки схватывания*				
начало, мин.	не ранее 40	80-90	75-90	75-90
конец, ч.	не позднее 6	5,5-6,0	5,5-6,0	5,5-6,0
Равномерность изменения объема*	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют
Предел прочности при сжатии*, МПа				
через 1 сутки	не менее 10	46	43	44
через 28 суток	не менее 40	58	62	67
Высолыобразование при твердении на воздухе*	—	белый налет по всей поверхности	белый налет по всей поверхности	нет высолов

*при затворении раствором бишофита 1,2 г/см³

По данным табл. 6.4 видно, что все полученные вяжущие соответствуют требованиям технических условий при затворении раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³, однако при этом у вяжущих из доломита и доломитизированного магнезита на поверхности образцов появляется значительное количество высолов, что связано с избытком вводимой соли.

Результаты эксперимента представлены в табл. 6.5.

Табл. 6.5

Физико-механические характеристики хлормagneзиального камня в зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции

№ состава	фактор x	фактор y	фактор z	Предел прочности при сжатии*, МПа			Равномерность изменения объема	Гигроскопичность**, %
	MgCl ₂ / MgO	H ₂ O/ MgO	MgO	R _{1сут}	R _{7сут}	R _{28сут}		Г
1	0,00	1,16	0,24	1,0	7,9	17,3	образцы в воде размягчились до полной потери прочности	2,0
2	0,15	1,70	0,24	1,2	3,6	4,7	сплошная сеть трещин	2,2
3	0,47	1,16	0,24	5,8	57,5	60,5	трещин нет	9,8
4	0,47	1,70	0,24	8,5	33,1	46,3	трещин нет	11,0
5	0,79	1,16	0,24	4,4	22,7	15,9	трещин нет	12,8
6	0,79	1,70	0,24	9,0	56,1	68,0	трещин нет	13,0
7	0,15	1,70	0,29	1,6	5,2	7,8	сплошная сеть трещин	2,4
8	0,47	1,70	0,29	7,4	19,5	30,9	трещин нет	11,2
9	0,79	1,16	0,29	35,5	50,7	66,2	трещин нет	14,3
10	0,79	1,64	0,29	9,0	42,6	63,1	трещин нет	13,4
11	0,15	1,16	0,63	7,0	10,5	14,8	сплошная сеть трещин	2,1
12	0,15	1,64	0,63	2,0	4,6	6,8	сплошная сеть трещин	2,3
13	0,47	1,16	0,63	10,3	69,5	31,1	трещин нет	10,9
14	0,47	1,70	0,63	8,3	28,2	42,6	трещин нет	11,0
15	0,79	1,70	0,63	20,3	57,7	59,3	трещин нет	13,5

* коэффициент вариации находился в диапазоне 1,19...5,7%.

** в возрасте 28 суток.

Рассчитанные коэффициенты регрессий представлены в табл. 6.6.

Табл. 6.6

Коэффициенты регрессии в уравнениях зависимостей физико-механических характеристик хлормagneзиального камня от соотношения компонентов в исходной композиции

Коэффициент регрессии	$R_{1\text{сут}}$	$R_{7\text{сут}}$	$R_{28\text{сут}}$	Γ	pH
b_0	415,4	-813,5	-169,8	11,5	10,6
b_1	8,2	49,1	-58,8	21,3	-2,3
b_2	-704,4	1293,2	308,2	-16,7	0,5
b_3	407,4	-242,8	89,6	21,0	-3,2
b_{11}	23,6	-128,3	-123,2	-22,2	1,0
b_{22}	244,3	-457,2	-146,8	3,0	-0,2
b_{33}	-467,7	364,5	-276,4	-42,8	2,2
b_{12}	-10,1	45,4	156,5	8,1	0,1
b_{13}	10,9	185,5	10,5	8,1	-3,0
b_{23}	10,3	-101,7	85,4	7,8	0,1
критерий Кохрена, G	0,32	0,05	0,05	0,27	0,05
критерий Фишера, F	4,8	2,6	1,7	0,3	0,05

Графический вид полученных зависимостей приведен на рис. 6.15-6.17. На графиках нанесены линии равной плотности затворителя от 1,16 до 1,30 г/см³. Как видно по полученным зависимостям, в начальные сроки твердения прочность вяжущего и плотность затворителя не связаны однозначной зависимостью, т.е. при одинаковой плотности бишофита, но различном отношении затворитель/вяжущее прочность может значительно отличаться. При малом количестве воды в области малоподвижных смесей магнезиальный камень формируется более плотным и соответственно более прочным, однако при этом воды химически недостаточно для перевода всего оксида магния в гидроксихлориды.

При увеличении количества воды прочность в 1 сутки снижается, но при достижении определенного количества фактор полноты гидратации становится более существенным, и в более поздние сроки прочность камня увеличивается. Второй фактор (содержание хлорида магния относительно оксида магния) закономерно повышает прочность, что связано с увеличением количества формирующихся гидроксихлоридов.

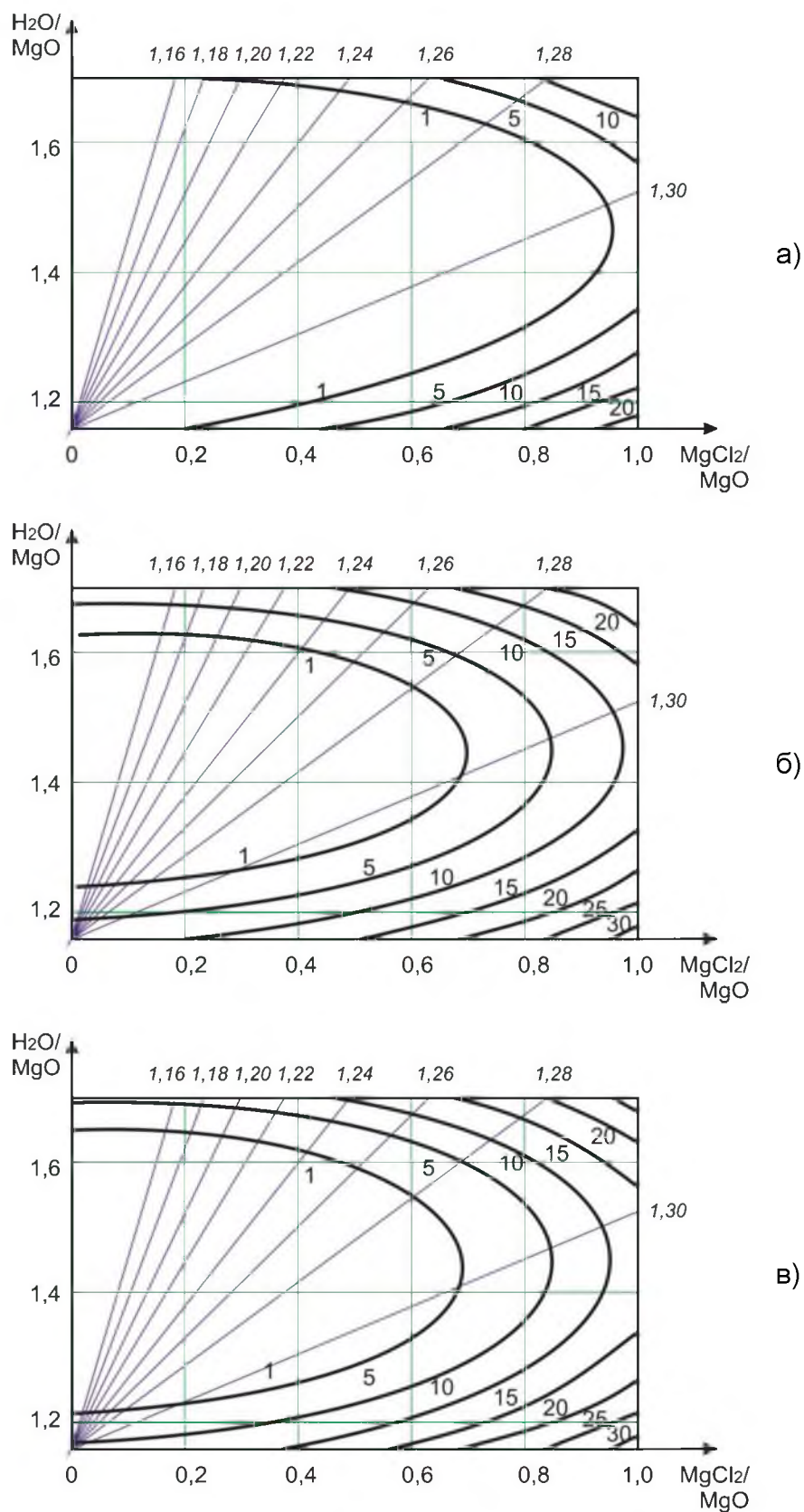
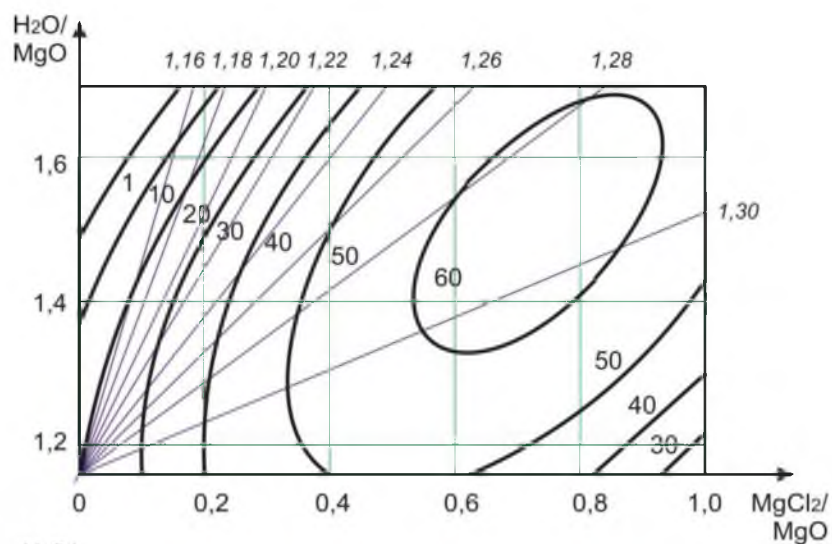
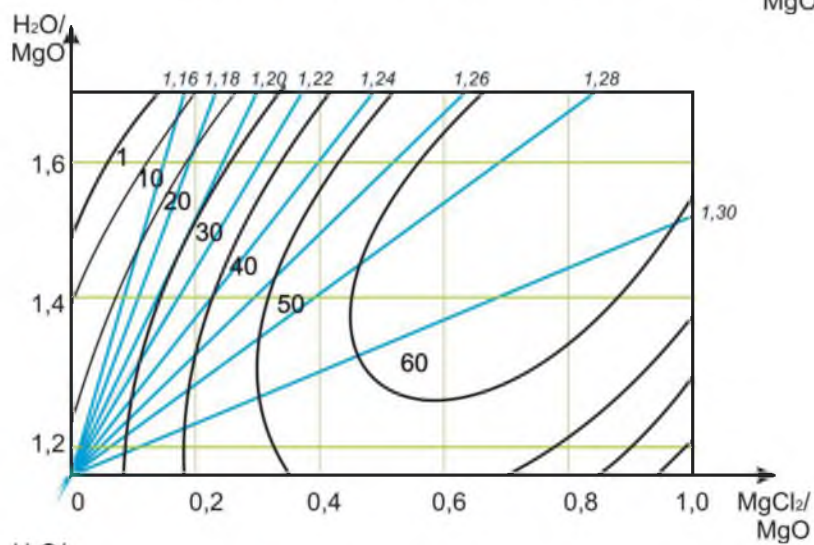


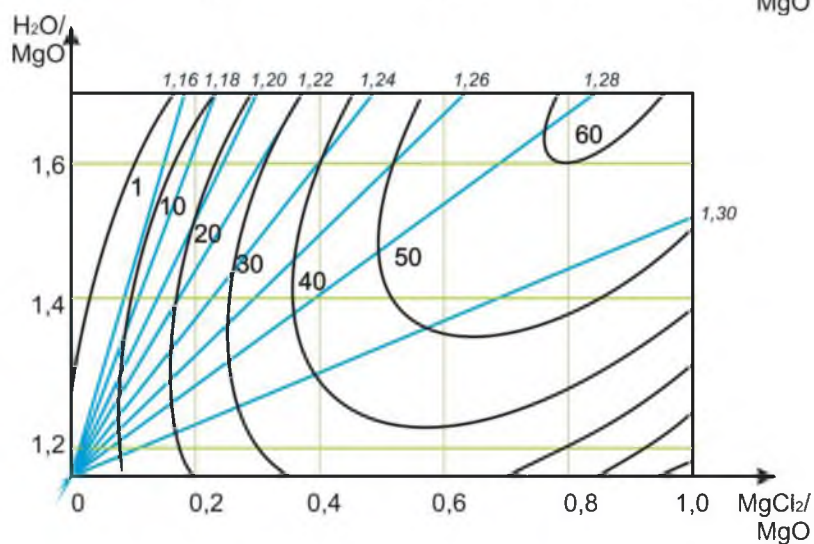
Рис. 6.15 Прочность при сжатии магнезиального камня в зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции в 1 сутки твердения, МПа
а) $z=0.24$ (вяжущее из доломита) б) $z=0.29$ (вяжущее из доломитизированного магнезита) в) $z=0.63$ (вяжущее из магнезита)



а)



б)



в)

Рис. 6.16 Прочность при сжатии магнезиального камня в зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции в 7 суток твердения, МПа
а) $z=0.24$ (вяжущее из доломита) б) $z=0.29$ (вяжущее из доломитизированного магнезита) в) $z=0.63$ (вяжущее из магнезита)

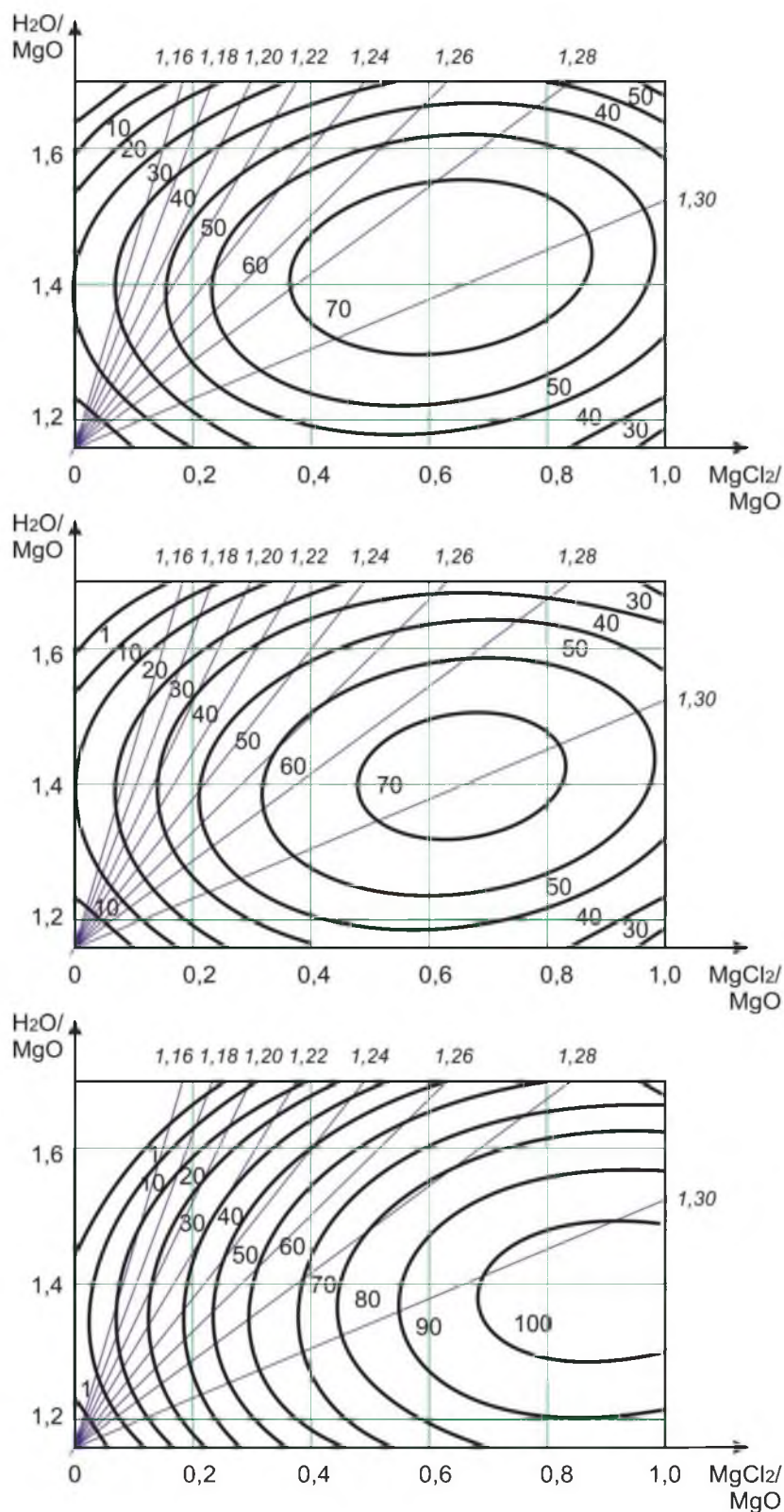
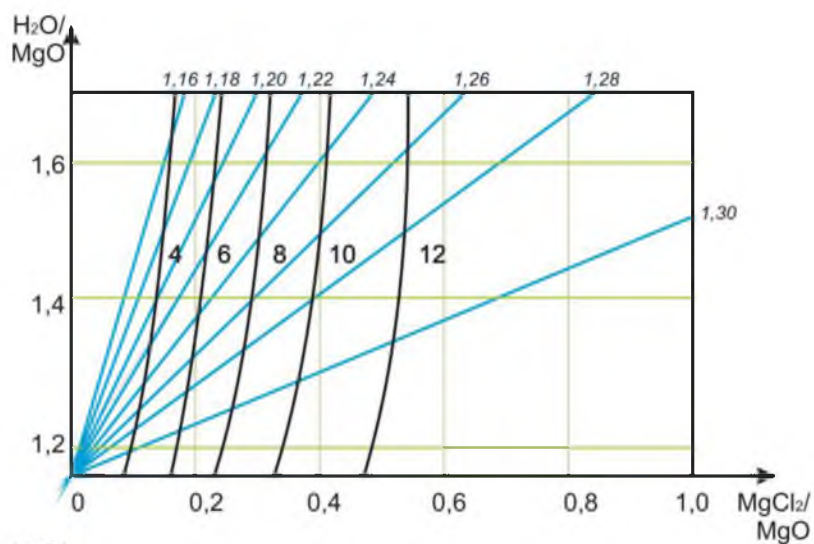


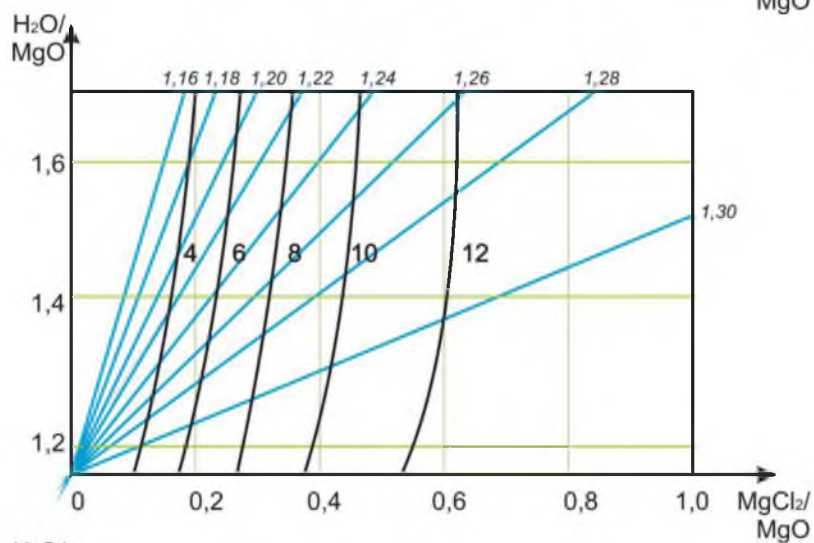
Рис. 6.17 Прочность при сжатии магнезиального камня в зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции в 28 суток твердения, МПа
а) $z=0.24$ (вяжущее из доломита) б) $z=0.29$ (вяжущее из доломитизированного магнезита) в) $z=0.63$ (вяжущее из магнезита)

С возрастом зависимость прочности магнезиального камня от плотности затворителя становится более заметной, а к недельному возрасту в

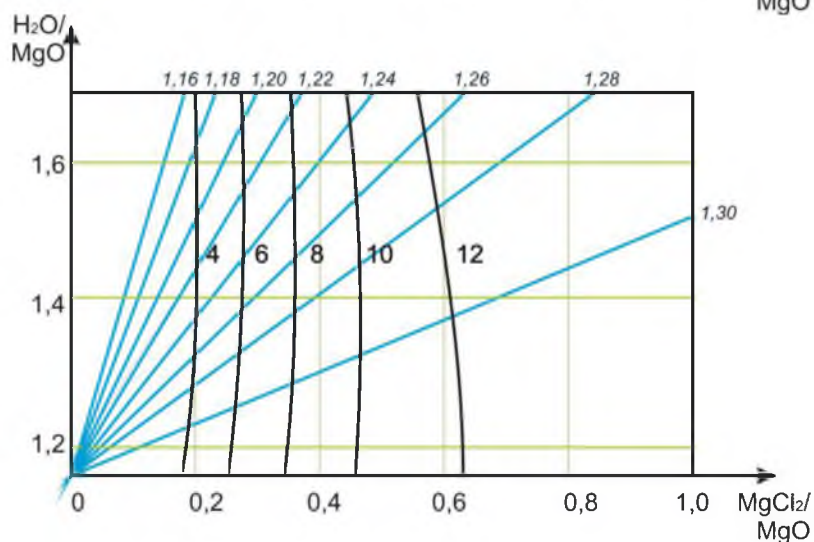
диапазоне плотностей 1,18-1,24 г/см³ и при высоком содержании воды в твердеющей системе наблюдается зависимость, близкая к прямопропорциональной. Отклонения от зависимости вызваны тем, что при одновременном увеличении количества воды и хлорида магния (затворителя одной плотности) в области малоподвижных смесей прочность значительно увеличивается благодаря полному протеканию химических процессов твердения вяжущего и пониженной пористости. А при высоких соотношениях затворитель/вяжущее формируется магнезиальный камень повышенной пористости, что механически понижает прочностные характеристики. Необходимо также отметить значительное высолообразование на образцах магнезиального камня при отношении хлорид магния/оксид магния более 0,9, а при значении менее 0,2 растрескивание по типу «недожога». Таким образом, основным следствием проведенного эксперимента является то, что прочностные характеристики зависят от соотношения всех компонентов в смеси, а не только от плотности затворителя. Для вяжущих из линейки пород «доломит-доломитизированный магнезит-магнезит» эти зависимости похожи, т.е. для вяжущих при различном содержании оксида магния в порошке вяжущего требуется разное количество затворителя. Так, например, для вяжущего из доломита это количество будет в несколько раз меньше, чем для вяжущего из магнезита. При игнорировании этого факта может происходить значительное высолообразование, повышение гигроскопичности (рис. 6.18), а также снижение прочности и водостойкости за счет накопления в камне вяжущего непрореагировавшего бишофита.



а)



б)



в)

Рис. 6.18 Гигроскопичность магнезиального камня в зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции в 28 суток твердения, %

а) $z=0.24$ (вяжущее из доломита) б) $z=0.29$ (вяжущее из доломитизированного магнезита) в) $z=0.63$ (вяжущее из магнезита)

Зависимости, полученные в ходе описанного эксперимента, можно использовать при назначении состава магнезиальной композиции, при этом

исходными данными являются содержание оксида магния в вяжущем, необходимая подвижность композиции (в усл. мм по расплыву вискозиметра Суттарда) и требуемая прочность магнезиального камня. На рис. 6.19 приведен пример графического назначения состава магнезиальной композиции для вяжущего из доломитизированного магнезита с содержанием оксида магния 50 %, требуемой прочностью магнезиального камня 40 МПа и максимальной подвижностью 220 мм (литая). По шкале подвижности выбирается необходимое значение (220 мм) и проводится горизонталь до пересечения с требуемой прочностью (40 МПа) и осью ординат (соотношения воды к оксиду магния), найденное значение составило 1,55. От точки пересечения с требуемой прочностью по линиям равной плотности определяется плотность затворителя – $1,22 \text{ г/см}^3$, и опускается перпендикуляр на ось абсцисс (соотношения хлорида магния к оксиду магния), находится значение – 0,27. Затем необходимо найти отношение готового раствора бишофита к оксиду магния в вяжущем путем сложения отношений воды и хлорида магния к оксиду магния, в нашем случае сумма составит 1,82. Полученное значение уменьшается пропорционально доле оксида магния в порошке вяжущего (для рассматриваемого примера на 50 %). Конечное значение для рассматриваемого примера составляет 0,91. Т.е. на 1 кг вяжущего необходимо 910 гр (758 мл) водного раствора бишофита плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$. После проверки расчетного состава в лабораторных условиях, при необходимости его нужно скорректировать по подвижности путем изменения соотношения компонентов в составе в соответствии с линиями равной прочности и пересчитать плотность затворителя и его количество.

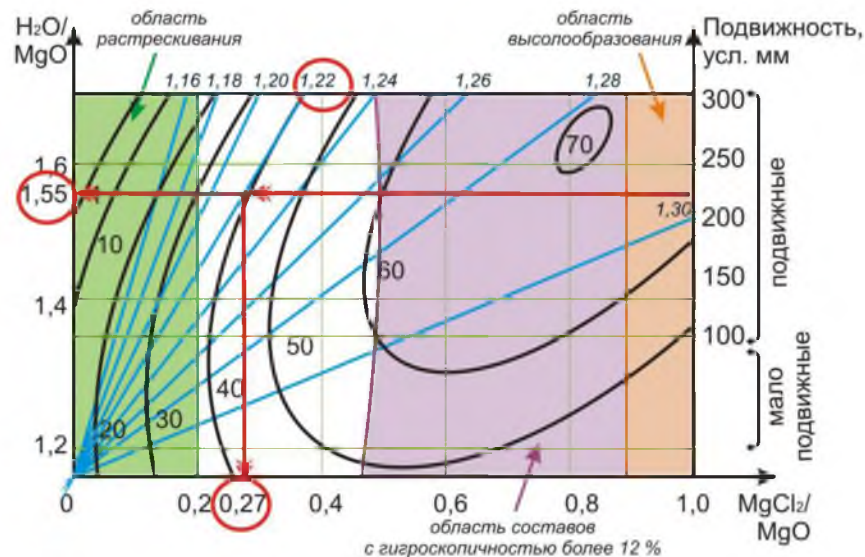


Рис. 6.19 Изолинии свойств магниальной композиции в зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции

Для нахождения соотношения между компонентами: вяжущее:соль:вода можно использовать расчетный метод, который сводится к решению системы неравенств.

Условие обеспечения прочности (от 10 до 70 МПа)

$$R_{\text{треб}}^{28} \geq -170 - 59B + 308B^2 + 90M - 123B^2 - 147B^2 - 276M^2 + 156BV + 10BM + 85VM$$

Условие обеспечения гигроскопичности (от 4 до 12%)

$$\Gamma_{\text{треб}} \leq 11,5 + 21B - 17B + 21M - 22B^2 + 3B^2 - 43M^2 + 8BV + 8BM + 8VM$$

Условие обеспечения подвижности (от 100 до 300 усл. мм)

$$П \geq (\leq) 150 \ln(B) + 46$$

Условие отсутствия высолообразования

$$B < 0,9$$

Условие отсутствия трещинообразования при твердении

$$B > 0,2$$

Разработанная методика позволяет получать удобообрабатываемые композиции с требуемой прочностью без растрескивания, высолообразования и повышенной гигроскопичности. Однако для вяжущих из доломитов и доломитизированных магнезитов область высокоподвижных смесей очень узкая (рис. 6.20).

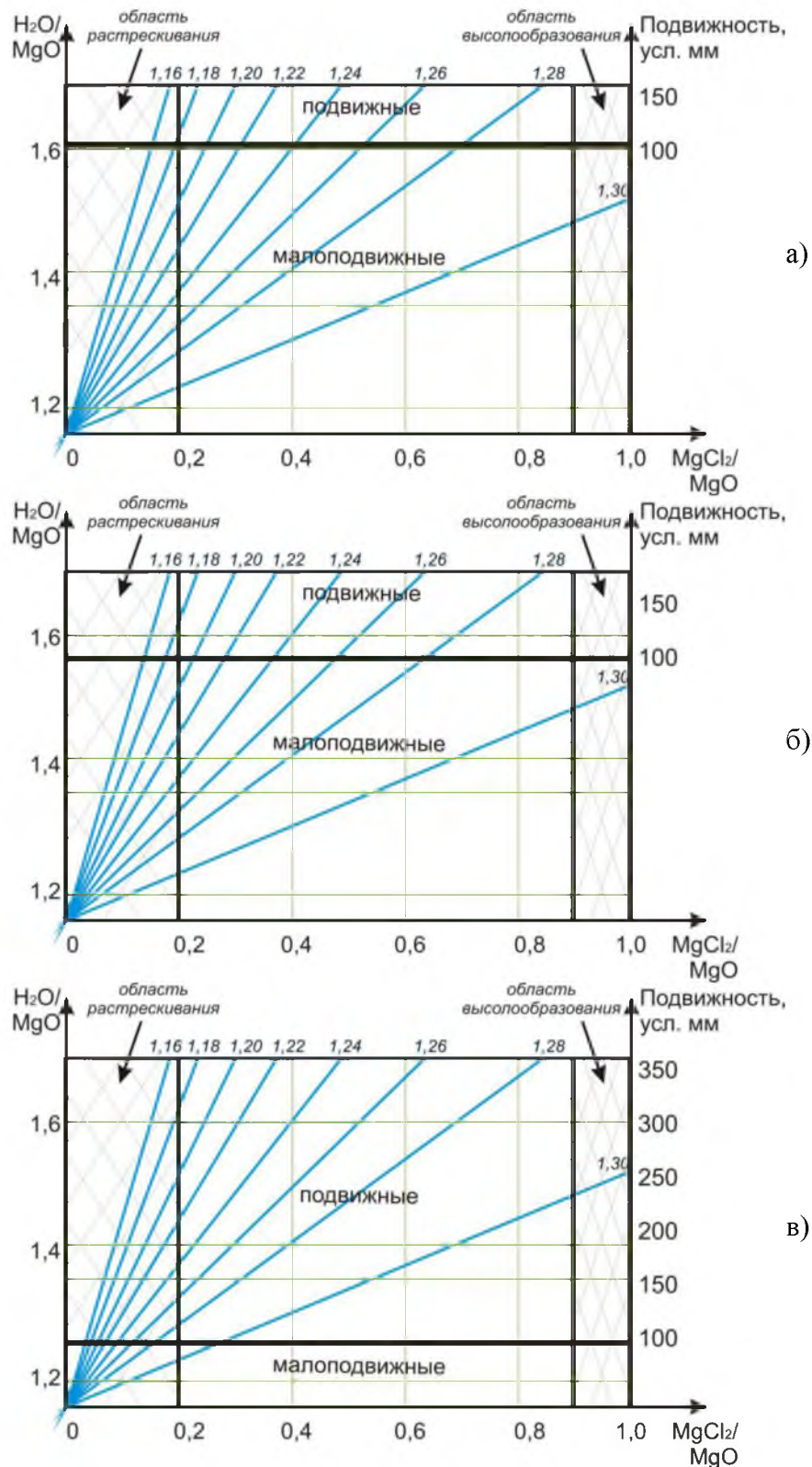


Рис. 6.20 Подвижность магнезимального теста вяжущего в зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции

а) $z=0.24$ (вяжущее из доломита) б) $z=0.29$ (вяжущее из доломитизированного магнезита) в) $z=0.63$ (вяжущее из магнезита)

В связи с этим, проблемой представляется обеспечение подвижности магнезимального теста из вяжущих с низким содержанием оксида магния.

6.3 Регулирование подвижности хлормagneзиальных композиций

На современном уровне материаловедения существует множество химических добавок, призванных увеличивать подвижность смесей на различных вяжущих, наиболее изучены в этом плане вопросы модифицирования портландцемента и строительного гипса. Применение добавок является актуальным и необходимым для магнезиальных вяжущих, так как они обладают такой особенностью как необходимость точного соблюдения соотношения вяжущее/затворитель и плотности затворителя.

В качестве пластификаторов для проведения эксперимента выбрали добавки трех основных групп: на основе лигносульфанатов, нафталин и меламинсульфоформальдегидов и поликарбоксилатов, наиболее распространенные в настоящее время. Эксперимент проводили на доломитовом вяжущем с содержанием активного оксида магния 24 % (основные свойства в табл. 6.1). Составы исходных композиций: а) раствор бишофита плотностью $1,23 \text{ г/см}^3$ / доломитовое вяжущее = 0,44 (по массе); б) раствор бишофита плотностью $1,26 \text{ г/см}^3$ / доломитовое вяжущее = 0,37. Свойства исходной композиции и модифицированной добавками приведены в табл. 6.7. Расход добавок выбирали, исходя из рекомендаций производителей (в минимальной, максимальной и средней дозировке).

Табл. 6.7

Свойства магнезимального теста на основе доломитового вяжущего, модифицированной добавками-пластификаторами и продуктов его твердения

Добавка	Химическая основа добавки	Дозировка, % от массы вяжущего	композиция а (рН* 9.2)			композиция б (рН 8.7)		
			Подвижность, см**/мм***	Прочность при сжатии в 1 сутки твердения, МПа	Прочность при сжатии в 28 суток твердения, МПа	Подвижность, см*/мм**	Прочность при сжатии в 1 сутки твердения, МПа	Прочность при сжатии в 28 суток твердения, МПа
Без добавок		0	– / 4-5	3,2	52,0	– / 1-2	5,6	50,8
ЛСТ (сух.)	лигно-сульфанаты	0,15	– / 4-5	0	51,5	– / 0-1	0	50,9
ЗАО «Пермская целлюлозно-бумажная компания»		0,58	– / 5-6	0	33,7	– / 1-2	0	45,2
		1,0	– / 6-8	0	28,3	– / 1-2	0	32,6
MasterPozzolith MR 55 (Pozzolith MR 55)		0,5	– / 4-5	1,2	53,4	– / 1-2	0	49,8
(жидк.) BASF - The Chemical Company (Германия)		1,75	– / 4-5	0,5	43,8	– / 1-2	0	40,5
		3,0	– / 4-5	0	22,0	– / 2-3	0	20,0
СП-1 (сух.)	нафталин-сульфоформальдегиды	0,4	– / 10-12	3,5	60,0	– / 4-5	5,4	51,8
ООО «Полипласт УралСиб» (РФ)		0,8	8 / до дна	3,1	64,2	– / 10-12	5,2	52,5
		1,2	12 / до дна	1,5	63,8	8 / до дна	4,1	49,7
MasterRheobuild 181K (Rheobuild 181K) (жидк.) BASF - The Chemical Company (Германия)		0,5	– / 5-6	3,0	51,3	– / 2-4	5,0	51,8
		1,75	– / 12-15	3,2	52,3	– / 10-12	5,8	52,0
		3,0	10 / до дна	3,3	54,0	8 / до дна	5,3	50,6
MELMENT F10 (сух.) BASF Constraction Polymers (Германия)	меламин-сульфоформальдегиды	0,2	– / 5-6	3,2	52,6	– / 3-4	5,6	49,1
		0,85	– / 12-14	3,3	55,4	– / 8-10	5,5	53,6
		1,5	8 / до дна	2,9	55,0	– / 18-20	5,3	50,9

Добавка	Химическая основа добавки	Дозировка, % от массы вяжущего	композиция а (рН* 9.2)			композиция б (рН 8.7)		
			Подвижность, см**/мм***	Прочность при сжатии в 1 сутки твердения, МПа	Прочность при сжатии в 28 суток твердения, МПа	Подвижность, см*/мм**	Прочность при сжатии в 1 сутки твердения, МПа	Прочность при сжатии в 28 суток твердения, МПа
MasterGlenium® 115 (Glenium 115) (жидк.) BASF - The Chemical Company (Германия)	эфиры поликарбо- ксилатов	0,2	– / 4-5	2,0	52,1	– / 1-2	4,3	51,1
		1,1	– / 5-6	1,1	48,3	– / 1-2	4,0	48,7
		2,0	– / 5-6	0	33,3	– / 2-3	3,5	40,0
MELFLUX 1641 F (сух.) BASF Constraction Polymers (Германия)		0,05	– / 4-5	1,9	49,4	– / 1-2	4,0	51,0
0,78		– / 4-5	1,5	49,0	– / 1-2	4,1	51,2	
1,5		– / 5-6	0,8	50,2	– / 1-2	3,9	42,5	

* определяли через 10 минут после затворения

** по расплыву лепешки из вискозиметра Суттарда

*** по погружению пестика прибора Вика

Анализ данных, приведенных в табл. 6.7 показывает, что хлормagneзиальные композиции поддаются пластификации при использовании добавок на основе лигносульфонатов, нафталин- и меламинсульфоформальдегидов. При этом эффект разжижения смеси с помощью добавок на основе лигносульфанатов сопровождается значительным снижением прочности магнезиального камня как в начальном, так и в марочном возрасте. Пластификаторы на основе поликарбоксилатов не оказали значительного влияния на подвижность. Известно, что поликарбоксилаты адсорбируются на новообразованиях, формирующихся в начале гидратации (при твердении портландцемента – на гидросульфоалюминатах), а дальнейшее фазообразование приводит к практически полному подавлению пластифицирующего действия поликарбоксилатов за счет «перекрывания» зон стерических эффектов [31]. Вероятнее всего, в случае хлормagneзиальных композиций причиной прекращения пластифицирующего эффекта является образование значительного количества гидрооксида магния практически сразу после затворения магнезиального вяжущего. При «проектировании» молекулы поликарбоксилатов учитывают конкурентные скорости адсорбции и гидратации-фазообразования для того, чтобы обеспечить необходимую продолжительность их действия и, следовательно, сохраняемость смесей. Для хлормagneзиальных композиций такие молекулы должны создаваться индивидуально, поэтому имеющиеся в настоящее время добавки, разработанные для портландцемента, неэффективны.

Таким образом, для пластифицирования подходят только добавки на нафталин- или меламинформальдегидной основе, сравнение свойств смесей с их использованием представлено на рис. 6.21.

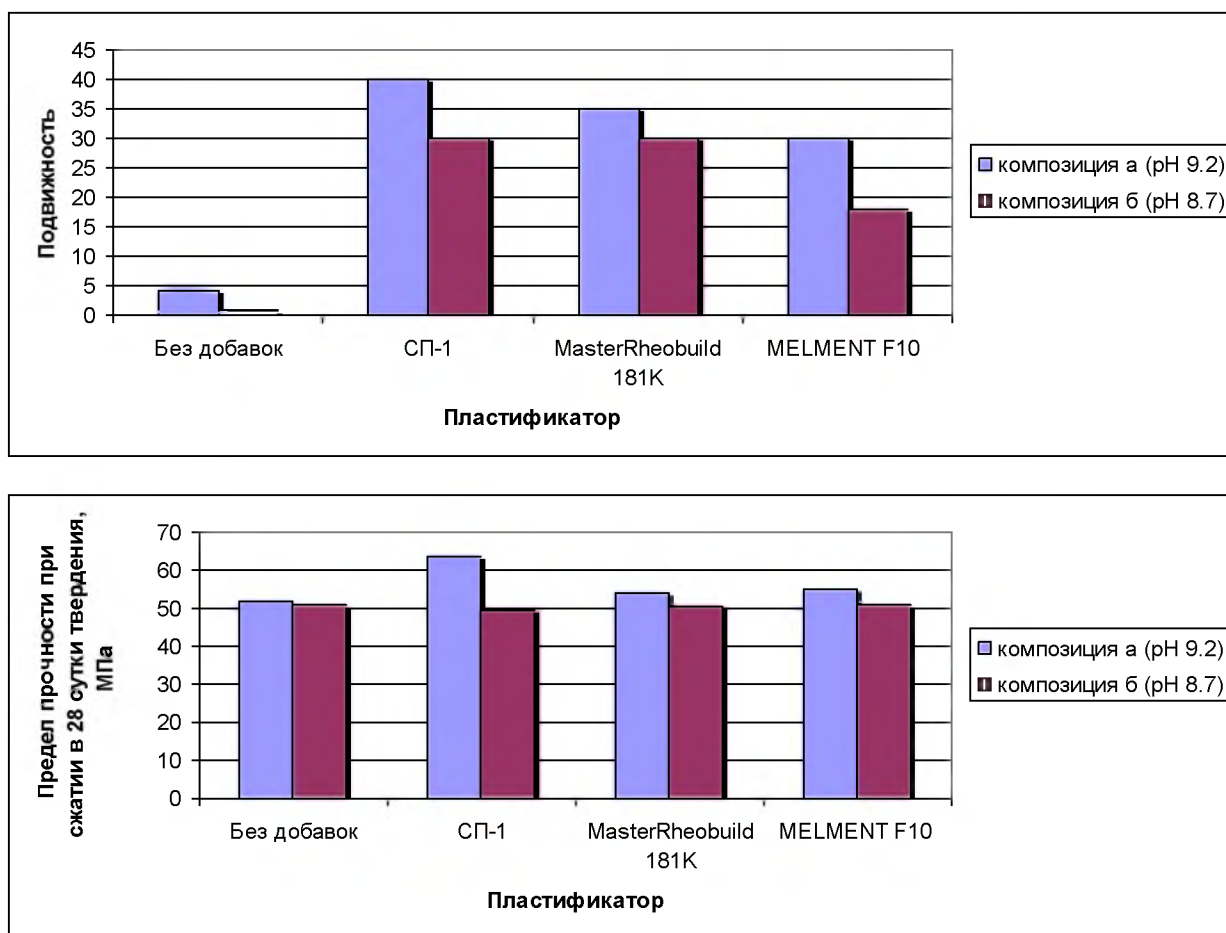


Рис. 6.21 Сравнение подвижности магниального теста и прочности продуктов его твердения при использовании добавок-пластификаторов

Полученный эффект увеличения прочности вероятнее всего связан с лучшей формуемостью смесей, что привело к формированию более однородных образцов. Механизм действия рассматриваемых пластификаторов традиционно связывают с адсорбцией на гидратных новообразованиях, при этом продолжительность пластифицирующего действия обеспечивается избытком суперпластификатора в жидкой фазе. Образование адсорбционного слоя вокруг частиц хлормagneзиальной композиции приводит к дефлокуляции, изменению электрокинетического потенциала и, как следствие, к увеличению объема дисперсионной среды и сил электростатического отталкивания [62]. Судя по полученным в эксперименте результатам, осаждение добавки происходит на частицах хлормagneзиальной композиции, содержащих хлориды, т.к. действие добавок

на композиции с меньшим содержанием хлорида магния выражено сильнее. Увеличение эффекта пластифицирования возможно при увеличении дозировки добавки, однако это может привести к значительному замедлению твердения и набора прочности.

Проведенный анализ микроструктуры магнезального камня, модифицированного добавкой-пластификатором (рис. 6.22 и 6.23), показал увеличение однородности структуры и сглаживание скола образцов при введении добавки. Это объясняется лучшим уплотнением смеси при формовании, что обеспечивает однородность структуры, в т.ч. на микроуровне. По микрофотографиям видно, что форма и размер кристаллов новообразований после модифицирования не меняются, происходит лишь их более тесное срастание между собой. При этом параллельно проводили микроанализ состава магнезального камня, который показал, что при модифицировании хлормagneзальных композиций значительных изменений в химическом составе также не происходит.

Таким образом, пластифицирование хлормagneзальных смесей возможно при использовании добавок на нафталин- или меламинформальдегидной основе.

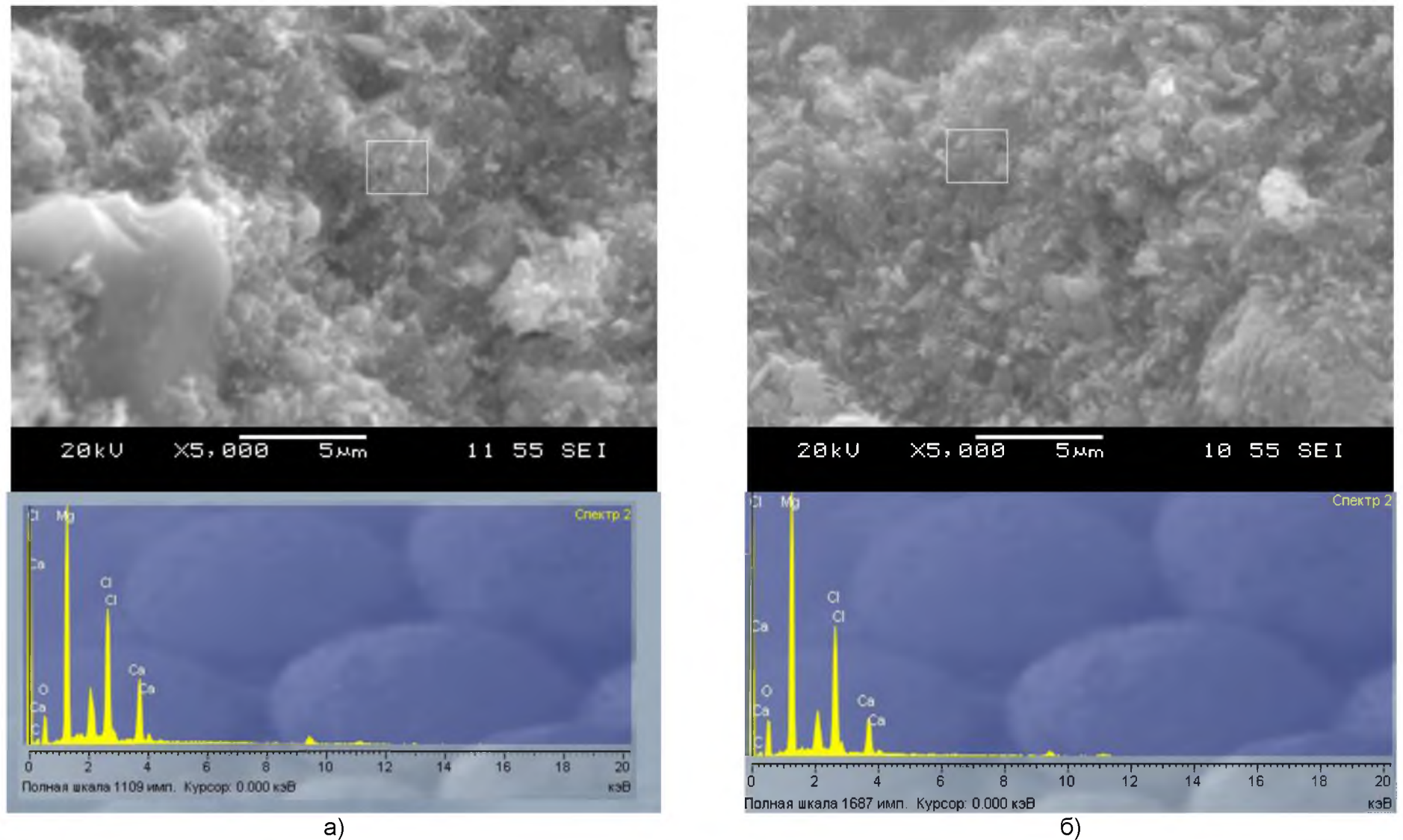
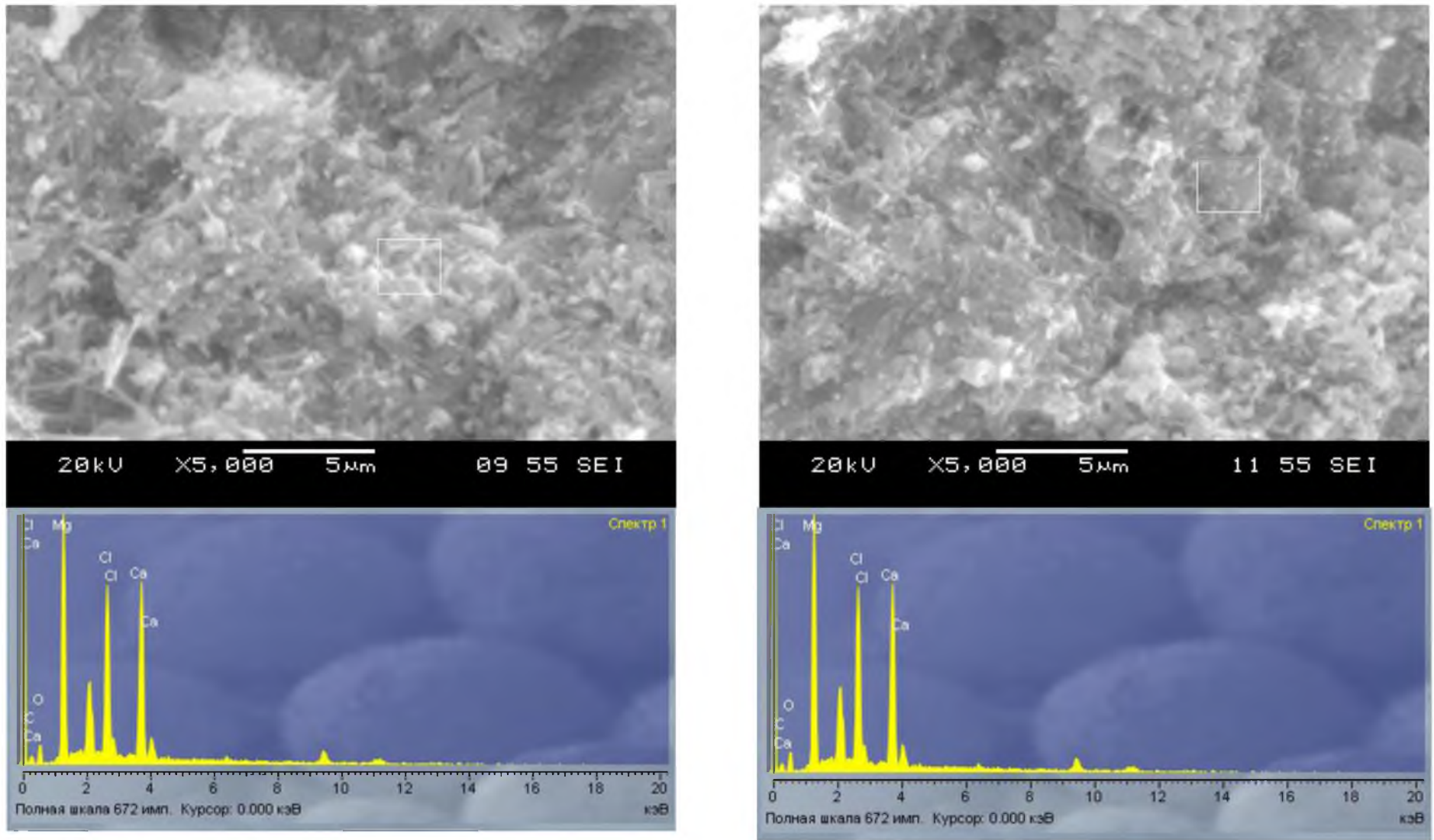


Рис. 6.22 Микрофотографии скола магниального камня и результаты микрорентгеноструктурного анализа, полученного из хлормagneзиальной композиции «а» (рН 9.2) в возрасте 28 суток

а) без добавки; б) с добавкой СП-1 (1,2 %)



без добавки

с добавкой СП-1 (1,2 %)

Рис. 6.23 Микрофотографии скола магниального камня и результаты микрорентгеноструктурного анализа, полученного из хлормagneзиальной композиции «б» (рН 8.7) в возрасте 28 суток

а) без добавки; б) с добавкой СП-1 (1,2 %)

6.4 Регулирование скорости схватывания и твердения хлормagneзиальных композиций

В настоящее время происходит значительное расширение номенклатуры строительных материалов, производящихся на основе магнезиальных вяжущих, так, бурно развивается производство стекло-магнезиальных листов (СМЛ), пазогребневых звукоизоляционных перегородок, сухих строительных смесей. Зачастую производители этих материалов сталкиваются с проблемами регулирования сроков схватывания и твердения магнезиальных композиций. Например, для производства пазогребневых перегородок необходимо стремиться к ускорению схватывания и твердения для увеличения оборачиваемости форм. В то же время производители сухих строительных смесей должны обеспечить длительную живучесть своих материалов, т.е. замедлить схватывание без потери конечной прочности. В технологии СМЛ могут встречаться оба случая. При непрерывном способе производства, когда время от приготовления смеси до ее укладки занимает не больше пяти минут, желательно ускорение схватывания и твердения, а при периодически работающем смесителе требуется обеспечить длительную сохраняемость свойств смеси для обеспечения качества ее укладки и формования.

В технологии вяжущих веществ и материалов на их основе известны два основных механизма замедления процессов схватывания и твердения. Во-первых, это понижение растворимости исходных минералов вяжущего, с этой целью используют слабые электролиты и неэлектролиты (для гипса), такие как аммиак, этиловый спирт, лимонную и винную кислоты. Во-вторых, используется эффект поверхностно-активных веществ осаждаться на зернах вяжущего и в начальный период препятствовать проникновению жидкой фазы к зерну, что замедляет процессы гидратации, для этого применяют средне- и слабопластифицирующие добавки повышенной концентрации,

например, ЛСТ, кремнийорганические жидкости, этилгидридсесквиоксан, гексаметафосфат, животный клей, крахмал, декстрин и т.д. [116, 117, 118]. Побочным эффектом всех добавок-замедлителей схватывания является снижение прочности материалов в нормативном возрасте.

Ускорение схватывания производят противоположным способом – повышая растворимость новообразований в водной среде, в основном это добавки сильных электролитов, не имеющие одноименных с минералами вяжущих ионов. Кроме того, используют кристаллические затравки – искусственные центры кристаллизации, что приводит к более быстрому росту кристаллических новообразований.

Для выявления добавок, способных регулировать скорость схватывания и твердения, провели эксперимент, результаты которого представлены в табл. 6.8. Для эксперимента использовали порошок вяжущего, полученный обжигом магнезита, с содержанием активного оксида магния 75 %. Порошок вяжущего затворяли водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³ до получения теста магнезимального вяжущего нормальной густоты.

Табл. 6.8

Результаты определения свойств хлормagneзимальных композиций с добавками, регулирующими скорость схватывания и твердения

Добавка	Количество добавки, %	Сроки схватывания, мин		R _{сж} , (МПа)	R _{изг} , (МПа)
		начало	конец		
Без добавки	0	80	130	37,6	71,2
Хлорид марганца	1	160	200	31,0	56,0
Бихромат натрия	1	100	160	27,5	62,4
Хлорид натрия	1	90	125	38,2	75,9
Сульфат железа	1	85	105	38,0	80,1
Хлорид никеля	1	80	135	36,3	79,3
Сульфат натрия	1	80	130	36,8	79,6
Хлорид железа	1	45	95	40,2	80,6
Хлорид аммония	1	40	85	43,0	81,0
ЛСТ	1	90	140	32,0	65,0
	3	150	210	10,2	33,0

Зависимости начала схватывания и прочностей от вида добавки представлены на рис. 6.24.

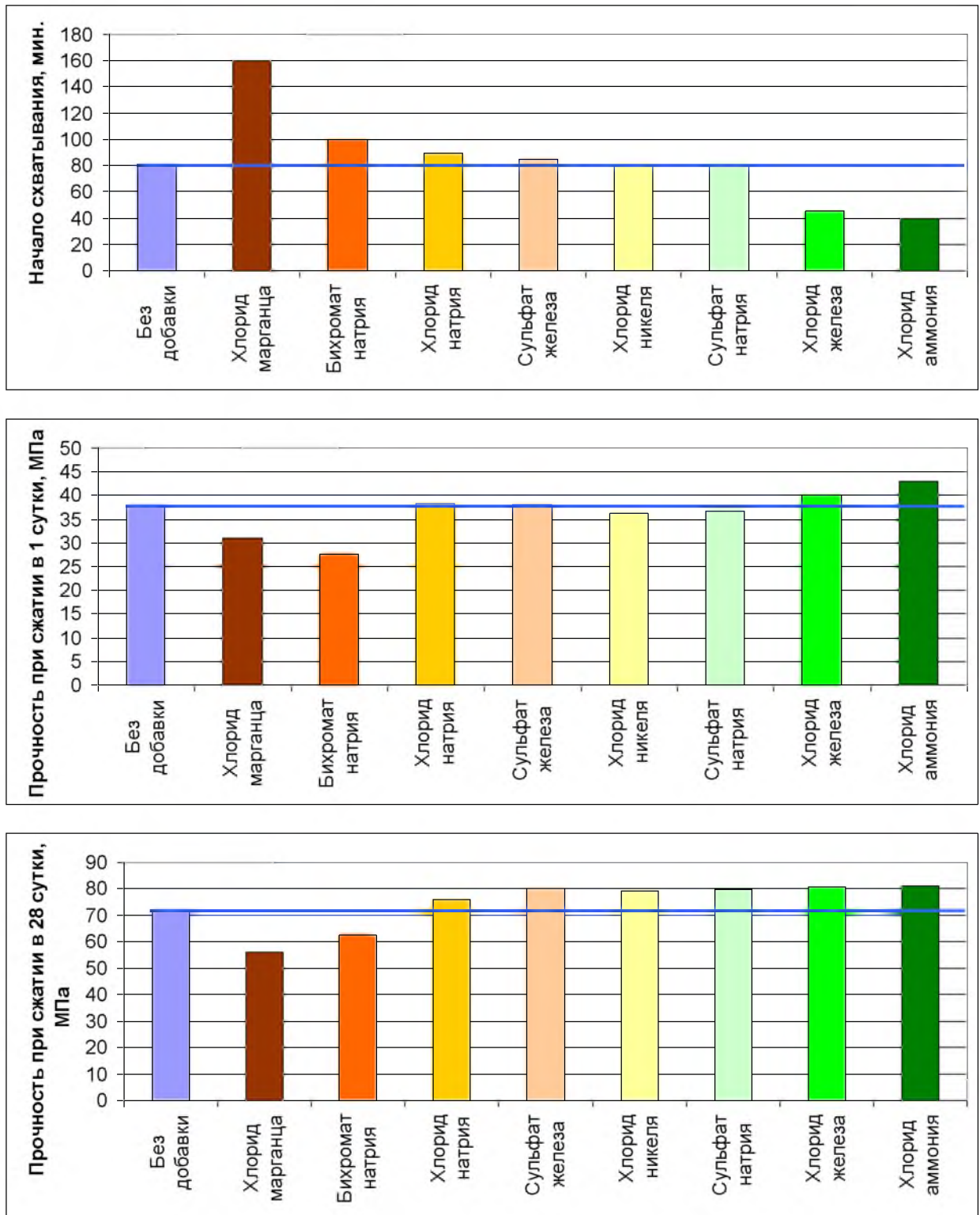


Рис. 6.24 Зависимости начала схватывания теста магнезиального вяжущего и прочностей магнезиального камня от вида добавки

Как видно из результатов табл. 6.6, все выбранные добавки, в той или иной степени оказывают влияние на скорость схватывания и твердения хлормagneзиальной композиции. Добавки, замедляющие сроки схватывания, снижают прочность образцов во все сроки твердения. Добавки ускорители

схватывания соответственно повышают прочность магнезимального камня, что заметно как в первые сутки, так и марочном возрасте.

Как известно, растворимость гидроксида магния, который образуется в первую очередь после затворения вяжущего, представляет собой кривую круто нисходящую с увеличением рН раствора [253]. Таким образом, добавки, способствующие закислению среды, являются ускорителями, а те, что имеют щелочную реакцию – замедлителями. В случае с хлоридом аммония его ускоряющее действие объясняется растворением гидроксида магния за счет связывания катионами аммония гидроксид-ионов из насыщенного раствора над осадком гидроксида магния в виде слабого основания – гидрата аммиака [146]. Действие ЛСТ связано с созданием на поверхности частиц вяжущего пленок, препятствующих гидратации зерен вяжущего в начальный период времени. Необходимо отметить, что при введении лигносульфаната прочность снижается более чем в два раза, вероятнее всего из-за ослабления контакта между кристаллами новообразований.

По результатам эксперимента можно сделать заключение, что управление скоростью твердения хлормagneзимальных композиций эффективнее всего производить с помощью добавок, изменяющих рН среды до начала схватывания. Добавки, способствующие повышению кислотности среды, увеличивают растворимость гидроксида магния и увеличивают скорость гидратации частиц вяжущего. При повышении щелочности среды происходит замедление процесса гидратации и увеличение сроков схватывания хлормagneзимальных композиций.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Установлено, что при гидратации хлор- и сульфомагнезиальных композиций скорость твердения обратнопропорциональна размеру кристаллов периклаза, а величина тепловыделения прямопропорциональна содержанию активного оксида магния в вяжущем.

2. Процесс гидратации хлормagneзиальных композиций является последовательной цепочкой образования гидроксида, пентаоксигидрохлорида и триоксигидрохлорида магния, причем эти процессы могут попарно накладываться друг на друга; для сульфомагнезиальных композиций эта последовательность состоит из двух новообразований: гидроксида и оксигидросульфата магния.

3. Изменение плотности хлоридного затворителя в существенной степени определяет термокинетику, скорость твердения и фазовый состав хлормagneзиальных композиций в отличие от плотности сульфатного затворителя, изменение которой практически не влияет на характер термокинетических кривых. Установлено, что твердение сульфомагнезиальных композиций происходит с формированием гидроксида магния в слабозакристаллизованной форме, при этом повышение плотности сульфатного затворителя практически не увеличивает прочность сульфомагнезиального камня, не смотря на рост количества гидрооксисульфата магния.

4. У бездобавочных хлор- и сульфомагнезиальных композиций отсутствует индукционный период перед началом гидратации, что объясняет малую сохраняемость подвижности магнезиальных смесей.

5. Высокие характеристики хлормagneзиальных композиций (прочность при сжатии до 90 МПа, водостойкость по коэффициенту размягчения 0,6-0,85, отсутствие высоло- и трещинообразования) обеспечиваются полнотой процесса гидратации вяжущего и формированием фазового состава из стабильных гидрооксихлоридов магния при условии соблюдения

соотношений между оксидом магния, хлоридом магния и водой (MgCl_2/MgO от 0,2 до 0,6 при $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ от 1,3 до 1,7).

6. Наиболее эффективными пластификаторами магниевых композиций являются добавки на меламин- и нафталинсульфоформальдегидной основе, а регуляторами скорости схватывания и твердения добавки минеральных солей, способные изменять pH твердеющей композиции. При этом добавки, повышающие кислотность среды (такие как хлорид железа и аммония), ускоряют гидратацию вяжущей композиции за счет увеличения растворимости гидроксида магния, а понижающие кислотность (такие как сульфат железа) замедляют процесс гидратации и удлиняют сроки схватывания хлормagneзиевых композиций.

7 ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАЗРАБОТАННЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Современная строительная индустрия испытывает потребность в эффективных, экологически чистых материалах с высокими физико-механическими свойствами, которые позволяют снизить ресурсо- и энергозатраты при на свое производство и проведение строительных, монтажных, отделочных работ, одновременно обеспечивая комфортные условия для жизни человека. Все выше перечисленное в полной мере относится к материалам на основе магнезиальных вяжущих. Энергоэффективность материалов на основе магнезиальных вяжущих обусловлена тем, что они не требуют тепловой обработки при твердении, т. к. быстро набирают прочность при температуре от 0 до 20 °С. Ресурсосбережение достигается за счет их высокой прочности, что снижает расход вяжущих, кроме того, магнезиальные вяжущие хорошо совместимы с побочными продуктами промышленности, например, с опилками, шлаками, золами и т.д. Хлормagneзиальные композиции на основе магнезиальных вяжущих не только экологически безопасны, но и обладают уникальными антисептическими и радиационнозащитными свойствами. Наиболее востребованными магнезиальными строительными материалами на сегодняшний день являются сухие строительные смеси различного назначения, стекло-магнезиальные листы и акустические перегородки.

7.1 Стекло-магнезиальные листы (СМЛ)³

7.1.1 Проблемы производства, применения и пути развития СМЛ

В последнее десятилетие большой популярностью у строителей-отделочников пользуются стекло-магнезиальные листы (СМЛ). Это композиционный листовой отделочный материал на основе магнезиального вяжущего, листы твердеют в естественных условиях и уже в 1-3 сутки набирают требуемую прочность, что позволяет отнести их к разряду

³ Исследования выполнены при участии к.т.н. Орлова А.А.

энергоэффективных материалов. Кроме магниальных вяжущих для производства СМЛ также традиционно используют: затворитель – водный раствор бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); легкие заполнители (опилки, перлит и др.); наполнители; армирующую сетку; спанбонд (нетканый, щелочестойкий полимерный материал); техническую пену. СМЛ производят по технологической схеме, приведенной на рис. 7.1. При этом может использоваться как линия со смесителем периодического, так и непрерывного действия.



Рис. 7.1 Технологическая схема производства стекло-магнезиальных листов

Согласно характеристикам, заявляемым производителями СМЛ в технических условиях [261, 262, 267], листы обладают высокими физико-механическими и технико-эксплуатационными свойствами: прочность при изгибе – не менее 17 МПа, коэффициент размягчения – не менее 0,8, негорючесть – НГ, коэффициент паропроницаемости – не менее 0,07 мг/(м*час*Па), гигроскопичность – не более 8 %. Такие характеристики СМЛ

определяют широкий спектр их применения для внутренней отделки помещений с любым температурным и влажностным режимом. Известен также положительный опыт применения СМЛ в наружной отделке зданий в условиях мягкого климата [26]. Однако при множестве достоинств производство и применение СМЛ в России довольно ограничено. В связи с этим, необходим анализ и устранение причин, сдерживающих развитие конкурентоспособности стекло-магнезиальных листов в России. Такими причинами на наш взгляд являются:

- а) неадаптированные к условиям России и недостаточно эффективные технологии;
- б) отсутствие единых нормативных документов на производство и применение стекломагнезиальных листов;
- в) дефицит магнезиального вяжущего в РФ;
- г) нестабильность свойств магнезиального вяжущего российского производства;
- д) набухание и коробление СМЛ при длительном и/или многократном увлажнении и низкая долговечность при эксплуатации во влажных условиях;
- е) выделение вредных и опасных веществ в условиях пожара;
- ж) отсутствие специально разработанных комплектных систем монтажа СМЛ.

а) Неадаптированные к условиям России и недостаточно эффективные технологии.

Производства СМЛ, организованные в настоящее время в России, в некоторых случаях основаны на китайских технологиях, с применением устаревших технологических линий периодического действия и китайского сырья. В связи с тем, что российские материалы значительно отличаются по свойствам от китайских и выпускаются по стандартам РФ, необходима адаптация таких производств к особенностям российского сырья и создание непрерывных технологических линий.

б) Отсутствие единых нормативных документов на производство и применение стекло-магнезиальных листов

Основной проблемой производства СМЛ является отсутствие на них в РФ единых нормативных документов. В настоящее время каждый производитель работает в соответствии с собственными техническими условиями. В связи с этим, нет единых методов испытания стекломагнезиальных листов, единых требований к их свойствам и к свойствам сырьевых материалов, различными производителями по-разному трактуются технические термины. Такая ситуация дезориентирует потребителя, затрудняет сравнение характеристик листов разных производителей [43, 109, 261, 262]. В табл. 7.1 приведены сравнительные данные требований нормативных документов различных производителей. Как видно из представленных данных, технические характеристики СМЛ разных производителей очень сильно различаются между собой не только по показателям свойств материалов, но и по самим нормируемым характеристикам материала. В связи с этим, необходимо создание и принятие единого нормативного документа, согласно которому СМЛ будут производиться и использоваться на территории РФ.

Сравнение технических условий на стекло-магнезиальные листы различных производителей

Торговая марка [нормативный документ]	Толщина листа, мм	Плотность, кг/м ³	Разбухание по толщине, %, не более	Предел прочности при изгибе в сухом состоянии, МПа	Предел прочности при изгибе во влажном состоянии, МПа	Морозо- стойкость	Водопогло- щение, %, не более	Паропро- ницаемость, мг/ (м*час*Па)	Сорбционная влажность (гигро- скопичность), %
MAGELAN [267]	6-10	Не менее 700	1	6-10	6-10	F15	35	–	–
ECOLIST [262]	3-14	550-1200	–	Не менее 8	–	F75	–	не менее 0,07	не более 8
СМЛ (Китай) [43]	2-20	500-1750	0,6	2-50	–	–	–	–	не более 8
СМЛ-Пласт [261]	3-14	550-1200	–	Не менее 8	–	F75	–	не менее 0,07	не более 8

в) Дефицит магнезиального вяжущего в РФ

Несмотря на «разнообразие» нормативной базы производство СМЛ в последние годы развивается очень интенсивно, что приводит к дефициту магнезиальных вяжущих. Возникшая ситуация обуславливает необходимость применения для получения вяжущих другого сырья, альтернативного каустическому магнезиту, например, брусита или доломитов. При правильном обжиге этих пород, вяжущие характеризуются стабильными свойствами и могут обеспечить СМЛ надлежащее качество. Но, замена применяемого в СМЛ магнезиального вяжущего из магнезита, на бруситовое или доломитовое, обязательно предусматривает корректировку его состава.

г) Нестабильность сроков схватывания и некоторых других свойств магнезиального вяжущего российского производства.

Вне зависимости от используемого сырья, сроки схватывания вяжущего могут изменяться в широком диапазоне. Установлено, что недостаточная сохраняемость подвижности смеси, обусловленная быстрым схватыванием магнезиального вяжущего, является причиной до 50 % брака при производстве СМЛ. Эту проблему можно решить введением непрерывной технологии производства или регулированием сроков схватывания магнезиального вяжущего добавками, что позволит увеличить сохраняемость подвижности смеси, используемой на технологических линиях периодического действия. Применяя замедлители схватывания, к которым относятся бихромат натрия, хлорид марганца, можно увеличить время живучести смеси до 160 минут. Однако использование замедлителей схватывания зачастую приводит к снижению прочности готовых листов. Устраняется этот негативный эффект дополнительным введением добавок ускорителей процессов твердения магнезиального вяжущего, таких как хлорид железа, сульфат железа, хлорид натрия. Ускорители твердения и замедлители схватывания могут использоваться и отдельно, изменяя свойства магнезиального вяжущего при необходимости. В каждом отдельном

случае вид добавки, ее дозировка должны определяться индивидуально, исходя из свойств исходного сырья.

д) Набухание и коробление СМЛ при длительном и/или многократном увлажнении и низкая долговечность при эксплуатации во влажных условиях

Как известно, магнезиальное вяжущее не является водостойким вяжущим, однако производители листов указывают, что коэффициент их размягчения составляет более 0,8, что характеризует СМЛ как водостойкий материал, который можно применять в помещениях любой влажности (в т.ч. душевых, банях, в наружной отделке и т.д.). Связано это с тем, что высокую прочность листов при изгибе обеспечивают стеклосетка и прочность ее сцепления с основным слоем СМЛ. Опыт показывает, что при однократном насыщении в процессе испытания листов на водостойкость по стандартной методике сцепление сетки с основным слоем практически не нарушается и предел прочности при изгибе стекломагнезиальных листов снижается незначительно. В реальных условиях, в процессе эксплуатации при длительном и/или многократном увлажнении и высушивании довольно гигроскопичного материала происходит растворение и вымывание из магнезиального камня гидрооксида магния и разложение гидрооксихлоридов магния, что ведет к снижению прочности основного слоя и прочности сцепления основного слоя со стеклосеткой. Это значительно снижает предел прочности при изгибе, а также вызывает набухание и коробление СМЛ (рис. 7.2).



Рис. 7.2 Фотографии некачественных стекло-магнезиальных листов после длительной эксплуатации в условиях высокой влажности (~90%)

Таким образом, «обычный» СМЛ нельзя применять во влажных помещениях, а методику оценки водостойкости СМЛ необходимо пересмотреть. Методика оценки водостойкости должна включать в себя многократное увлажнение и высушивание (в течение 20 циклов) с фиксацией изменений внешнего вида и деформаций образцов. Одним из способов повышения стойкости СМЛ при эксплуатации во влажных условиях является покрытие листов со всех сторон водонепроницаемыми составами, например, акриловыми или другими полимерными покрытиями [113]. Кроме этого, существуют другие способы повышения водостойкости за счет введения компонентов-добавок, связывающих гидроксид магния в нерастворимые силикаты магния, такими добавками являются: доменные шлаки, золы ТЭС, микрокремнезем и др. [16, 158, 159, 160, 242]. Также полная или частичная замена затворителя на ортофосфорную кислоту и ее соли также приводит к эффективному повышению водостойкости [18, 110, 251], однако при этом значительно ускоряется загустевание формовочной смеси и снижение прочности получаемого материала [251]. Повышение водостойкости магнезиального вяжущего эффективно осуществляется путем введения в сырьевую смесь веществ, содержащих ионы трехвалентного железа и других модифицирующих добавок [110, 111, 156]. Эти добавки также позволяют снизить гигроскопичность стекломagneзиальных листов. Несмотря на то, что гигроскопичность отделочных материалов позволяет регулировать влажность в помещении и обеспечивать комфортные условия в жилище, но для СМЛ, затворенных раствором бишофита гигроскопичность достигает 20 %, что выше допустимого значения 8%. Это приводит к снижению эксплуатационных свойств изделий, к образованию конденсата на поверхности листов, отслоению финишных отделочных покрытий, короблению и неравномерному изменению цвета листов. Получить лист с гигроскопичностью не более 8% можно не только введением специальных добавок, но и использованием в качестве затворителя магнезиального вяжущего раствора сульфата магния. Но такая замена затворителя приводит к

снижению прочности более чем в 2 раза [155, 243, 285].

е) Выделение вредных и опасных веществ в условиях пожара

Также как и вода, огонь разрушает СМЛ, в связи с этим, перспективным направлением для их модификации является получение «противопожарных» листов, негорючих, не выделяющих при высоких температурах вредных веществ, препятствующих распространению огня, защищающих конструкционные элементы от воздействия высоких температур. В «обычных» СМЛ в качестве одного из легких заполнителей используются опилки, которые в процессе производства листов пропитываются соевым раствором. Из-за этого под воздействием высоких температур возгорания листа не происходит, но выделяется большое количество углекислого газа в результате их тления. Еще одним отрицательным моментом при нагревании СМЛ является выделение хлора или соляной кислоты в процессе разложения минералов, составляющих магнезиальный камень. Такие листы сдерживают распространение пламени и защищают несущие конструкции, но могут быть угрозой здоровью и жизни людей при пожаре. Таким образом, для получения «противопожарных» листов необходимо отказаться от использования опилок, а также получить магнезиальный камень, либо не разлагающийся при температурах до 1200 °С, либо в процессе разложения не выделяющий вредных веществ. С этой целью необходимо использовать в качестве затворителя ортофосфорную кислоту или содержащие ее побочные продукты промышленности.

ж) Отсутствие специально разработанных комплектных систем монтажа СМЛ

Для монтажа СМЛ часто используются системы, разработанные под гипсовые листовые материалы. Но, во-первых, для СМЛ должно быть исключено жесткое крепление листов на каркасе. Во-вторых, некоторые негативные явления, в частности, использование шпаклевок, предназначенных для гипсовых материалов, не обеспечивает достаточного сцепления с поверхностью листов и в процессе эксплуатации может привести

к отслоению не только шпаклевочного слоя, но отделочного слоя СМЛ. Кроме того, незащищенные от коррозии элементы крепежа со временем начинают корродировать, особенно при высокой гигроскопичности листов. Решением этого вопроса может стать разработка и производство сопутствующих листам специализированных материалов, составляющих систему монтажа, которая обеспечит долговечность конструкций. В частности, простым и необходимым шагом является разработка и производство магнезиальных шпаклевок для выравнивания листов и их стыков.

7.1.2. Модифицирование составов СМЛ на основе вяжущего из брусита для повышения их качества

С целью получения эффективных качественных СМЛ с пониженной плотностью, при достаточном уровне прочности, на основании предварительно проведенных исследований рассчитали составы, представленные в табл. 7.2. В них отсутствуют опилки для повышения пожаробезопасности, вместо опилок вводится перлит, который играет роль легкого огнестойкого наполнителя, не подверженного набуханию. В качестве затворителя принят бишофит, а для снижения гигроскопичности разрабатываемых листов на основе хлормагнезиальной композиции использовали оксид трехвалентного железа в виде никелевого шлака производства ОАО «Уфалейникель» [156]. Сохраняемость подвижности смеси обеспечивали путем замедления сроков схватывания добавкой хлорида марганца ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ч.). Зависимость сохраняемости подвижности и прочности материала при изгибе в 28 суток нормального твердения (на базовом составе, табл. 7.2) от количества добавки приведена на рис. 7.3.

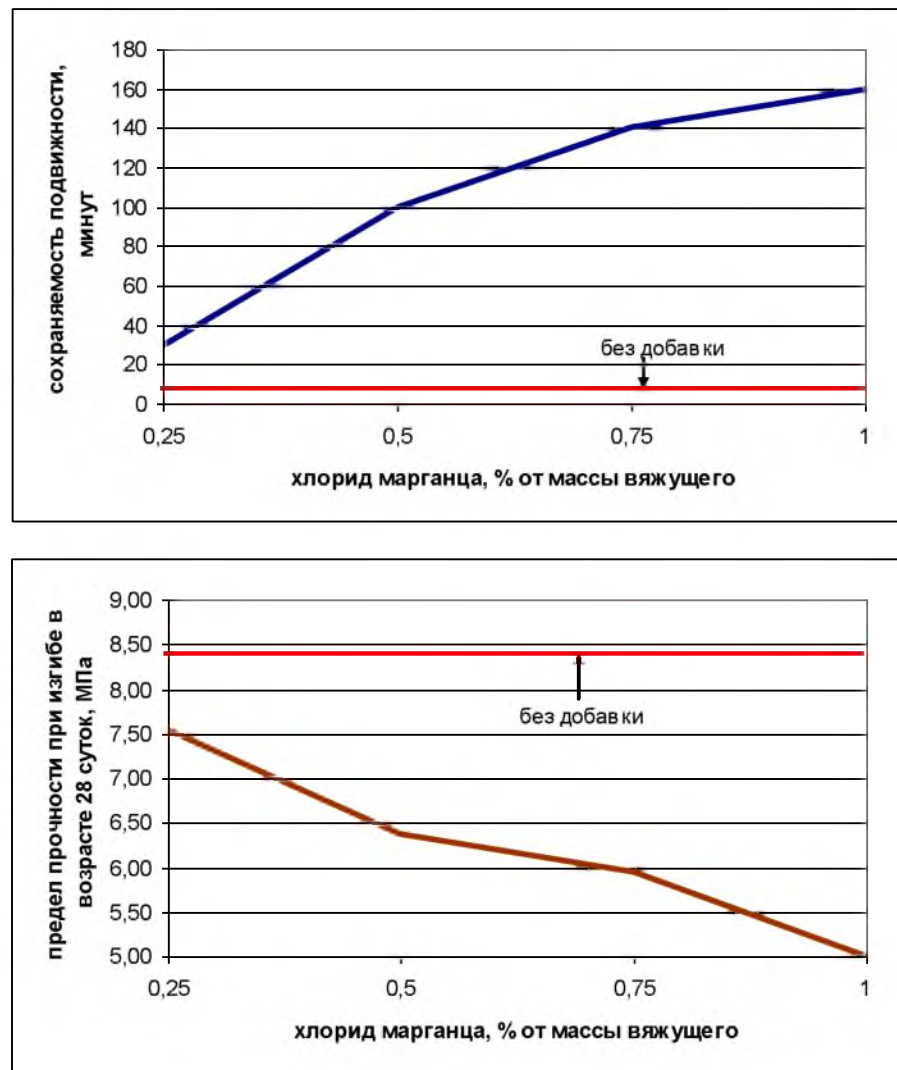


Рис. 7.3 Сохраняемость подвижности смеси для стекло-магнезиальных листов и прочность при изгибе стекло-магнезиальных листов в зависимости от количества добавки хлорида марганца

Как видно из представленной зависимости, при введении добавки-замедлителя сроков схватывания значительно снижается прочность материала, для устранения этого эффекта в состав композиции вводили добавку-ускоритель твердения – хлорид железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч.), которая в оптимальном количестве способствует повышению прочности, не влияя на сохраняемость смеси для СМЛ (рис. 7.4).



Рис. 7.4 Прочность стекло-магнезиальных листов при изгибе в зависимости от количества добавки хлорида железа

Рабочие дозировки добавки хлорида железа составляют 0,40-0,75 % от массы вяжущего при максимуме прочности при 0,5 %. Составы смесей для СМЛ представлены в табл. 7.2. Образцы СМЛ готовили следующим образом: порошок вяжущего смешивали с легким заполнителем и добавкой-модификатором, затем добавляли водный раствор затворителя. Затем формовали образцы-плитки с размерами 4*1*16 см, у которых определяли прочность при изгибе, гигроскопичность и плотность. Результаты эксперимента приведены в табл. 7.3.

Наиболее выгодным сочетанием свойств обладает СМЛ следующего состава: магнезиальное вяжущее, перлит 4 % (здесь и далее компоненты указаны в % от массы вяжущего), никелевый шлак 10 %, добавка хлорид марганца 0,5 %, хлорид железа 0,5 %, затворенные водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³ в соотношении затворитель/вяжущее 0,63. Что в пересчете на 1 м³ и на 1 м² листа толщиной 6 мм составит:

	кг/1 м ³	кг/1 м ² СМЛ толщиной 6 мм
магнезиальное вяжущее из серпентинизированного брусита	750,0	4,50
раствор бишофита плотностью 1,2 г/см ³	472,5	2,84
перлит фракции 0-2 мм	30,0	0,18
хлорид марганца	3,8	0,02
хлорид железа	3,8	0,02
сумма	1260,0	7,56

Табл. 7.2

Составы смесей для стекло-магнезиальных листов

№	вяжущее	затворитель	перлит, % от массы вяжущего	добавка никелевого шлака, % от массы вяжущего	добавка хлорида марганца, % от массы вяжущего	добавка хлорида железа, % от массы вяжущего
базовый	магнезиальное из серпентинизированного брусита, полученное по разработанной энергоэффективной технологии с содержанием активного оксида магния 76 %	водный раствор бишофита плотностью 1,2 г/см ³	опилки 10%	—	—	—
1			2	10	0,5	0,5
2			3			
3			4			
4			5			

Табл. 7.3

Свойства стекло-магнезиальных листов

№	перлит, % от массы вяжущего	отношение затворитель/вяжущее	плотность, г/см ³	предел прочности при изгибе, МПа	гигроскопичность, %	изменение линейных размеров при увлажнении, мм/м	сохраняемость смеси, мин.	примечание
базовый	опилки 10%	0,72	1,37	8,4	14,0	1,5	5	
1	2	0,52	1,49	10,6	6,2	0,2	60-70	необходимо обеспечить перемешивание не менее 5 минут для полного смачивания заполнителя
2	3	0,56	1,32	9,7	6,0	0,2		
3	4	0,63	1,26	8,9	5,9	0,3		
4	5	0,68	1,18	8,0	5,6	0,3		

Предлагаемый состав обеспечивает СМЛ низкую гигроскопичность, что решает проблему коробления и набухания материала, повышенную прочность при изгибе и экономию бишофита благодаря низкому отношению затворитель/вяжущее, сохраняемость смеси не менее часа, что обеспечит качественную укладку и уплотнение и снизит количество брака, при этом обеспечивается невысокая плотность изделий. При внедрении результатов для ООО «Магний» были разработаны технические условия ТУ 5742-001-91330559-2012 «Листы ECOLIST для наружной и внутренней отделки. Технические условия».

7.2 Взаимодействие магнезиальных вяжущих с различными плотными заполнителями²

Согласно многочисленных исследований [2, 44, 52, 54, 76, 86, 92, 93, 158, 159, 160, 188, 192, 193, 194, 202, 234, 281, 296] определяющую роль в прочности в прочности композиционных материалов, помимо соотношения затворитель/вяжущее, играет адгезия камня вяжущего к наполнителям. Это свойство согласно химической «теории обмена» определяется видом наполнителя. Для проведения опыта были выбраны следующие заполнители: молотый доломит, пески с различным содержанием аморфного кремнезема, а также наполнители: молотый магнезит, тальк и микрокальцит. Их свойства приведены в табл. 2.4.

У песков и молотого доломита предварительно отсевали фракции свыше 1,25 мм. Свойства вяжущих из серпентинизированного брусита и доломита, использованных для эксперимента, приведены в табл. 5.1. Для выявления особенностей сцепления магнезиальных вяжущих с различными заполнителями и наполнителями изготовили образцы с соотношением вяжущего к наполнителю 1:1,5, затворение проводили водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см³ до достижения нормальной густоты (по методике для вяжущих). Результаты определения физико-механических свойств композиций представлены в табл. 7.4.

² Исследования выполнены при участии к.т.н. Носова А.В.

Свойства строительных растворов на основе хлормagneзиальных композиций в зависимости от вида заполнителей и наполнителя

	Вид заполнителя/ наполнителя	Вязущее из серпентинизированного брусита			Вязущее из доломита		
		Отношение затворитель/ вязущее	Внешний вид покрытия в тонком слое*	Предел прочности при сжатии в 28 суток, МПа	Отношение затворитель/ вязущее	Внешний вид покрытия в тонком слое*	Предел прочности при сжатии в 28 суток, МПа
Заполнитель	Доломит молотый	0,83	Нет трещин	58,1	0,84	Нет трещин	76,2
	Белоносовский песок	0,80	Нет трещин	57,3	0,82	Нет трещин	77,0
	Песок «Хлебороб-2»	0,85	Нет трещин	59,8	0,85	Нет трещин	74,3
	Баландинский песок	0,85	Растрескивание	30,5	0,85	Растрескивание	31,6
	Привольский песок	0,85	Растрескивание	31,9	0,85	Растрескивание	28,3
Наполнитель	Магнезит молотый	0,88	Нет трещин	57,8	0,87	Нет трещин	68,0
	Микрокальцит	1,02	Нет трещин	54,4	1,00	Нет трещин	66,5
	Тальк ТМК-24	1,35	Растрескивание	26,4	1,34	Растрескивание	30,0

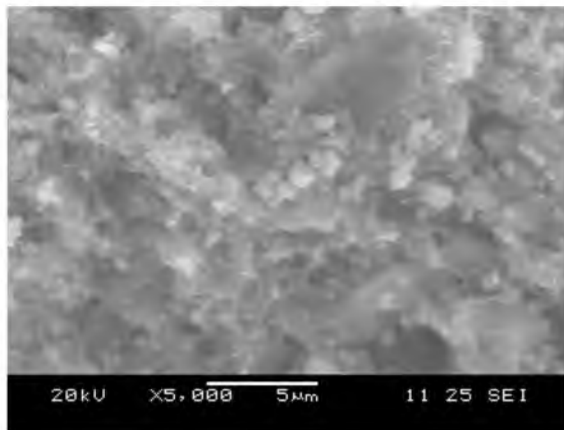
* для растворов на заполнителях толщина слоя составляла 3-5 мм, для смесей на наполнителях 1-2 мм

Из табл. 7.4 видно, что среди заполнителей близкие прочности показывают композиции на доломите, Белоносовском песке и песке месторождения Хлебоборб-2. Значительно меньшую прочность имеют образцы на заполнителях с повышенным содержанием аморфного кремнезема – песках Привольского и Баландинского месторождений. Среди наполнителей минимальной прочностью обладают материалы с тальком. Композиты с молотым магнезитом и микрокальцитом имеют близкие прочности, что связано с их карбонатной природой. Кроме этого, отмечено растрескивание матриалов на песках с повышенным содержанием аморфного кремнезема и тальке при их нанесении тонким слоем.

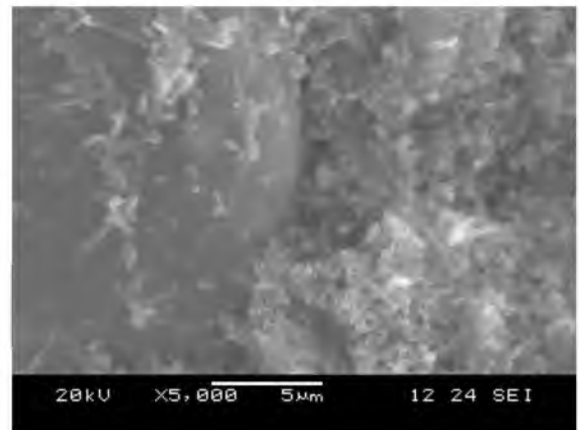
Для выявления особенностей сцепления заполнителей и наполнителей с хлормagneзиальным камнем провели микроскопический анализ, полученные микрофотографии представлены на рис. 7.5-7.6.

По микрофотографиям видно, что скол материала с карбонатными заполнителями и наполнителями (молотым доломитом (рис. 7.5а, 7.6а), магнезитом (рис. 7.5б, 7.6б) и микрокальцитом (рис. 7.5д, 7.6д)) имеет наиболее однородную структуру, наполнитель распределен в структуре равномерно и срастается всей площадью поверхности с магнезиальным камнем, зона контакта между заполнителем и камнем вяжущего почти незаметна. При этом скол происходит как по магнезиальному камню, так и по заполнителю, что говорит о близкой прочности магнезиального камня, карбонатного заполнителя и зоны их контакта.

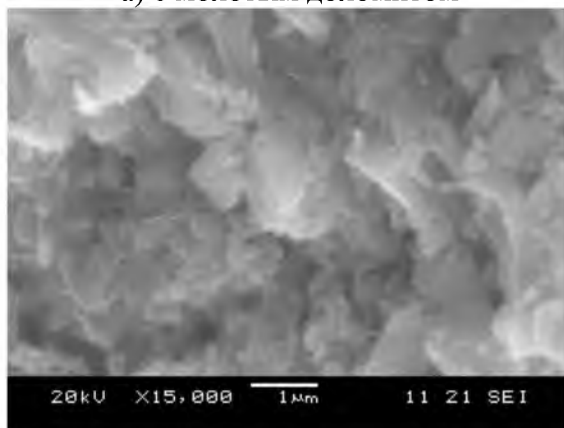
Наименее однородную структуру имеют композиции с тальком (рис. 7.5ж, 7.6ж), на микрофотографиях отчетливо прослеживается граница между ним и магнезиальным камнем из всех вяжущих, что говорит о плохом сцеплении талька с продуктами гидратации магнезиальных вяжущих. Кроме того, видно, что в основном скол происходит по частицам талька, которые имеют меньшую прочность, чем магнезиальный камень, что дополнительно ослабляет структуру.



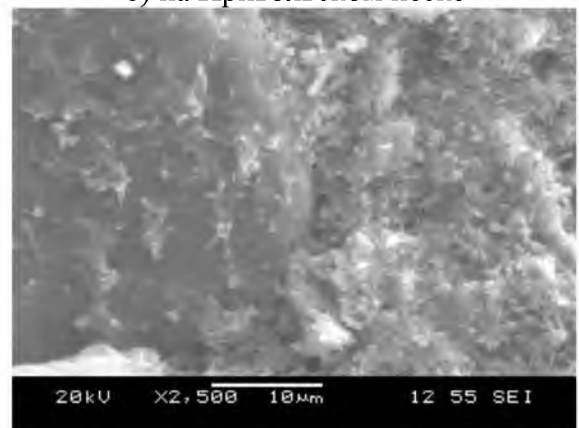
а) с молотым доломитом



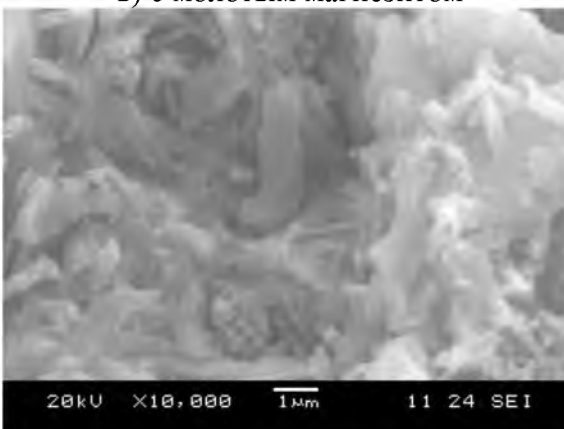
б) на Привольском песке



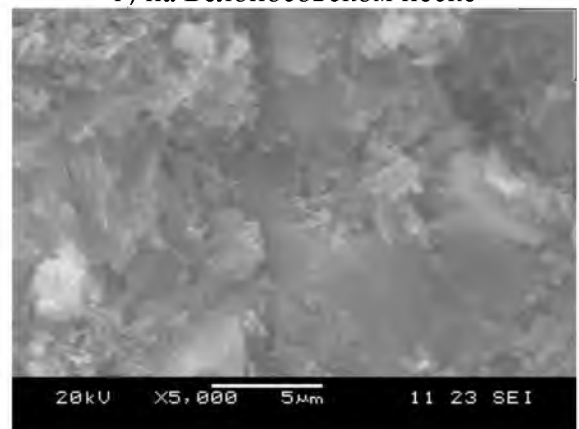
в) с молотым магнезитом



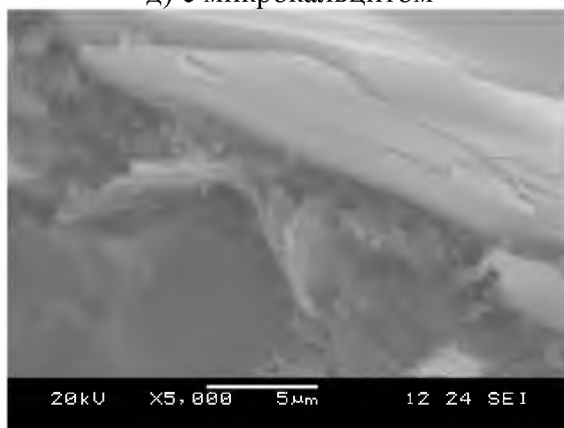
г) на Белоносовском песке



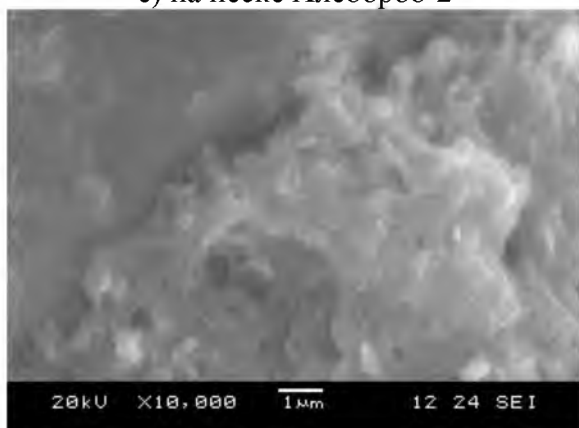
д) с микрокальцитом



е) на песке Хлебороб-2

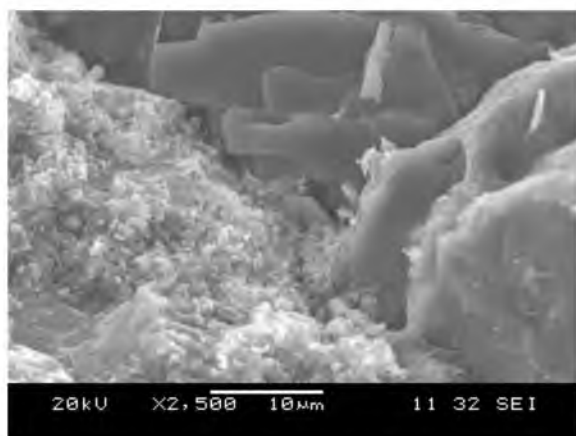


ж) с тальком

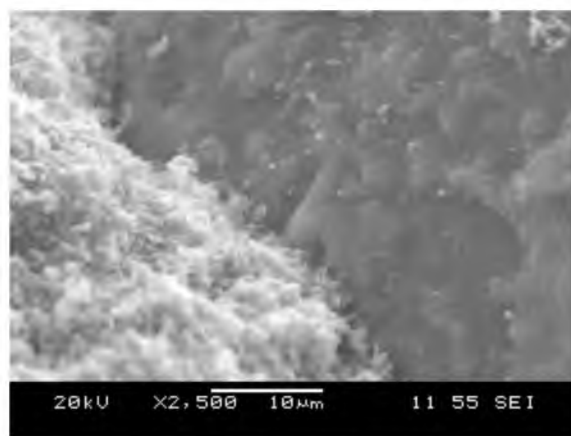


з) на Баландинском песке

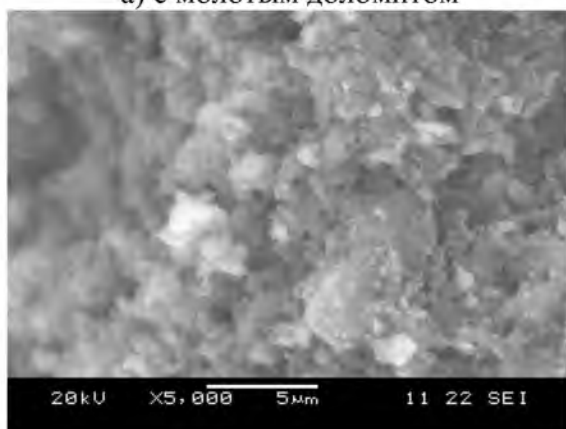
Рис. 7.5 Микрофотографии скола затвердевших хлормagneзиальных композиций на вяжущем из серпентинизированного брусита с различными заполнителями



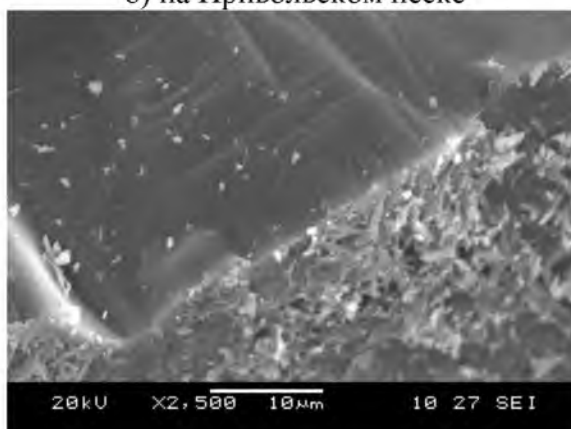
а) с молотым доломитом



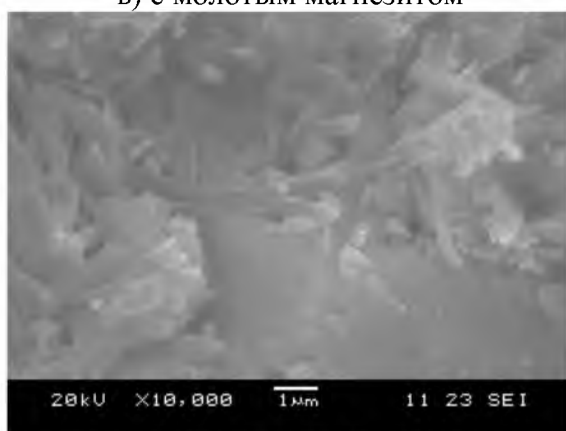
б) на Привольском песке



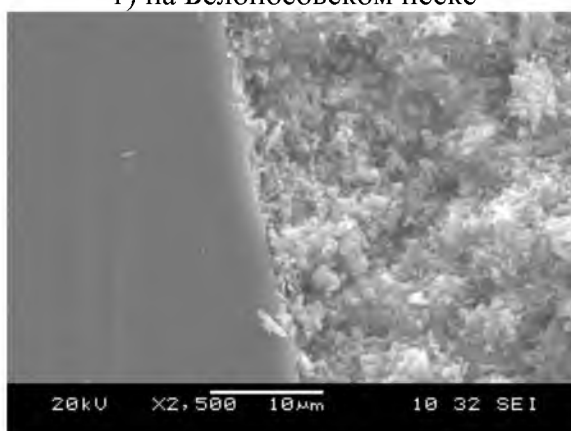
в) с молотым магнезитом



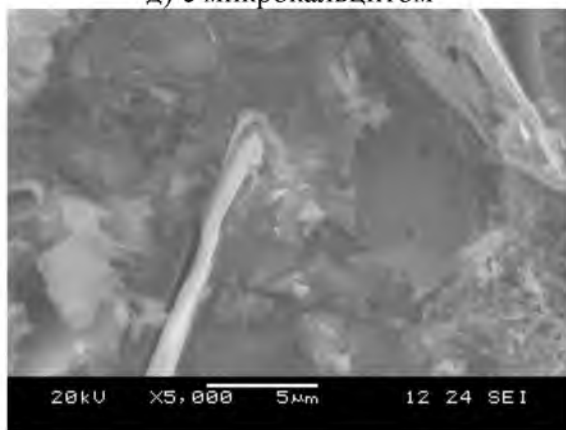
г) на Белоносовском песке



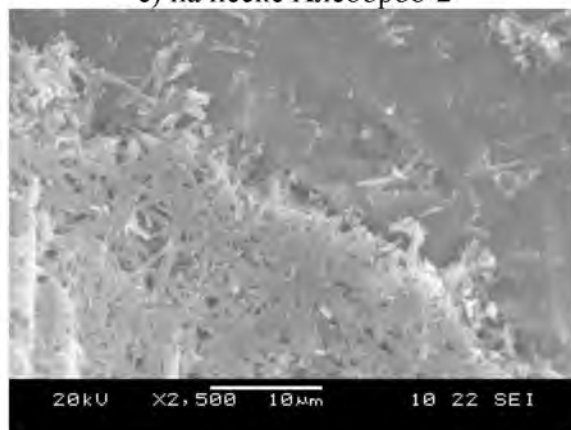
д) с микрокальцитом



е) на песке Хлебороб-2



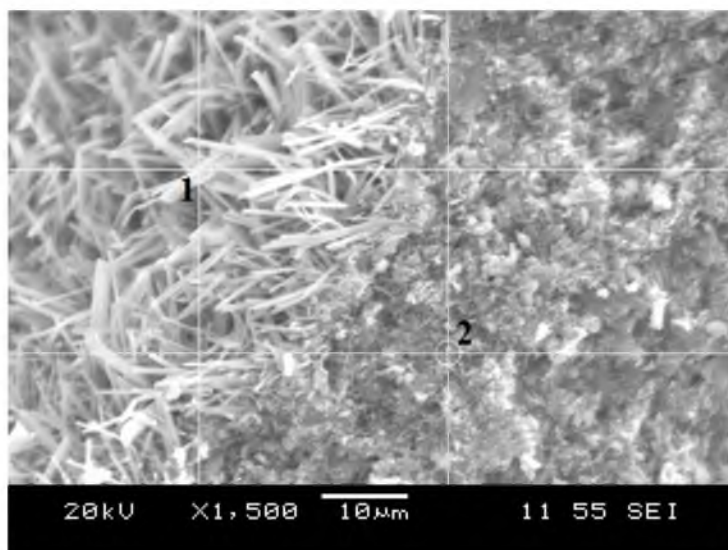
ж) с тальком



з) на Баландинском песке

Рис. 7.6 Микрофотографии скола затвердевших хлормagneзиальных композиций на вяжущем из доломита из с различными заполнителями

На сколе образцов с кварцевыми заполнителями (рис. 7.5б, 7.5г, 7.5е, 7.5з, 7.6б, 7.6г, 7.6е, 7.6з) зона контакта между зерном заполнителя и магнезиальным камнем хорошо видна, что обусловлено меньшим сродством магнезиального камня и кварцевых заполнителей по сравнению с карбонатными. При этом в материалах с песками Белоносовский (рис. 7.5г, 7.6г) и Хлебобоб-2 Белоносовский (рис. 7.5е, 7.6е) (с низким содержанием аморфного кремнезема) магнезиальный камень имеет более высокую адгезию к заполнителю, т.к. зона контакта плотная, магнезиальный камень как в массе, так и в зоне контакта имеет однородную структуру. При рассмотрении особенностей поверхности контактной зоны в местах, где находились зерна Привольского песка, видны изменения внешнего вида продуктов гидратации вяжущего (рис. 7.7). Проведенный локальный микроанализ показал, что состав новообразований отличается от типичного состава камня вяжущего меньшим содержанием хлорида магния относительно оксида, и соответствует $9\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (9ОГХ), который является метастабильным в обычных условиях [17, 52]. Вероятно, это обусловлено большим количеством содержащегося в заполнителе аморфного кремнезема (125 ммоль/л вместо допустимых 50 ммоль/л), который, постепенно растворяясь, изменяет pH среды на границе контакта, повышая растворимость оксида магния, за счет чего происходит формирование более высокоосновных оксигидрохлоридов. В связи с этим прочность сцепления камня вяжущего с заполнителем гораздо ниже, с чем и связана небольшая прочность образцов при сжатии по сравнению с материалами на других заполнителях.



Анализ химических элементов, %		
	1	2
C	6,89	13,71
O	56,13	49,15
Mg	27,51	19,76
Al	0,40	0
Si	0,65	0
Cl	7,39	6,75
Ca	1,33	9,74

Рис. 7.7. Микрофотография зоны контакта камня доломитового вяжущего с песком Привольского месторождения при увеличении $\times 1500$

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что прочность сцепления хлормagneзиального камня с карбонатными заполнителями близка к пределам прочности на растяжение магнезиального камня и зерен заполнителя, что обуславливает высокую прочность композитов и однородность их структуры. Структура материалов с кварцевыми заполнителями менее однородна, но при низком содержании аморфного кремнезема в заполнителях, адгезия между кварцевыми зернами и магнезиальным камнем достаточна для обеспечения композитам высокой прочности. Наличие в песке аморфного кремнезема приводит к изменению продуктов гидратации вяжущего в зоне контакта, снижая прочность сцепления вяжущего с заполнителем и прочность композиции в целом. В связи с чем, при использовании кварцевых песков для хлормagneзиальных композитов к ним необходимо предъявлять требование по наличию аморфных разновидностей кремнезема, растворимого в щелочах, не более 50 ммоль/л ($15 \cdot 10^{-3} \%$).

7.3 Шпаклевки для комплексной системы отделки на основе СМЛ

Для реализации идеи комплексной системы отделки на основе СМЛ, в первую очередь необходима удобная в работе шпаклевка для заделки стыков и швов, обладающая высокой адгезией к листам. Наиболее доступным,

широко распространенным карбонатным наполнителем стабильного качества в настоящее время является микрокальцит. В качестве вяжущего использовали продукт на основе серпентинизированного магнезита (табл. 5.1). Для подбора состава был проведен эксперимент, в котором варьировали соотношение микрокальцит/вяжущее (1:1,5, 1:2 и 1:2,5) и количество добавки эфира целлюлозы Mecellose FMC 22601 (0, 0,05 и 0,1 %). Добавку эфира целлюлозы Mecellose FMC 22601 использовали для улучшения удобообрабатываемости, водоудерживающей способности и уменьшения расслаиваемости смеси. Эксперимент проводили при массовом отношении хлорид магния/оксид магния 0,2, вода/оксид магния 1,5. Свойства шпаклевок приведены в табл. 7.5.

Табл. 7.5

Свойства хлормagneзиальных шпаклевок с микрокальцитом

№	Наполнитель /вяжущее	Эфиры целлюлозы, % от массы сухой смеси	Внешний вид в тонком слое	Предел прочности при сжатии, МПа		Адгезия к стекло-магнезиальному листу, МПа
				1 сутки	28 сутки	
1	1:1,5	0	Сильное растрескивание	2,4	4,9	не измеряли из-за растрескивания в тонком слое
2	1:1,5	0,05		1,6	5,8	
3	1:1,5	0,1		0,5	3,2	
4	1:2	0	Единичные трещины	4,0	18,0	
5	1:2	0,05		2,9	16,9	
6	1:2	0,1		2,3	15,1	
9	1:2,5	0	Трещины отсутствуют	5,0	21,6	3,8
8	1:2,5	0,05		4,4	24,5	3,3
7	1:2,5	0,1		3,2	18,0	2,5

Как видно из представленных результатов, перспективным является использование шпаклевок с соотношением микрокальцит / вяжущее 1:2,5, т.к. только при высоком содержании вяжущего обеспечивается трещиностойкость покрытия в тонком слое. Образование трещин при малом содержании вяжущего вероятнее всего связано с высокими деформациями усадки. При этом введение эфиров целлюлозы целесообразно в количестве 0,05 % от массы смеси, т.к. такая дозировка обеспечивает хорошую удобообрабатываемость шпаклевки и обеспечивает достаточную прочность,

более высокие дозировки приводят к снижению прочности при сжатии, адгезии и повышению стоимости материала.

После подбора составов всех комплектующих для системы внутренней отделки помещений на основе СМЛ провели монтаж образца комплексной системы. СМЛ изготовили из смеси оптимального состава, подобранного в п. 7.1. При формовании дополнительно использовали 2 слоя стеклосетки. Получили образцы листов с размерами и плотностью, указанными в табл. 7.6.

Табл. 7.6

Характеристики образцов стекло-магнезиальных листов

№	Размеры, см			Объем, см ³	Масса, г	Плотность, г/см ³
	a	b	h			
1	25,4	5,3	1	134,62	219	1,63
2	25,4	5,3	1	134,62	221	1,64
3	25,5	5,2	1,1	145,86	205	1,405
4	25,5	5,4	1,1	151,47	210	1,39
среднее						1,52

Затвердевшие образцы смонтировали на системе из металлического профиля, закрепили саморезами, после чего приготовили шпаклевку оптимального состава (№8 из табл. 7.5) и заполнили ею стык между листами. Шпаклевочное покрытие не растрескалось, обладает ровной поверхностью, при этом смесь легко наносилась без расслаивания. После чего образцы поместили во влажные условия (в эксикаторы над водой) на 2 года, периодически проводили их осмотр (рис. 7.8).

Образцы в течение всего срока испытания не изменили внешнего вида, извлечение саморезов из СМЛ показало, что они не имеют следов коррозии, цвет профиля за время испытания потускнел равномерно по всей площади, но также не начал корродировать. Высолов и других дефектов на образцах не появилось.



Рис. 7.8 Фотографии внешнего вида образца разработанной комплектной системы на основе стекло-магнезиальных листов после 2 лет хранения во влажных условиях

7.4 Сухие строительные смеси для полов

Разработку сухих строительных смесей проводили на доломитовом вяжущем, выбор вяжущего был основан на факте наименьшего содержания активного оксида магния при необходимости получения высокой прочности композиции. Нормируемые показатели качества затвердевших растворов должны быть обеспечены в проектном возрасте в условиях естественного твердения при температуре 20...23 °С и относительной влажности воздуха 50...60 % [21, 22, 32, 57, 133134]. Подвижность смесей обеспечивали использованием добавки-пластификатора на нафталинсульфформальдегидной основе – СП-1 в количестве 1 % от массы вяжущего. С учетом особенностей взаимодействия доломитового вяжущего с заполнителями были разработаны составы сухих строительных смесей на доломитовом заполнителе и Белоносовском песке для устройства промышленных полов марки по подвижности П_к4 и классами по прочности на сжатие от В35 до В70 (табл. 7.7).

Физико-механические свойства строительных растворов на основе разработанных сухих строительных смесей для промышленных полов

№	Заполнитель, кг/м ³	Вяжущее, кг/м ³	Затворитель, кг/м ³	Пластификатор СП-1, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа				Прочность при изгибе в 28 сутки, МПа
					1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	
на доломитовом заполнителе									
1	1704	568	328	5,5	20,1	28,3	38,9	44,1	7,1
2	1518	754	418	7,5	30,7	42,4	57,3	66,1	10,6
3	1136	1120	605	11,0	38,4	53,0	71,6	82,6	12,1
на Белоносовском песке									
4	1738	556	321	5,5	22,3	32,1	42,8	48,4	7,6
5	1548	739	409	7,5	33,7	46,6	63,0	74,9	11,4
6	1158	1098	593	11,0	42,3	58,3	78,7	90,8	13,2

Для подбора вяжущей хлормagneзиальной композиции использовали зависимости, описанные в п. 6.2.

Смеси для устройства промышленных полов должны характеризоваться высокими физико-механическими показателями и обладать достаточной удобоукладываемостью при максимальном использовании заполнителя. И кварцевые пески, и доломиты широко распространены, однако в связи с необходимостью утилизации доломитов из отвалов для дальнейших исследований и расчетов использовали составы на доломитовом заполнителе. В связи с вышеперечисленным, был выбран состав №2 на доломитовом заполнителе с высокими прочностными характеристиками, маркой по удобоукладываемости П_к4, и отношением «вяжущее:заполнитель» – 1:2.

При разработке растворных уплотняемых напольных сухих строительных смесей, для предотвращения при хранении взаимодействия вяжущего с бишофитом, было принято разделение при упаковке компонентов сухой смеси на 2 составляющие:

1 составляющая: доломитовое вяжущее, заполнитель – доломитовая порода фракции $\leq 2,5$ мм, добавка-пластификатор;

2 составляющая: бишофит технический (хлорид магния шестиводный).

Свойства разработанной сухой строительной смеси для полов сравнивали с требованиями ГОСТ 31358-2007 [133] в связи с отсутствием нормативной документации на магнезиальные сухие строительные смеси. Согласно требованиям ГОСТ 31358-2007, свойства ССС для полов должны характеризоваться показателями качества смесей в сухом состоянии, смесей, готовых к применению, и затвердевшего раствора (табл. 7.8).

Табл. 7.8

Свойства сухих строительных смесей для полов на основе доломитового вяжущего и строительных растворов из них

Свойства		ГОСТ 31358-2007 ССС напольные на цементном вяжущем	ССС на доломитовом вяжущем (состав №2 по табл. 7.8)
Влажность сухой напольной смеси		не более 0,2 %	0,1 %
Марка по подвижности		–	П _к 4
Сохраняемость		–	90 мин.
Водоудерживающая способность, %		не менее 95	97,2
Прочность при сжатии, МПа, сутки	1	Не менее 30 % проектной	30,7 (46 % от проектной)
	3		42,4
	7		57,3
	28		66,1
Класс по прочности при сжатии в 28 суток		Не ниже В15 для несущих смесей	В50
Прочность при изгибе, МПа, 28 суток			10,6
Класс по прочности при изгибе в 28 суток		Не ниже В _{тб} 3,2 для несущих смесей	В _{тб} 8
Истираемость		Не более 0,7 г/см ² для условий повышенной интенсивности движения	0,64
Прочность при адгезии в 28 суток		не менее 0,75	1,75
Деформации расширения в 28 суток, мм/м		не более 0,5	0,43

Согласно ГОСТ 31358-2007 условное обозначение смеси напольной растворной на доломитовом вяжущем, уплотняемой, марки по подвижности П_к4, класса по прочности на сжатие В50: *Смесь сухая напольная растворная уплотняемая П_к4, В50, ГОСТ 31358-2007.*

7.5 Легкий бетон для звукоизоляционных перегородок

Одним из наиболее важных вопросов при создании легких бетонов для перегородок является обеспечение высокой звукоизоляционной способности.

Решения звукоизоляции ограждающих конструкций жилых и общественных зданий должны обеспечивать соблюдение нормативных требований по звукоизоляции, приведенных в СНиП 230-03-2003 [249], согласно которому перегородки в жилых помещениях должны выдерживать не менее 48 дБ. При этом расход материалов на производство таких перегородок весьма значителен [74, 77], что обуславливает необходимость в поиске дешевых ресурсосберегающих исходных компонентах, к которым может быть отнесен побочный продукт производства – шлам карналлитовых хлораторов (ШКХ).

Разработку составов легкого бетона для звукоизоляционных перегородок проводили на основе магнезиального вяжущего из магнезита и шлама карналлитовых хлораторов. Изучение свойств ШКХ (п. 1.1.2) показало, что он способен твердеть при затворении водой, однако при его твердении на поверхности образцов появляются высолы, а при изучении минералогического состава выявлено, что камень формируется в основном гидрооксихлоридами магния и солями без образования гидроксида магния. Это свидетельствует о том, что в его исходном составе существует перекося в соотношении оксида магния и хлоридов металлов в пользу хлоридов. В связи с этим проводили подбор состава магнезиальной композиции, состоящей из энергоэффективного вяжущего из Саткинских кристаллических магнезитов и ШКХ, в которой ШКХ будет выступать как в роли затворителя, так и в роли частичной замены магнезиального вяжущего.

7.5.1 Разработка состава хлормагнезиальной вяжущей композиции для легкого бетона звукоизоляционных перегородок

Для проведения исследования был использован план двухфакторного эксперимента. В качестве значимых факторов были выбраны: фактор x – соотношение ШКХ : вяжущее (1:1, 1:2, 1:3); фактор y – водо-вяжущее отношение (отношение воды к сумме масс ШКХ и вяжущее) (0,45; 0,5; 0,55). Откликами приняты подвижность магнезиальной смеси, сроки схватывания, прочность магнезиального камня при сжатии и равномерность изменения его объема при твердении.

Для проведения эксперимента ШКХ, измельченный в лабораторной мельнице до остатка на сите 008 менее 5%, смешивали с магнезиальным вяжущим. Полученную магнезиальную композицию затворяли водой в заданном по плану эксперимента соотношении. Результаты эксперимента приведены в табл. 7.9 и на рис. 7.9.

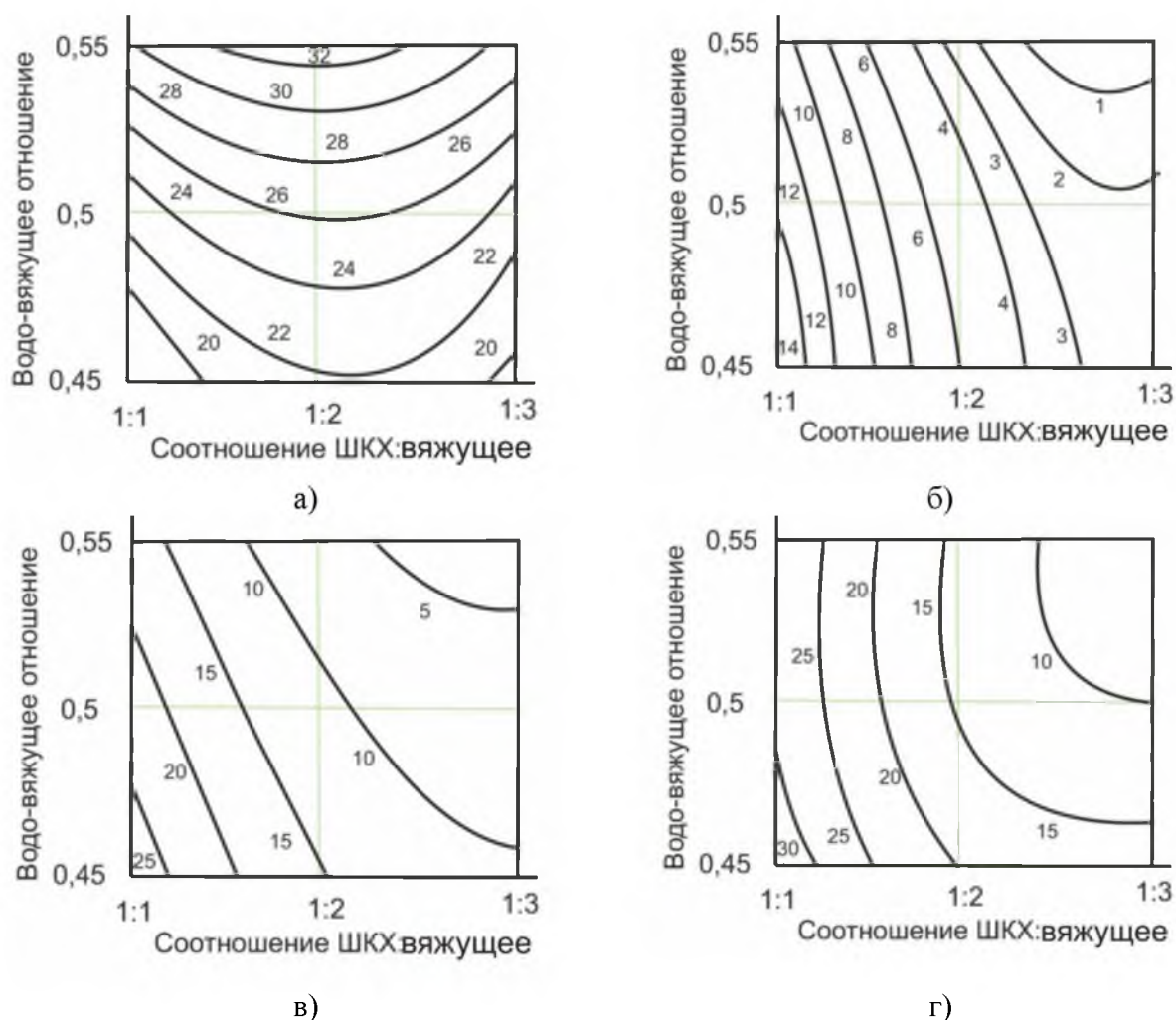
Табл. 7.9

Свойства композиций на основе магнезиального вяжущего из магнезита и шлама карналлитовых хлораторов

№	Соотношение ШКХ:вяжущее (фактор x)		Водо-вяжущее отношение (фактор y)		Предел прочности при сжатии, МПа *			Сроки схватывания	
								начало, мин	конец, мин
	код	значение	код	значение	1 сут	7 сут	28 сут	55	180
1	-1	1:1	-1	0,45	15,0	26,6	32,0	60	210
2	-1	1:1	0	0,5	14,3	23,0	27,0	65	180
3	-1	1:1	1	0,55	10,8	17,8	32,7	55	90
4	0	1:2	1	0,55	1,5	4,9	9,6	60	120
5	1	1:3	1	0,55	1,3	4,6	8,8	50	100
6	1	1:3	0	0,5	1,7	6,7	12,2	30	80
7	1	1:3	-1	0,45	2,6	9,8	13,8	35	90
8	0	1:2	-1	0,45	6,2	16,5	23,9	45	80
9	0	1:2	0	0,5	1,2	5,8	12,3	55	180

* образцы твердели в воздушной среде при температуре 20 °С и относительной влажности среды 60±5 %. Подвижность магнезиального теста определяли по вискозиметру Суттарда.

Установлено, что подвижность закономерно увеличивается с повышением водо-вяжущего отношения. Полученные зависимости для прочностей имеют сходный характер. Максимальная прочность при сжатии в 28 суток (более 20 МПа) достигается при соотношении ШКХ/вяжущее от 1:1 до 1:1,5 при водо-вяжущем более 0,5 и от 1:1 до 1:2 при водо-вяжущем от 0,45 до 0,5. Указанные области соответствуют молярному соотношению оксид магния/хлорид магния близкое к 5, что обеспечивает полную гидратацию магнезиального вяжущего с формированием структуры с преобладанием фаз оксигидрохлоридов магния, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 7.10).



«х» и «у» в кодовых значениях согласно плану-матрице эксперимента

Рис. 7.9 Зависимости подвижности и прочности хлормagneзиальной композиции от отношения шлам карналлитовых хлораторов/магнезиальное вяжущее и вода/вяжущее

а) Подвижность по диаметру расплыва, см

$$(D = 26,31 + 0,42x + 5,54y - 3,19x^2 + 1,19y^2 - 0,69xy (F_0=2,3 < F_{\text{табл}} 5,3));$$

б) Предел прочности при сжатии в возрасте 1 суток, МПа

$$(R_{\text{сж}}^1 = 4,42 - 5,75x - 1,7y + 3,57x^2 - 0,57y^2 + 0,72xy (F_0=3,0 < F_{\text{табл}} 5,3));$$

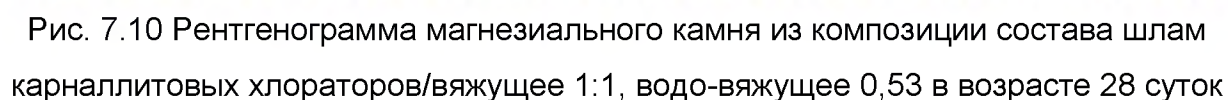
в) Предел прочности при сжатии в возрасте 7 суток, МПа

$$(R_{\text{сж}}^7 = 10,85 - 7,72x - 4,27y + 4x^2 - 0,15y^2 + 0,9xy (F_0=1,8 < F_{\text{табл}} 5,3));$$

г) Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа

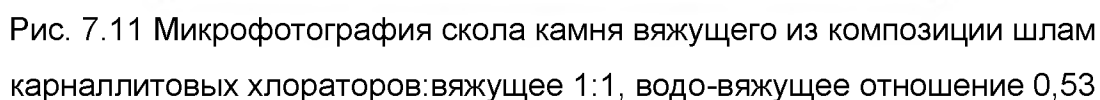
$$(R_{\text{сж}}^{28} = 14,525 - 9,48x - 3,1y + 5,07x^2 + 2,22y^2 - 1,42xy (F_0=3,7 < F_{\text{табл}} 5,3)).$$

Тригидрооксихлорид магния представлен на рентгенограмме отражениями с $d/n = 7,47; 4,77; 3,71; 3,15; 2,97; 2,74; 2,65; 2,43; 2,22; 1,57 \text{ \AA}$, пентагидрооксихлорид магния ($5\text{MgO} \cdot \text{MgCl} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) пиками с $d/n = 4,15; 2,97; 2,74; 2,65; 2,43; 2,39; 2,1; 1,99; 1,57; 1,49; 1,43 \text{ \AA}$. Также отмечены пики, соответствующие хлориду калия ($d/n = 3,15; 2,22; 1,87; 1,57; 1,4 \text{ \AA}$), который



-  Хлорид калия
-  Тригидрооксихлорид магния
-  Пентагидрооксихлорид магния

Композиции в области высокой прочности равномерно твердеют и набирают прочность без разрушения и дефектов. Структура камня в этой области весьма однородна и сформирована большей частью гидрооксихлоридами магния (рис. 7.11).



Свойства полученной хлормagneзиальной композиции приведены в табл. 7.10.

Табл. 7.10

Свойства хлормagneзиальной композиции состава шлам карналлитовых хлораторов:вяжущее 1:1, водо-вяжущее отношение 0,53

Показатель		Значение
Подвижность по диаметру расплыва		26-32 см
Сроки схватывания	начало	45 мин.
	конец	2 ч. 40 мин.
Равномерность изменения объема		выдерживает испытание (не растрескивается)
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток нормального твердения		28 МПа
Предел прочности при изгибе		6 МПа
Коэффициент размягчения		0,52
Коэффициент теплопроводности		0,28 Вт/м°C

7.5.2 Подбор состава легкого бетона для звукоизоляционных перегородок

Основными требованиями к акустическим перегородкам являются индекс изоляции воздушного шума – не менее 43 дБ, плотность материала не более 1350 кг/м³, гигроскопичность (сорбционная влажность) не более 12 %. Обеспечение таких характеристик возможно при использовании легких бетонов на пористых заполнителях, наиболее совместимых с хлормagneзиальными композициями, например, опилок, также для эксперимента выбрали гранулированное пеностекло из-за его низкой водопотребности и малой насыпной плотности (200 кг/м³).

За вяжущую основу легкого бетона для стеновых перегородок приняли вяжущую хлормagneзиальную композицию подобранную в п. 7.5.1.

Для подбора состава был спланирован и реализован 2-х факторный эксперимент, факторами в котором являлись: фактор x – заполнитель опилки (фракции 0-2,5 мм) от 0 до 150 кг/м³; фактор y – заполнитель гранулированное пеностекло (фракции 0-5 мм) от 0 до 80 кг/м³ (табл. 7.9). Откликами приняты: прочность при сжатии и при изгибе в возрасте 1, 7 и

28 суток и плотность в 28 суток. Результаты эксперимента представлены в табл. 7.11.

Видно, что увеличение количества обоих видов заполнителей приводит к существенному снижению прочности как при сжатии, так и при изгибе во всех возрастах твердения. Зависимости пределов прочности при сжатии и изгибе полученных легких бетонов в разные сутки твердения приведены на рис. 7.12. Опилки, в связи со своей высокой водопотребностью, снижают прочность значительнее перлита. При этом предел прочности при сжатии более 5 МПа в возрасте 28 суток твердения достигим в большей части графика, при общем содержании легких заполнителей не более 150 кг/м³. Зависимость плотности легких бетонов от содержания заполнителей получилась вполне ожидаемой, на рис. 7.13 видно, что наименьшей плотности соответствует наибольшее содержание заполнителей.

Результаты эксперимента по подбору состава легкого бетона для звукоизоляционных перегородок

Опилки, кг/м ³ (фактор x)		Гранулированное пеностекло, кг/м ³ (фактор y)		Предел прочности при изгибе, МПа			Предел прочности при сжатии, МПа			Плотность, кг/м ³ в 28 суток
Код	Значение	Код	Значения	1 сут	7 сут	28 сут	1 сут	7 сут	28 сут	
-1	0	-1	0	4,0	5,7	7,2	9,98	15,2	22,1	1700
-1	0	0	40	2,6	5,0	6,0	7,5	13,1	17,2	1450
-1	0	1	80	2,3	3,1	3,5	6,37	8,5	10,8	1090
0	75	1	80	1,3	2,0	2,5	2,1	2,58	3,5	800
1	150	1	80	0,3	0,3	0,4	0,16	0,5	0,95	450
1	150	0	40	0,8	0,9	1,0	0,66	1,16	2	620
1	150	-1	0	0,8	1,7	2,1	1,4	3	4,1	930
0	75	-1	0	3,3	4,4	5,0	6,42	10	13,4	1350
0	75	0	40	2,8	3,3	3,5	5,66	7,5	9,4	1150

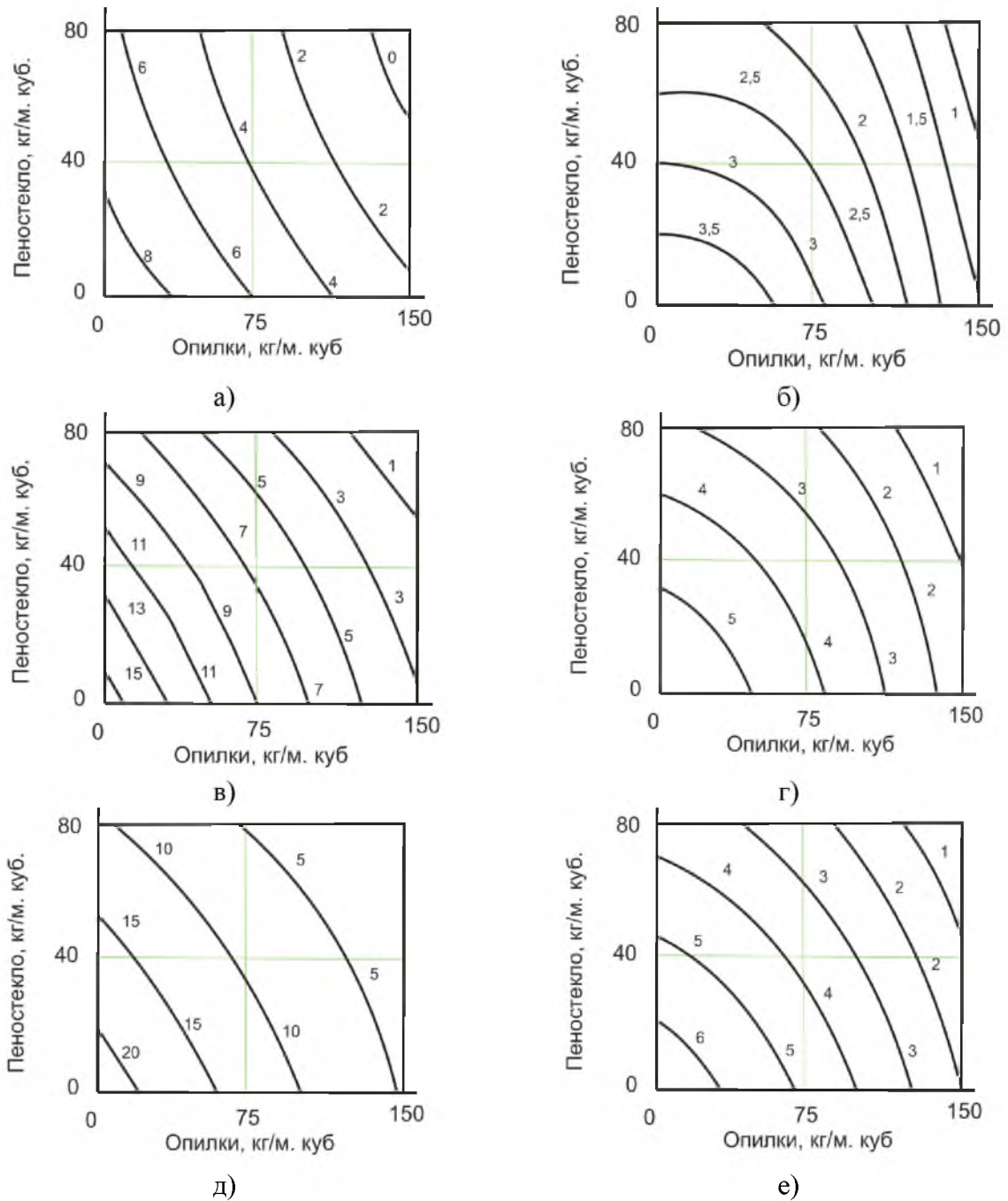


Рис. 7.12 Зависимости пределов прочности при сжатии и изгибе легких бетонов от содержания легких заполнителей в их составе, МПа

а) при сжатии в 1 сутки $R_{сж}^1 = 3,86 - 3,6x - 1,53y + 0,217x^2 + 0,397y^2 + 0,595xy$ ($F_0=0,69 < F_{табл} 5,3$);

б) при изгибе в 1 сутки $R_{изг}^1 = 2,511 - 1,16x - 0,7y - 0,66x^2 - 0y^2 + 0,3xy$ ($F_0=3,18 < F_{табл} 5,3$);

в) при сжатии в 7 суток $R_{сж}^7 = 6,62 - 5,35x - 2,77y + 0,51x^2 + 0,33y^2 + 1,05xy$ ($F_0=2,34 < F_{табл} 5,3$);

г) при изгибе в 7 суток $R_{изг}^7 = 3,36 - 1,8x - 1,06y - 0,49x^2 - 0,199y^2 + 0,3xy$ ($F_0=3,08 < F_{табл} 5,3$);

д) при сжатии в 28 суток $R_{сж}^{28} = 8,81 - 7x - 3,89y + 0,787x^2 - 0,362y^2 + 1,787xy$ ($F_0=2,90 < F_{табл} 5,3$);

е) при изгибе в 28 суток $R_{изг}^{28} = 3,69 - 2,2x - 1,3y - 0,49x^2 - 0,15y^2 + 0,5xy$ ($F_0=2,44 < F_{табл} 5,3$)

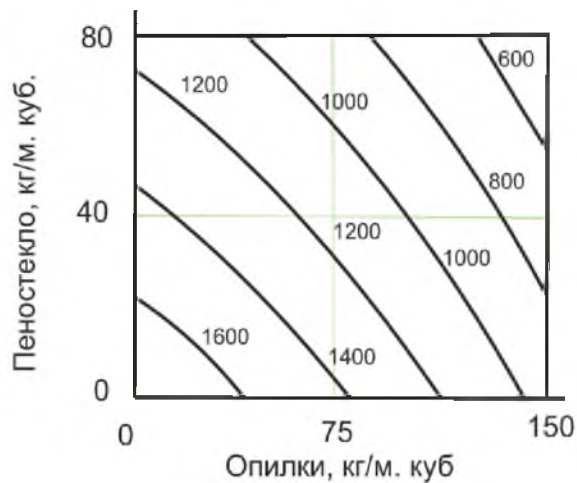


Рис. 7.13 Зависимость плотности легких бетонов в возрасте 28 суток от содержания легких заполнителей, кг/м³

$$D(28) = 1092,5 - 377,66x - 278,16y - 47,5x^2 + 4,99y^2 + 34,0xy \quad (F_0=4,03 < F_{\text{табл}} 5,3)$$

Пересечение областей требуемой прочности и плотности легкого бетона дает область рабочих составов, представленную на рис. 7.14. Проверку свойств разработанного легкого бетона проводили на следующем составе, лежащем в области рабочих составов:

- опилки – 75 кг/м³;
- пеностекло – 40 кг/м³;
- магнезиальное вяжущее – 340 кг/м³;
- ШКХ – 340 кг/м³;
- вода – 380 л/м³.

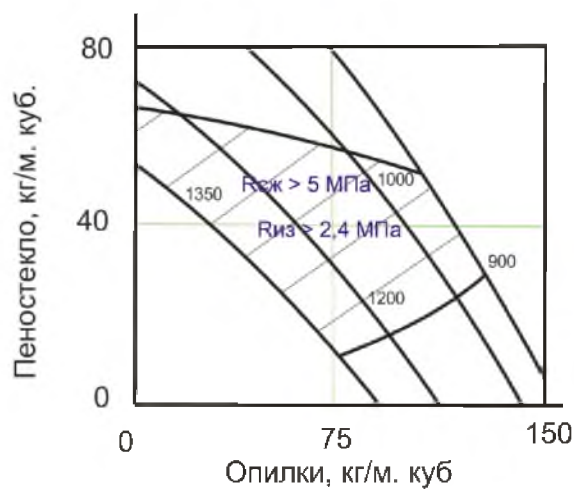


Рис. 7.14 Область рабочих составов в области варьируемых факторов

Свойства легкого бетона и изготовленной из него звукоизоляционной перегородки приведены в табл. 7.12.

Табл. 7.12

Свойства легкого бетона и акустической перегородки из него

Характеристики готового изделия	
Масса изделия	
панель с круглыми пустотами	72,5 кг
полнотелая панель	93,2 кг
панель с воздушной прослойкой	41,4 кг
панель со звукоизолирующим средним слоем (минеральная вата 50 мм)	50,5 кг
Размеры изделия	
высота	1500 мм
ширина	600 мм
толщина	90 мм
Индекс изоляции воздушного шума*	
панель с круглыми пустотами	36 дБ
полнотелая панель	38 дБ
панель с воздушной прослойкой	44 дБ
панель со звукоизолирующим средним слоем (минеральная вата 50 мм)	49 дБ
Свойства легкого бетона, из которого изготовлено изделие	
Плотность	1150 кг/м ³
Гигроскопичность	10,5 %
Предел прочности при сжатии	10,3 МПа
Предел прочности при изгибе	3,5 МПа

* расчет приведен в приложении Д.

Разработанный состав бетона пригоден для изготовления звукоизоляционных перегородок, которые (с воздушной прослойкой и со звукоизолирующим средним слоем) согласно СП 23-03-2003 могут использоваться как перегородки между комнатами и перегородки между санузлом и комнатой. Кроме того, использование конструкций панели с воздушной прослойкой и со звукоизолирующим средним слоем обуславливает понижение ресурсозатрат на их изготовление.

7.6 Внедрение полученных результатов

Энергоэффективная технология производства магнезиальных вяжущих веществ внедрена на ООО «Тагильский огнеупорный завод», ООО «Группа Магнезит», ООО «Уралбоксит».



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

ТАГИЛЬСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЗАВОД

ИНН 6623057574 КПП 662301001 ОГРН 1096623001892
Адрес: Российская Федерация, 622051, Свердловская область,
г. Нижний Тагил, ул. Трикофажников, д.1

АКТ

выпуска экспериментальной партии магнезиального вяжущего
низкотемпературного обжига из бруситовой породы
Кульдурского месторождения

г.Нижний Тагил

09 сентября 2011 г.

Комиссия в составе представителей:

– ООО «Тагильский огнеупорный завод» в лице главного инженера Бондаренко А.В., начальника технического отдела Куриловой Л.Я., начальника лаборатории огнеупоров Мишечкиной В.М.

– ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) в лице аспиранта кафедры «Строительные материалы» Орлова А.А., доцента кафедры «Строительные материалы» Черных Т.Н и профессора кафедры «Строительные материалы» Крамар Л.Я. составила настоящий акт о том, что 10 августа 2011 г. была выпущена опытная партия магнезиального вяжущего Кульдурского месторождения в количестве 60 т. Обжиг проводили при пониженной температуре с применением добавок-пептизаторов.

Особенности обжига и технические характеристики полученного продукта:

- максимальная температура обжига – 850 °С;
- внешний вид – порошок белого цвета с насыпной плотностью при виброуплотнении 1250 кг/м³;
- остаток на сите 008 – 14,5 %;
- сроки схватывания: начало схватывания – 45...50 минут, конец схватывания 2 часа 15 мин.;
- неравномерность изменения объема (склонность вяжущего к трещинообразованию) – трещины отсутствуют;
- прочность вяжущего при сжатии в возрасте 1 суток воздушного твердения – 20...25 МПа;
- прочность вяжущего при сжатии в возрасте 28 суток воздушного твердения – 50...55 МПа.

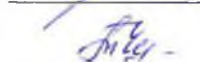
ООО «Тагильский огнеупорный завод»

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский
государственный университет» (НИУ)

 /Бондаренко А.В./

 /Орлов А.А./

 /Курилова Л.Я./

 /Черных Т.Н./

 /Мишечкина В.М./

 /Крамар Л.Я./



ООО «Группа «Мгнезит»
ул. Солнечная, 32,
г. Сатка, Челябинская область, 456910.
Тел. +7 (35161) 4-12-12, 3-19-40,
факс: +7 (35161) 4-35-90
e-mail: office@magnezit.com.
www.magnezit.ru

ИНН 7417011270, ОКПО 72664728,
ОКВЭД 51.70; 52,61.1; 52.63.
Р/с № 40702810900010530033
в ЗАО «ЮниКредит Банк» г. Москва,
БИК 044525545,
к/с № 30101810300000000545

г. Сатка



УТВЕРЖДАЮ:

Зам. генерального директора

ООО «Группа «Мгнезит»

В.А. Верзаков

2013 г.



АКТ

о внедрении в производство научно-технических разработок

Комиссия в составе:

председатель: технический директор, к.т.н. Аксельрод Л.М.,

члены комиссии:

ООО «Группа Мгнезит» в лице:

начальника отдела проблем переработки сырья и материалов управления технологических разработок, к.т.н. Назмиева М.И., заместителя начальника отдела проблем переработки сырья и материалов управления технологических разработок Мануйловой Е.В.,

Южно-Уральский государственный университет (далее ЮУрГУ) в лице:

профессора каф. «Строительные материалы», д.т.н. Крамар Л.Я., доцента каф. «Строительные материалы», к.т.н. Черных Т.Н., аспиранта Носова А.В.,

составили настоящий акт о том, что результаты научно-технических разработок использованы в производственной деятельности ООО «Группа Мгнезит» при внедрении технологии вяжущего из доломита Саткинского месторождения. Была выпущена промышленная партия вяжущего в количестве 60 тонн.

Техническая характеристика полученного продукта:

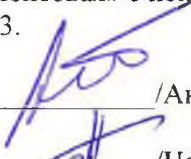
- Внешний вид: порошок серовато-белого цвета.
- Остаток на сите №008: 5 %.
- Равномерность изменения объема: трещины отсутствуют.
- Начало схватывания: 85...95 мин.
- Конец схватывания: 4 часа 30 мин.
- Прочность вяжущего при сжатии в возрасте 1 сут. воздушного твердения: 16...20 МПа.
- Прочность вяжущего при сжатии в возрасте 28 сут. воздушного твердения: 62...67 МПа.
- Вяжущее соответствует требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».

Применение разработанной технологии позволяет снизить себестоимость производства магнезиального вяжущего за счет использования накопленных в отвалах доломитов и за счет снижения температуры обжига. Также это способствует снижению антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Результаты внедрялись при выполнении НИР по темам:

1. «Исследование процесса обжига доломита Саткинского месторождения с целью получения вяжущего строительного назначения» № 2012201
2. «Получение магнезиального вяжущего строительного назначения из Саткинского некондиционного магнезита. Разработка состава для изготовления твердеющей закладочной смеси для шахты «Магнезитовая» с использованием доломитового или магнезиального вяжущего» № 2013073.

Председатель комиссии:

 /Аксельрод Л.М./

Члены комиссии:

 /Назмиев М.И./

 /Мануйлова Е.В./

 /Крамар Л.Я./

 /Черных Т.Н./

 /Носов А.В./



Тел./факс: (351) 259-75-62
 Моб. тел.: (351) 903-30-63
 Интернет-сайт: www.uralboksit.ru
 E-mail: uralboksit@mail.ru

АКТ

внедрения в производство научно-технических разработок

г. Челябинск

15.03.13 г.

Комиссия в составе представителей:

ООО «Уралбоксит» в лице:
 Директора Ряховского Е.Н.

Южно-Уральский государственный университет (далее ЮУрГУ) в лице:
 Профессора кафедры «Строительные материалы» Крамар Л.Я., доцентов кафедры
 «Строительные материалы» Гамалий Е.А. и Черных Т.Н., аспиранта Носова А.В.

составила настоящий акт о том, что в период с 09.10.12 г. по 15.03.13 г. на производственном участке ООО «Уралбоксит» было выпущено 50 т вяжущего из доломита Саткинского месторождения по технологии, разработанной на кафедре «Строительные материалы» ЮУрГУ. Вяжущее используется при устройстве полов производственных помещений.

Техническая характеристика полученного продукта:

- Внешний вид: порошок серовато-белого цвета.
- Остаток на сите № 008: 15 %.
- Равномерность изменения объема доломитового камня: трещины отсутствуют.
- Начало схватывания: 45...55 мин.
- Прочность вяжущего при сжатии в возрасте 1 сут. воздушного твердения: 20...24 МПа.
- Прочность вяжущего при сжатии в возрасте 28 сут. воздушного твердения: 62...65 МПа.
- Вяжущее соответствует требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».

ООО «Уралбоксит»
 _____ /Ряховский Е.Н./



ЮУрГУ
 _____ /Крамар Л.Я./
 _____ /Гамалий Е.А./
 _____ /Черных Т.Н./
 _____ /Носов А.В./

454010, г. Челябинск, ул. Гагарина, д. 9, офис 30
 Адрес для переписки: 454139, г. Челябинск, а/я 12018
 ИНН 7449092842 КПП 744901001 ОГРН 1097449007259 ОКПО 61304317
 р/сч. 40702810472310026881 в Челябинском ОСБ РФ № 8597, г. Челябинск
 к/сч. 30101810700000000602 БИК 047501602

Внедрение составов стекло-магнезиальных листов (СМЛ) проведено на ООО «Уралхим», ООО «Магний».

АКТ
выпуска экспериментальной партии СМЛ из вяжущего
низкотемпературного обжига

г. Челябинск

21 октября 2011 г.

Комиссия в составе представителей

– ООО «Уралхим» в лице директора Перескокова В.Г. и управляющий проектом Примак Н.Б.

– ФГБОУ ВПО Южно-Уральский Государственный Университет (НИУ) в лице аспиранта кафедры «Строительные материалы» Орлова А.А., доцента кафедры «Строительные материалы» Черных Т.Н. и профессора кафедры «Строительные материалы» Крамар Л.Я.

составила настоящий акт о том, что 20 сентября 2011 г. была выпущена опытная партия стекло-магнезиальных листов (СМЛ) из магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига производства ООО «Тагильский огнеупорный завод» в количестве 30 м².

Экономический эффект от производства 1 м² СМЛ 31 руб.

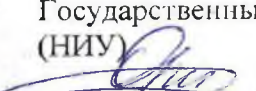
Технические характеристики полученных изделий

- геометрические размеры СМЛ – 2500*1200*10мм;
- предел прочности при изгибе - не менее 6 МПа;
- плотность 0,9 г/см³;
- цвет – кремовый.

ООО «Уралхим»

ФГБОУ ВПО Южно-Уральский
Государственный Университет
(НИУ)

 / Перескоков В.Г.
/ Примак Н.Б.

 / Орлов А.А.
/ Черных Т.Н.
/ Крамар Л.Я.



ООО «Магний»

Юридический адрес:
456655 г. Копейск, п. Горняк, пер. Ломоносова, 30
Почтовый адрес:
454091 г. Челябинск ул. Тимирязева д.21А

ОГРН: 1117451008762
ИНН 7451322349, КПП 743001001

АКТ

о внедрении в производство научно-технических разработок составов СМЛ
г. Челябинск 30.10.2013

Комиссия в составе:

от ООО «Магний»: директор Зырянцев А.П., технический директор Климко А.А.

от ФГБОУ ВПО ЮУрГУ (НИУ): доцент кафедры «Строительные материалы», к.т.н. Черных Т.Н., доцент кафедры «Строительные материалы», к.т.н. Орлов А.А.

составили настоящий акт о том, что результаты научно-технических разработок составов СМЛ внедрены в производственную деятельность ООО «Магний».

Техническая характеристика получаемых листов:

- Геометрические размеры: 2500x1200x10 мм; 2500x1200x15 мм;
- Предел прочности при изгибе: не менее 6 МПа;
- Плотность: не более 900 кг/м³;
- Гигроскопичность: не более 8 %;
- Цвет: светло-серый.

что соответствует требованиям технических условий ТУ 5742-001-91330559-2012 «Листы ECOLIST для наружной и внутренней отделки. Технические условия».

Производящиеся листы используются в качестве отделки на промышленных и гражданских строительных объектах Челябинской области.

Экономический эффект от внедрения научно-технических разработок составил 33 руб./м² при толщине 10 мм и 48 руб./м² при толщине 15 мм.

ООО «Магний»

/Зырянцев А.Н./

/Климко А.А./

М.п.

ФГБОУ ВПО ЮУрГУ (НИУ)

/Черных Т.Н./

/Орлов А.А./



Составы сухих строительных смесей внедрены на ООО «Уралбоксит»,
ООО «Группа Магнезит», ООО «Мексстройторг».

Общество с ограниченной ответственностью
Производственно-коммерческая фирма «Уралбоксит»
Адрес: 454010 г. Челябинск ул. Гагарина, д.9
«Уралбоксит»

АКТ

Выпуска экспериментальной партии сухой смеси для самовыравнивающихся
полов на основе смешанного магнезимального вяжущего из бруситовой
породы Кульдурского месторождения

г. Челябинск

11 апреля 2005 г.

Комиссия в составе представителей:

- ООО «Уралбоксит» в лице директора Е.Н. Ряховского и технического директора И.С. Будовского
- Южно-Уральского государственного университета в лице доцента кафедры «Строительные материалы» к.т.н. Л.Я. Крамар, аспирантки кафедры «Строительные материалы» Т.Н. Черных составила настоящий акт о том, что 11 апреля 2005 г. была выпущена опытная партия сухих двухкомпонентных строительных смесей в количестве 15 тонн для самовыравнивающихся полов на основе смешанного магнезимального вяжущего из бруситовой породы и хлорида магния.

Согласно инструкции смесь затворялась строго рекомендованным количеством воды.

Техническая характеристика полученного продукта:

- подвижность магнезимальной растворной смеси по глубине погружения конуса 12-14 см, $P_{к4}$;
- прочность в 28 суток твердения при 20 ± 5 °C при нормальной влажности воздуха составляет 50...60 МПа;
- средняя плотность раствора 2200 кг/м³;
- открытая пористость менее 4%;
- технологические нагрузки на покрытия допускаются после 20...24 часов твердения, через сутки прочность составляет 19..24 МПа;
- водонепроницаемость – W 14...20;
- коэффициент водостойкости, не менее – 0,8;
- истираемость не более 0,1 г/см².

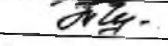
Экономический эффект в сравнении с бетоном на портландцементе составляет 987 руб на 1 т. готовой сухой смеси или 14805 руб от применения выпущенной опытной партии.

От ООО «Уралбоксит»



/Е.Н. Ряховский/
/И.С. Будовский/

от ЮУрГУ

 /Л.Я Крамар/
 /Т.Н.Черных/

Общество с ограниченной ответственностью
«МексСтройТорг»
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30, 123.

АКТ

Выпуска экспериментальной партии сухой шпаклевочной смеси для
финишной отделки внутренних стен на основе смешанного магнезиального
вяжущего из бруситовой породы Кульдурского месторождения

г. Екатеринбург

25 мая 2005 г.

Комиссия в составе представителей:

- ООО «МексСтройТорг» в лице директора Д.М. Юшкова
- Южно-Уральского государственного университета в лице доцента
кафедры «Строительные материалы» к.т.н. Л.Я. Крамар, аспирантки кафедры
«Строительные материалы» Т.Н. Черных

составила настоящий акт о том, что 16 мая 2005 г. была выпущена опытная
партия сухих шпаклевочных строительных смесей в количестве 30 тонн для
внутренней отделки на основе смешанного магнезиального вяжущего из
бруситовой породы и хлорида магния.

Согласно инструкции смесь затворяется строго определенным
количеством воды.

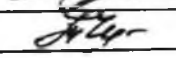
Техническая характеристика полученного продукта:

- подвижность магнезиальной растворной смеси по глубине погружения
конуса 12-14 см, P_k4 ;
- прочность в 28 суток твердения при $20 \pm 5^\circ \text{C}$ при нормальной
влажности воздуха составляет 19,8 МПа;
- средняя плотность раствора 2100 кг/м^3 ;
- адгезия к поверхности бетона, цементных штукатурок составляет
1,6...2,1 МПа.

Стоимость шпаклевки на магнезиальном вяжущем стоит 10 тыс руб за
тонну сухой смеси, а тонна гипсовых финишных шпаклевок стоит в среднем
13 тыс. руб,. Экономический эффект от применения шпаклевок на
магнезиальном вяжущем составляет 3 тыс.руб на 1 т. готовой сухой смеси.
Общий экономический эффект от применения опытной партии 90 тыс. руб.

От ООО «МексСтройТорг»
 Д.М. Юшков/

от ЮУрГУ

 /Л.Я Крамар/
 /Т.Н.Черных/

Составы пазогребневых перегородок используются в
производственной деятельности ООО «Магнекс».

ООО
«Магнекс»

Общество с ограниченной ответственностью
«МАГНЕКС»

454021, г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 45А-75
тел.: (950) 733-35-45 e-mail: stroy-ingener@yandex.ru

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «Магнекс»
Зимич В.В.



г. Челябинск

АКТ

об апробировании результатов научно-технических разработок

Комиссия в составе:

ООО «Магнекс» в лице:

генерального директора к.т.н. Зимич В.В.

коммерческого директора Шарова А.С.

ФГБОУ ВПО ЮУрГУ (НИУ) в лице:

к.т.н., доцента Черных Т.Н., д.т.н., профессора Крамар Л.Я., к.т.н. Орлова А.А.

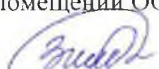
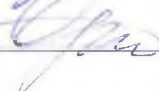
составили настоящий акт о том, что результаты научно-технической разработки технологии магнезиальных сухих строительных смесей апробированы в производственной деятельности ООО «Магнекс». Была выпущена опытная партия акустических перегородок для внутреннего применения в количестве 300 шт. (270 м²).

Технические характеристики перегородок

Масса перегородки (панель с воздушной прослойкой)	41,5 кг
Размеры перегородки	
высота	1500 мм
ширина	600 мм
толщина	90 мм
Плотность бетона перегородки	1150 кг/м ³
Гигроскопичность бетона перегородки	10,5 %
Предел прочности при сжатии бетона перегородки	11,0 МПа
Предел прочности при изгибе бетона перегородки	4,1 МПа

Произведенные акустические перегородки с воздушной прослойкой использованы в качестве перегородок между комнатами в офисном помещении ООО «Магнекс».

Члены комиссии:

 /Зимич В.В./
 /Шаров А.С./
 /Черных Т.Н./
 /Крамар Л.Я./
 /Орлов А.А./

Разработаны нормативные и технические документы:

- ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия»;
- ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия»;
- ТУ 5742-001-30986470-2013 «Листы СМЛ-Пласт для наружной и внутренней отделки»;
- ТУ 5742-001-91330559-2012 «Листы ECOLIST для наружной и внутренней отделки»;
- Технологические регламенты на производство магнезиальных вяжущих веществ.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 7

1. С помощью направленного модифицирования структуры путем использования заполнителя перлита устраняется набухание, коробление СМЛ при длительном и/или многократном увлажнении и выделение вредных и опасных веществ в условиях пожара, а при использовании добавок, снижающих гигроскопичность хлормагнезиальной композиции (никелевого шлама) эффективно увеличивается долговечность при эксплуатации во влажных условиях.

2. Взаимодействие между различными заполнителями и хлормагнезиальным камнем обусловлено не только характером поверхности заполнителей, но и их химическим составом. Присутствие в кварцевом песке аморфного кремнезема в количестве более $15 \cdot 10^{-3} \%$ приводит к изменению продуктов гидратации вяжущего в зоне контакта, снижая прочность сцепления магнезиального камня с заполнителем и прочность композиции в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей получения качественных магнезиальных вяжущих веществ и материалов на их основе из пород разного генезиса и состава для производства по энергоэффективной технологии. Это позволило создать систему решений для управления процессами получения магнезиальных вяжущих веществ и материалов. На этапе получения порошков вяжущих используется сочетание механической и химической активации магнезиального сырья (кристаллических, доломитизированных, пелитоморфных магнезитов, доломитов и бруситов). Механическая активация осуществляется путем измельчения по типу удар или удар и истирание на стадии подготовки пород к обжигу. Химическая активация происходит на стадии обжига магнезиальных пород с помощью добавок-интенсификаторов обжига для ускорения процесса разложения магнезиальных минералов горных пород и кристаллизации оксида магния. Технологическим результатом этих решений является повышение качества магнезиальных вяжущих благодаря отсутствию в продуктах обжига свободного оксида кальция и достижение однородности состава и свойств вяжущих веществ. Экономически эти решения дают эффект снижения затрат на обжиг более чем на 25 % за счет уменьшения температуры обжига не менее чем на 150-100 °С (в зависимости от вида сырья) и/или сокращения времени термообработки. На стадии подбора состава магнезиальных композиций используется принцип математического расчета состава в зависимости от вида вяжущего, содержания в нем активного оксида магния и заданных технологических параметров смеси и затвердевшей композиции, что позволяет точнее достигать заданных характеристик без побочных эффектов, таких как высокая гигроскопичность и высолообразование. Это решение используется в комплексе с обоснованным выбором заполнителей и наполнителей, совместимых с магнезиальными вяжущими (таких как

карбонатные горные породы, кварцевый песок с нормируемым содержанием аморфного кремнезема (не более 50 ммоль/л ($15 \cdot 10^{-3} \%$)) и др.), что обеспечивает совместную работу магниальной матрицы и наполнителя и улучшает характеристики готовых изделий. При необходимости на стадии подбора состава магниальных композиций используются добавки-модификаторы свойств, что позволяет облегчить технологический процесс получения материалов и обеспечить более высокие характеристики магниальных материалов и изделий.

Разработанные технологии внедрены в производственную деятельность промышленных предприятий РФ по выпуску магниальных вяжущих и материалов на их основе.

Теоретические результаты, такие как представления о протекании процессов при термообработке магниальных пород, закономерности влияния химического и механического способов интенсификации на процесс термического разложения сырья и формирование фазового состава порошков магниальных вяжущих, процессы твердения магниальных композиций в присутствии модифицирующих добавок, являются определенным вкладом в общую теорию материаловедения.

В практическом плане полученные автором математические модели позволяют существенно сократить объем экспериментальных исследований при проектировании составов магниальных материалов, что дает возможность значительно снизить затраты времени при внедрении составов и технологий магниальных материалов в производство. Разработанные технологические решения позволяют увеличить эффективность работы большинства действующих предприятий-производителей магниальных вяжущих и материалов, что в совокупности может дать значительный экономический и экологический эффект в масштабах страны. Система технологических решений может быть использована при проектировании производств и освоении новых месторождений магниальных горных пород.

Перспективы развития работы заключаются в более глубоком исследовании таких уникальных свойств магнезиальных материалов как сорбционные свойства и защита от ионизирующих излучений, поиске возможностей использования серпентиновых пород в качестве сырья для производства вяжущих, исследовании возможности использования вяжущих по разработанной технологии в составе смешанных водостойких вяжущих и расширении способов управления свойствами магнезиальных материалов с помощью добавок.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Основным критерием качества порошков магнезиальных вяжущих из таких горных пород как магнезиты и бруситы, является размер кристаллов периклаза от 30 до 50 нм, при условии отсутствия свободного оксида кальция. Для доломитов получение качественного вяжущего связано с созданием условий для полной перекристаллизации карбоната кальция в продуктах обжига доломита в кальцит.

2. Для повышения качества и энергоэффективности производства порошков магнезиальных вяжущих из магнезиальных пород различного генезиса и состава необходимо интенсифицировать процесс их термообработки сочетанием механического способа на стадии подготовки сырья и химического способа на стадии обжига.

3. Механическая активация заключается в измельчении сырья по типу удар или удар и истирание до удельной поверхности не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$, химическая интенсификация заключается в использовании добавок-интенсификаторов обжига (хлоридов, фторидов щелочных или щелочеземельных металлов) в количестве до 2 % от массы обжигаемой магнезиальной породы.

4. Эффективность действия (ε_d) добавки-интенсификатора обжига определяется химической природой вещества, которым является добавка при температуре разложения интенсифицируемого магнезиального минерала, и

количественно оценивается по разности электроотрицательностей катиона и аниона добавки.

5. Наиболее эффективные добавки-интенсификаторы (с $\Delta\sigma > 2$), такие как нитраты, хлориды и фториды щелочных металлов при одинаковом времени обжига позволяют снизить максимальную температуру термообработки для кристаллических магнезитов, доломитизированных магнезитов и доломитов более чем на 150 °С, для бруситов и пелитоморфных магнезитов более чем на 100 °С.

6. Механизм действия добавок-интенсификаторов обжига не зависит от вида магнезиальных минералов и заключается в том, что ионы добавки вступают во взаимодействие с минералами магнезиальной породы с образованием промежуточных соединений и интенсифицируют реакцию их разложения за счет понижения энергии активации.

7. Энергоэффективная технология качественных магнезиальных вяжущих заключается в предварительной подготовке сырья (помоле, смешивании с раствором добавок-интенсификаторов и грануляции), низкотемпературном обжиге гранул и помоле обожженного продукта и позволяет снизить расход теплоносителя на обжиг более чем на 25 %.

8. Рекомендуемые добавки-интенсификаторы (содержащие хлориды или фториды щелочных и щелочземельных металлов) при использовании разработанной технологии полностью остаются в получаемых вяжущих, что обеспечивает экологическую безопасность производства и надежность работы обжигового оборудования. Кроме того достигается высокий эффект снижения эмиссии углекислого газа в атмосферу (не менее 25 %), а утилизация многотоннажных отходов металлургического и огнеупорного производства позволяет снизить техногенную нагрузку в местах их размещения.

9. При гидратации хлор- и сульфомагнезиальных композиций скорость твердения обратнопропорциональна размеру кристаллов периклаза, а

величина тепловыделения прямопропорциональна содержанию активного оксида магния в вяжущем.

10. Процесс гидратации хлормagneзиальных композиций является последовательной цепочкой образования гидроксида, пентаоксигидрохлорида и триоксигидрохлорида магния, причем эти процессы могут попарно накладываться друг на друга; для сульфомagneзиальных композиций эта последовательность состоит из двух новообразований: гидроксида и оксигидросульфата магния. Изменение плотности хлоридного затворителя в существенной степени определяет термокинетику, скорость твердения и фазовый состав хлормagneзиальных композиций в отличие от плотности сульфатного затворителя, изменение которой практически не влияет на характер термокинетических кривых.

11. Высокие характеристики хлормagneзиальных композиций (прочность при сжатии до 90 МПа, водостойкость по коэффициенту размягчения 0,6-0,85, отсутствие высоло- и трещинообразования) обеспечиваются полнотой процесса гидратации вяжущего и формированием фазового состава из стабильных гидрооксихлоридов магния при условии соблюдения соотношений между оксидом магния, хлоридом магния и водой (MgCl_2/MgO от 0,2 до 0,6 при $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ от 1,3 до 1,7).

12. Наиболее эффективными пластификаторами мagneзиальных композиций являются добавки на меламина- и нафталинсульфоформальдегидной основе, а регуляторами скорости схватывания и твердения добавки минеральных солей, способные изменять pH твердеющей композиции. При этом добавки, повышающие кислотность среды (такие как хлорид железа и аммония), ускоряют гидратацию вяжущей композиции за счет увеличения растворимости гидроксида магния, а понижающие кислотность (такие как сульфат железа) замедляют процесс гидратации и удлиняют сроки схватывания хлормagneзиальных композиций.

13. Взаимодействие между различными заполнителями и хлормagneзиальным камнем обусловлено не только характером поверхности

заполнителей, но и их химическим составом. Присутствие в кварцевом песке аморфного кремнезема в количестве более $15 \cdot 10^{-3} \%$ приводит к изменению продуктов гидратации вяжущего в зоне контакта, снижая прочность сцепления магнезиального камня с заполнителем и прочность композиции в целом.

14. Разработанные составы наиболее востребованных композиционных магнезиальных материалов: сухих строительных смесей для полов, материалов для комплексной системы отделки помещений стекло-магнезиальными листами и легкого бетона для акустических перегородок успешно внедрены в строительную практику. Внедрение разработанных технологий и материалов в строительную практику доказало их экономическую эффективность и перспективность применения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ОКР – область когерентного рассеивания;

ПМК – порошок магнезитовый каустический;

ПОС – продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитом магнезитом в производстве изопропилового спирта;

ППП – потери при прокаливании;

СМЛ – стекло-магнезиальный лист;

ССС – сухая строительная смесь;

ТГ – термо-гравиметрический анализ;

ШКХ – шлам карналлитовых хлораторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ayman, M. Effect of type of mixing water and sand on the physico-mechanical properties of magnesia cement masonry units / M. Kandeel Ayman, S.El-Mahllawy Medhat, A. Hassan Hassan, H. Sufe Waleed, R. Zeedan Sayieda // HBRC Journal. – Volume 8. – Issue 1. – 2012. – P. 8-13.
2. Babatschev, G. Gebrannter Dolomit Magnesitbindler / G. Babatschev // Zem. Kalk. Gips. – 1964. – Bd. 17. – S. 474-478.
3. Bearat, H. Magnesium hydroxide dehydroxylation/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) – Pp. 742–748.
4. Beruto, D.T. Effect of mixtures of H₂O (g) and CO₂ (g) on the thermal halfdecomposition of dolomite natural stone in high CO₂ pressure regime / D.T. Beruto, R. Vecchiattini, M. Giordani // Thermochimica Acta. – 2003. – 404. – P. 25-33.
5. Beruto, D.T. Solid products and rate-limiting step in the thermal half decomposition of natural dolomite in a CO₂ (g) atmosphere / D.T. Beruto, R. Vecchiattini, M. Giordani // Thermochimica Acta. – 2003. – 405. – P. 183-194.
6. Bischoff, F. Zur Kenntnis der aktiven Zustände bei der teilweisen thermischen Zersetzung von Dolomit / F. Bischoff, D. Claus, H. Lehmann // Tonind. Ztg. Keram. Rundschau. – 1959. – 83. – Z. 293-303.
7. 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.
8. Budd, D.A. Cenozoic dolomites of carbonate islands: Their attributes and origin / D.A. Budd // Earth Science Reviews. – 1997. – V. 42. – P. 1-47.
9. 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.

10. 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.

11. Chandrawat, M.P.S. Effect of bitumen emulsion on setting, strength, soundness and moisture resistance of oxychloride cement / M.P.S. Chandrawat, T.N. Ojha, R.N. Yadav // *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences* – Vol.24. – No.3. – June 2001. – P. 313-316.

12. Chau, C.K. Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar / C.K. Chau, J. Chan, Z. Li // *Cement and Concrete Composite*. – 2009. – V. 31. – P. 250-254.

13. Chen, H. Preparation and Performance of Magnesia Cement Plate Modified by Some Modifiers / H. Chen. – 2011 International Conference on Agricultural and Natural Resources Engineering Advances in Biomedical Engineering. – Vol.3-5. – P. 261-265.

14. De Castellar, M.D. Cracks in Sorel's Cement Polishing Bricks as a Result of Magnesium Oxychloride Carbonatation / M.D. De Castellar, J.C. Lorente, A. Traveria, J.M. Tura // *Cement and Concrete Research*. – 1996. – 26. – P. 1199-1202.

15. De Silva, P. Chemical, microstructural and strength development of calcium and magnesium carbonate binders / P. De Silva, L. Bucea, V. Sirivivatnanon // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – 39. – P. 460-465.

16. De Wolff, P.M. Structures et formules de quelques constituants du ciment Sorel / P.M. De Wolff, L. Walter-Levy, P. Pascal // *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*. – 1949. – T.229. – P. 1232-1234.

17. Dehua, D. The effect of aluminate minerals on the phases in magnesium oxychloride cement / Deng Dehua, Zhang Chuanmei // *Cement and Concrete Research*. – 1996. – Volume 26. – Issue 8. – P. 1203-1211.

18. Dehua, D. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement / D. Dehua, Z. Chuanmei // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – V. 29. – P. 1365-1371.
19. Dehua, D. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement / Dehua Deng // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Volume 33. – Issue 9. – P. 1311-1317.
20. del Valle-Zermeño, R. Low-Grade Magnesium Oxide by-products for environmental solutions: Characterization and geochemical performance / R. del Valle-Zermeño, J. Giró-Paloma, J. Formosa, J.M. Chimenos // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2015. – Vol. 152. – P. 134-144.
21. Desrochers, A. Early Paleozoic surface and subsurface paleokarst: Middle Ordovician carbonates, Mingan Islands, Quebec / A. Desrochers, N.P. James // 2nd SEPM Annual Midyear Mtg., Denver, Abstracts with Prog. – 1985. – P. 23.
22. DIN 15185-2. Industrial trucks - Safety requirement - Part 2: Use in narrow aisles.
23. DIN 18560-4. Floor screeds in building construction - Part 1: General requirements, testing and construction.
24. DIN 273-2:1963-07. Ausgangsstoffe für Magnesiaestriche (Estriche aus Magnesiamörtel).
25. Effenberger, H. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates / H. Effenberger, K. Mereiter, J. Zemmann // *Zeits. Krist.* – 1981. – 156. – P. 233-243.
26. Eigen, H. Herstellung von halbsauren Dolomit active MgO im Drehofn / H. Eigen // *Zement-Kalk-Gips*. – 1955. – 8. – P. 44-47.
27. El-Gammal M.A., El-Alfy A.M., Mohamed N.M. Using magnesium oxide wallboard as an alternative building façade cladding material in modern cairo buildings // *Journal of Applied Sciences Research*. 2012. Volume 8. Issue 4. P. 2024-2032.

28. Erdman, S.V. Magnesite 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.
29. Erel, Y. Tracing end-member fluid sources in sub-surface iron mineralization and dolomitization along a proximal fault to the Dead Sea Transform / Y. Erel, N. Listovsky, A. Matthews, S. Ilani, Y. Avni // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – P. 5552-5570.
30. EUROPEAN STANDARD EN 14016–1 (E) Binders for magnesite screeds – Caustic magnesite and magnesium chloride – Part 2: Test methods.
31. EUROPEAN STANDARD EN 14016–1 (E) Binders for magnesite screeds – Caustic magnesite and magnesium chloride – Part 1: Definitions, requirements.
32. Falikman, V.R. New High Performance Polycarboxylate Superplasticizers based on Derivative Copolymers of Maleic Acid / V.R. Falikman // 6th International Congress "GLOBAL CONSTRUCTION", Advances in Admixture Technology, Dundee. – 2005. – P. 41-46.
33. Falikman, W.R. Magnesium Caustic Dolomite Concrete. *Industrieboden* / W.R. Falikman, Ju.W. Sorokin, A.Ja. Weiner, N.F. Baschlykow, L.G. Bernstein, W.A. Smirnow // 5 Internationales Kolloquium. – Ostfildern/Stuttgart. S.s., 21-23 Januar, 2003.
34. Galai, H. Mechanism of growth of MgO and CaCO₃ during a dolomite partial decomposition / H. Galai, M. Pijolat, K. Nahdi, M. Trabelsi-Ayadi // *Solid State Ionics*. – 2007. – 178. – P. 1039-1047.
35. García-Triñanes, P. Use of organic byproducts as binders in the roll compaction of caustic magnesite / P. García-Triñanes, M. Morgeneyer, J.J. Casares, M. Bao // *Powder Technology*. – 2012. – №226. – P. 173-179.
36. Greenwood, N.N. *Chemistry of the Elements* / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford: Butterworth, 1997. – 953 p.

37. Gur'eva, V.A. Application of magnesium-bearing technogenic raw material in the production of decorative-finishing ceramics / V.A. Gur'eva // *Glass and Ceramics*. – 2009. – T. 66. – 3-4. – P. 95-98.
38. Haul, R.A.W. Differential Thermal Analysis of the Dolomite Decomposition / R.A.W. Haul, H. Heystek // *Am. Mineralogist*. – 1952. – 37. – P. 166-179.
39. Haul, R.A.W. Differentielle thermische Analyse der Dolomitzersetzung / R.A.W. Haul, H. Heystek // *Naturwiss.* – 1951. – 38. – 12. – S. 283-284.
40. Haul, R.A.W. On the Thermal Decomposition of Dolomite. IV. Thermogravimetric Investigation of the Dolomite Decomposition / R.A.W. Haul, J. Markus // *J. Appl. Chem.* – 1952. – 2. – P. 298-306.
41. Hedvall, J.A. Uber die thermische Zersetzung von Dolomit / J.A. Hedvall // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1953. – 272. – Z. 22-24.
42. Hehl, M. Effect of calcinations temperature on the properties of magnesium oxide for use in magnesium oxychloride cements / M. Hehl, H. Helmrich, K. Schugerl // *J Appl Chem.* – 1967. – No 17. – P. 5–10.
43. Hrabě, Z. The influence of water vapour on decomposition of magnesite and brucite / Z. Hrabě, Š. Svetík // *Thermochimica Acta*. – 1985. – №92. – P. 653-656.
44. JC 688-2006 Стекломагнийевый лист. Технические условия и методы испытаний. – КНР: Государственный комитет КНР по развитию и реформам, 2006. – 9 с.
45. Jianquan, L. The influence of compound additive on magnesium oxychloride cement/urban refuse floor tile / L. Jianquan, L. Guozhong, Y. Yanzhen // *Construction and Building Materials*. – 2008. – V. 22. – P. 521-525.
46. Jung, J.K. Influence of sand to coarse aggregate ratio on the interfacial bond strength of steel fibers in concrete for nuclear power plant / J.K. Jung, J.K. Dong, T.K. Su, H.L. Jang // *Nuclear Engineering and Design*. – 2012. – V. 252. – P. 1-10.

47. Karimi, Y. Effect of magnesium chloride concentrations on the properties of magnesium oxychloride cement for nano SiC composite purposes / Y. Karimi, A. Monshi // *Ceramics International*. – 2011. – №37. – P. 2405-2410.
48. Kolovos, K. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system: Part I. Anions / K. Kolovos, P. Loutsis, S. Tsivilis, G. Kakali // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – V. 31. – I. 3. – P. 425-429.
49. Kolovos, K. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system: Part II: Cations / K. Kolovos, S. Tsivilis, G. Kakali // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – V. 32. – I. 3. – P. 463–469.
50. Lane, T.E. Preliminary classification of carbonate breccias, Newfoundland Zinc Mines, Daniel's Harbour, Newfoundland. In *Current Research, Part A* / T.E. Lane // *Geol. Surv. Can. Pap.* 84-1A. – 1984. – P. 505-512.
51. Li, C. Influence of Fly Ash and Silica Fume on Water-resistant Property of Magnesium Oxychloride Cement / C. Li, H. Yu // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – Aug.2010/ – P. 721-724.
52. Li, G.Yu. Experimental study on urban refuse/magnesium oxychloride cement compound floor tile / G.Yu. Li, J. Li, Y. Wang, H. Llu // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – №33. – P. 1663-1668.
53. Li, Z. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement / Z. Li, C.K. Chau // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – 37. – P. 866-870.
54. Lu, H.P. Design of additives for water-resistant magnesium oxychloride cement using pattern recognition / H.P. Lu, P.L. Wang, N.X. Jiang // *Materials Letters*. – 1994. – V. 20. – P. 217-223.
55. Maravelaki-Kalaitzaki, P. Sorel's cement mortars: Decay susceptibility and effect on Pentelic marble / P. Maravelaki-Kalaitzaki, G. Moraitou // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – V. 29. – P. 1929-1935.
56. Matkovic, B. Reaction products in magnesium oxychloride cement pastes system MgO–MgCl₂–H₂O / B. Matkovic // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1977. – 60. – P. 504-507.

57. Mironyuk, I.F. Magnesia formed on calcination of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prepared from natural bischofite / I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadin, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zie, W. Janusz // *Applied Surface Science*. – 2006. – №252. – P. 4071-4082.
58. Misra, A.K. Magnesium oxychloride cement concrete / A.K. Misra, R. Mathur // *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*. – Vol. 30 – No.3. – June 2007. – P. 239-246.
59. Nahdi, K. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dehydroxylation: A kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA) / K. Nahdi, F. Rouquerol, M.T. Ayadi // *Solid State Sciences*. – 2009. – №11. – C. 1028-1034.
60. Noll, W. Uber den halbgebrannten Dolomit / W. Noll // *Angew. Chem*. – 1950. – 62. – 23/24. – Z. 567-572.
61. Palache, C. Dana's system of mineralogy / C. Palache, H. Berman, C. Frondel // 7th edition. – 1951. – V. II. – P. 208-217.
62. Paulik, J. Influence of foreign materials upon the thermal decomposition of dolomite, calcite and magnesite part II. Influence of the presence of water / J. Paulik, F. Paulik, K. Wieczorek-Ciurowa // *Thermochimica Acta*. – 1980. – No 38/2. – P. 165-172.
63. Plank, J. Intercalation of Polycarboxylate Superplasticizers into C_3A Hydrate Phases / J. Plank, Z. Dai, N. Zouaoui, D. Vlad // 8-th CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers, SP-239, Sorrento, 2006. – P. 201.
64. Roy, D.M. Particular qualities of burning hydroxide magnesium / D.M. Roy, R. Roy // *Amer. J. Sci*. – 1957. – V. 255. – 7. – P. 574-581.
65. Samtani, M. Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide / M. Samtani, D. Dollimore, F.W. Wilburn, K. Alexander // *Thermochimica Acta*. – 2001. – 367-368. – P. 285-295.
66. Sasaki, K. Effect of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products / Keiko Sasaki, Xinhong Qiu, Yukiho

Hosomomi, Sayo Moriyama, Tsuyoshi Hirajima // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – №171. – C. 1-8.

67. Shamshurov, B.M. Investigation of the kinetics of carbonate dissociation in technological mixtures / B.M. Shamshurov, T.I. Timoshenko // Collection of scientific papers of International scientific and practical conference “Energy-saving technology in the building materials industry”. – Belgorod. – 2008. P. 345-355.

68. Singh, K.H. Cemented Hydraulic fill for ground support / K.H. Singh. – CIM Bulletin. – 1976. – 1. – P. 69-74.

69. Walter-Levy, L. Contribution a l’etude du ciment Sorel / L. Walter-Levy, P.M. De Wolff, P. Pascal // Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris). – 1949. – T.229. – P. 1077-1079.

70. Wang, S. Effects of EVA Latex on the Properties of Glass-fiber/Magnesium-oxychloride Cement Composites / S. Wang, R. Weng, Y. Zhu, X. Li, Y. Xi // Journal of Wuhan University of Technology-Mater.S ci. Ed. – Vol. 21 – No. 1. – 2006. – P. 138-142.

71. Wieczorek-ciurawa, K. Influence of foreign materials upon the thermal decomposition of dolomite, calcite and magnesite part I. Influence of sodium chloride / K. Wieczorek-ciurawa, J. Paulik, F. Paulik // Thermochimica Acta. – 1980. – No 38/2. – Pp. 157-164.

72. Wieczorek-ciurawa, K. Influence of foreign materials upon the thermal decomposition of dolomite, calcite and magnesite. Part III. The effect of the thermal dissociation and sulphation conditions on the capture of sulphur dioxide / K. Wieczorek-ciurawa, J. Paulik, F. Paulik // Thermochimica Acta. – 1981. – No 46/1. – Pp. 1-8.

73. Wilsdorf, H.G.F. X-ray Study of the Thermal Decomposition of Dolomite / H.G.F. Wilsdorf, R.A.W. Haul // Nature (London). – 1951. – 167. – 4258. – P. 945-946.

74. 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 // *Am. Journal of Science.* – 1990. – V. 290. – P. 741-796.

75. Xiangming, Z. Light-weight wood-magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion / Z. Xiangming, L. Zongjin // *Construction and Building Materials.* – 2012. – V. 27. – P. 382-389.

76. Xu, Lingling Dolomite used as raw material to produce MgO based expansive agent / Lingling Xu, Min Deng // *Cement and Concrete Research.* – 2005. – №35. – С. 1480–1485.

77. Ying, L. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes / L. Ying, Y. Hongfa, Z. Lina, W. Jing, W. Chengyou, T. Yongshan // *Construction and Building Materials.* – 2013. – V. 38. – P. 1-7.

78. Yunsong, J. A new type of light magnesium cement foamed material / J. Yunsong // *Materials Letters.* – 2002. – 56. – P. 353-356.

79. Zempolich, W.G. Geometry of dolomite bodies within deep-water resedimented oolite of the Middle Jurassic Vajont limestone, Venetian Alps, Italy: Analogs for hydrocarbon reservoirs created through fault-related burial dolomitization / W.G. Zempolich, L.A. Hardie // *American Association of Petroleum Geologists Memoir.* – 1997. – 69. – P. 127-162.

80. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августинник. – Л.: Стройиздат. – 1975. – 573 с.

81. Агладзе, Р.И. Прикладная электрохимия. / Р.И. Агладзе., Т.И. Ваграмян, Н.Т. Гофман, Н.Т. Кудрявцев, А.П. Томилов, К.М. Тютин, М.Я. Фиошин, Ю.П. Хранилов. – под ред. А.П. Томилова. – М: Химия. – 1984. – 520 с.

82. Адлер, Ю.П. Введение в планирование эксперимента / Ю.П. Адлер. – М.: Металлургия, 1968. – 155 с.

83. Адомавичутте, О. Б. О твердении магнезиального цемента / О.Б. Адомавичутте, И.В. Яницкий, Б.И. Вектарис // *Тр. АН ЛитССР.* – 1967. – Сер.Б2(25). – С. 2551-2554.

84. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модра, П. Шиссль. – М.: Стройиздат. – 1990. – 317 с.
85. Анафимов, Л.В. Саткинские месторождения магнезита на Южном Урале / Л.В. Анафимов, Б.Д. Бусыгин, Л.Е. Демина. – М.: Наука, 1983. – 87 с.
86. Бабачев, Г.Н. Магнезиальные вяжущие вещества для ксилолитовых полов / Г.Н. Бабачев // Строительные материалы. – 1961. – Вып. 4. – С. 40-41.
87. Баженов, Ю.М. Технология бетона: Учебник / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ. – 2003. – 499 с.
88. Баженов, Ю.М. Технология сухих строительных смесей / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2011. – 109 с.
89. Баранов, И.М. Проблемы нормирования свойств магнезиальных вяжущих строительного назначения и их разрешение / И.М. Баранов // Строительные материалы. – 2014. – №3. – С.45-47.
90. Беленцов, Ю.А. Цементы, бетоны, строительные растворы и смеси. Часть 2: Справочник / Ю.А. Беленцов, В.Н. Вернигорова, В.С. Демьянова; под ред. П. Г. Комахова. – СПб.: НПО «Профессионал». – 2009. – 612 с.
91. Белимова, О.А. Магнезиальное вяжущее на основе шлама бисульфитного раствора - отхода целлюлозно-бумажной промышленности: автореферат дис. ... канд. Техн. наук / О.А. Белимова. – Москва, 1999. – 23 с.
92. Белянкин, Д.С. Петрография технического камня / Д.С. Белянкин. – Изд. АН СССР, 1952. – 326 с.
93. Бердов, Г.И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова, Н.И. Никоненко, В.А. Сухаренко // Строительные материалы. – 2012. – № 9. – С. 79-83.

94. Бердов, Г.И. Межфазное взаимодействие и механическая прочность композиционных вяжущих материалов. Часть 1. Магнезиальные вяжущие вещества / Г.И. Бердов, В.Н. Зырянова, Л.В. Ильина, Н.И. Никоненко, В.А. Сухаренко // Техника и технология силикатов. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 8-14.

95. Бирюлева, Д.К. Влияние продолжительности обжига доломита и структурных особенностей MgO и $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на прочность и водостойкость доломитового цемента / Д.К. Бирюлева, Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов, В.П. Морозов // Известия вузов. Строительство. – 2000. – №4. – С. 32-37.

96. Бирюлева, Д.К. Доломитовый цемент и его использование для производства строительных материалов / Д.К. Бирюлева, Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов // Тезисы докладов 3 академических чтений «Актуальные проблемы строительного материаловедения». – Саранск. – 1997. – С. 117-118.

97. Бирюлева, Д.К. Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Бирюлева Диляра Камилловна. – Казань, 2000. – 19 с.

98. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженков. – М.: Изд-во АСВ. – 1994. – 264 с.

99. Болдырев, В.В. Химия твердого тела / В.В. Болдырев, Н.Э. Ляхов, А.П. Чупахин. – М.: Знание, 1982. – 163 с.

100. Бубнов, Н.И. Стройматериалы на базе каустического доломита / Н.И. Бубнов. – М.-Л.: Издательство стройиндустрии и судостроения. – 1933. – 53 с.

101. Будников, П.П. Проявление гидравлических вяжущих свойств у обезвоженного серпентина / П.П. Будников, О.П. Мчедлов-Петросян // ДАН СССР. – т.3 – М.: Наука, 1953. – С.25-29.

102. Будников, П.П. Спекание высокочистой окиси магния с добавками / П.П. Будников, М.А. Матвеев, В.К. Яновский, Ф.Я. Харитонов // Неорганические материалы. – 1967. – Т.III. – №5. – С.840-848.

103. Буткевич, Г.Р. Усреднение минерального сырья на горных предприятиях/ Г.Р. Буткевич, Е.И. Юмашева // Журнал "Горная Промышленность" №5 2008, стр.63

104. Бутт, Ю.М. Высокопрочный доломитовый цемент / Ю.М. Бутт, Б.Н. Богомолов, Л.И. Дворкин // Тезисы докладов совещания по сырьевым ресурсам производства вяжущих материалов в Сибири и на Дальнем Востоке. – Новосибирск. – 1964. – С. 29-32.

105. Бутт, Ю.М. Высокопрочный магнезиально-доломитовый цемент / Ю.М. Бутт, Б.Н. Богомолов, Л.И. Дворкин // Вяжущие материалы Сибири и Дальнего Востока. – Новосибирск: Академия наук СССР, Сибирское отделение, изд-во Наука. – 1970. – С. 179-182.

106. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высш. школа. – 1980. – 472 с.

107. Ваганов, А.П. Ксилолит. Производство и применение. / А.П. Ваганов – М.: Госиздат. – 1959. – 144 с.

108. Вайвад, А.Я. Доломитовые вяжущие вещества / А.Я. Вайвад, Б.Э. Гофман, К.П. Карлсон. – Рига: Изд-во Академии наук Латвийской ССР. – 1958. – 236 с.

109. Вайвад, А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А.Я. Вайвад. – Рига: Наука. – 1971. – 315 с.

110. Варфоломеев А.Ю. Опасность использования контрафактных материалов при строительстве в субарктическом климате (на примере стекломagneзитовых листов) / А.Ю. Варфоломеев // Строительные материалы. – 2013. – №12. – С. 68-71.

111. Ведь, Е.И. Изучение продуктов твердения водостойкого оксихлоридного цемента на основе каустического доломита и алюмо- и железифосфатных добавок / Е.И. Ведь, В.К. Бочаров, Е.Ф. Жаров // ЖПХ. – 1975. – № 12. – С. 2607-2611.

112. Ведь, Е.И. К вопросу получения водостойкого магнезиального вяжущего / Е.И. Ведь, В.К. Бочаров // Вестник Харьковского политехнического института. – 1970. – № 40. – С. 66-67.
113. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения. – М.: Мир, 1988. – 692 с.
114. Владычин, А.С. Технология гидроизоляционных материалов / А.С. Владычин, Е.П. Казеннова, И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1991. – 287 с.
115. Волков, Ю.В. Подземная разработка медноколчеданных месторождений / Ю.В. Волков, И.В. Соколов. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2006. – 232с.
116. Волконский, Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев. – М.: Стройиздат, 1963. – 192 с.
117. Воробьев, Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия: (Зарубежный опыт) / Х.С. Воробьев. – М.: Стройиздат, 1983. – 200 с.
118. Второв, Б.Б. Влияние многокомпонентных активизаторов твердения на свойства природного ангидрита / Б.Б. Второв, Х.-Б. Фишер, Й. Штарк //Всероссийский семинар «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» – Москва, НИИСФ. – 2002. – С.115-121.
119. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение Справочник Под общей ред. А.В.Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 2004– 488 с.
120. Головнев, С.Г. Высокоэффективные строительные технологии и материалы на основе магнезиального вяжущего / С.Г. Головнев, А.В. Киянец, К.В. Дьяков // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. – 2009. – № 3. – С. 86-87.

121. Гончаров, Б.П. Магнезиальные строительные материалы / Б.П. Гончаров. – М.-Л.: Издательство стройиндустрии и судостроения. – 1933. – 63 с.
122. Горшков, В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов. – М.: Стройиздат. – 1995. – 576 с.
123. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа. – 1981. – 335 с.
124. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам.
125. ГОСТ 1216-87 Порошки магнезитовые каустические. Технические условия.
126. ГОСТ 23789-79 Вяжущие гипсовые. Методы испытания.
127. ГОСТ 24544-81 Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести.
128. ГОСТ 30353-95 Полы. Метод испытания на стойкость к ударным воздействиям.
129. ГОСТ 30629-99 Материалы и изделия облицовочные из горных пород.
130. ГОСТ 310.2-76 Цементы. Методы определения тонкости помола.
131. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема.
132. ГОСТ 310.4-76 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.
133. ГОСТ 31356-2007 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем.
134. ГОСТ 31358-2007 Смеси сухие строительные напольные на цементном вяжущем

135. ГОСТ 31358-2007 Смеси сухие строительные напольные на цементном вяжущем.
136. ГОСТ 55099-2012 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии обращения с отходами в цементной промышленности.
137. ГОСТ 5802-86. Растворы строительные. Методы испытаний.
138. ГОСТ 7759-73 Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия.
139. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний.
140. ГОСТ 8736-93 Песок для строительных работ. Технические условия.
141. ГОСТ 16109-70 Карналлит обогащенный. Технические условия.
142. Гришина, М.Н. Получение водостойких магнезиальных вяжущих с использованием местного сырья и отходов промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Гришина Марина Николаевна. – Барнаул. – 1998. – 21 с.
143. Гурьева, В.А. Влияние алюмомagneзиального сырья на свойства строительной керамики / В.А. Гурьева // Вестник ОГУ. – 2011. – № 4. – С. 165-169.
144. Гурьева, В.А. Магнезиальное техногенное сырье в производстве строительных керамических материалов / В.А. Гурьева // Вестник ЮУрГУ: Серия «Строительство и архитектура». – 2013. – Том 13. – №1. – С. 30-37.
145. Гурьева, В.А. Строительная керамика на основе композиции техногенного серпентинитового сырья и низкосортных глин / В.А. Гурьева, В.В. Прокофьева // Строительные материалы. – 012. – № 8. – С. 20-21.
146. Гуюмджян, П.П. Доломитовое сырье для производства магнезиального вяжущего / П.П. Гуюмджян, Т.Г. Ветренко, С. Цыбакин, М.Н. Чичилов // Вестник МГСУ. – 2010. – № 3. – С. 73-75.
147. Демонстрационные опыты по химии элементов. Методическое пособие. / Под редакцией проф. Л.Ю. Аликберовой Московская

Государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ). – М.: 2001. – 75 с.

148. Дир, У.А. Породообразующие минералы / У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман. – М.: Мир, 1966. – Т.5. – 408 с.

149. Душевина, А.М. Разработка способов комплексного использования доломитов (на примере доломитов Таензинского месторождения): автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Душевина Анастасия Михайловна. – Барнаул, 2005. – 19 с.

150. Ермоленко, Е.П. Особенности взаимодействия в системе карбонат кальция – щелочной хлорид / Е.П. Ермоленко, В.К. Классен // Сборник докладов III (XI) Международного совещания по химии и технологии цемента [Электронный ресурс]. – М.: Изд-во «АлитИнформ», 2009. – С. 89-92.

151. Жолнин, А.В. Общая химия: учебник / А. В. Жолнин. – М.: Гэотар-Медиа, 2012. – 400 с.

152. Жукова, И.А. Магнезит, брусит, дунит / И.А. Жукова. – Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. – Москва, 2013. – Вып. 39. – 45 с.

153. Журавлев, В. Ф. Химия вяжущих веществ / В.Ф. Журавлев. – Л.-М.: Госхимиздат, 1951. - 210 с.

154. Закладочные работы в шахтах: справочник / под ред. Д.М.Бронникова, М.Н.Цыгалова. – М.: Недра, 1989. – 400 с.

155. Зарубина, Л.П. Устройство полов. Материалы и технологии / Л.П. Зарубина. – СПб.: БХВ-Петербург, 2011. – 320 с

156. Зимич, В.В. Влияние различных видов затворителей на гигроскопичность магнезиального камня / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2008. – Вып. 6. – № 12 (112). – С. 13-15.

157. Зимич, В.В. Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормagneзиального камня путем введения трехвалентного

железа / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 58-61.

158. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения / . Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. – М: Высшая школа. – 1999. – С. 152-153.

159. Зырянова, В.Н. Водостойкие композиционные магниезиальные вяжущие вещества на основе природного и техногенного сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Томский политехнический университет. Томск, 2010. – 40 с.

160. Зырянова, В.Н. Композиционные магниезиальные вяжущие и строительные материалы из природных высокоминерализованных поликомпонентных рассолов / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин, Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2014. – № 2 (662). – С. 17-25.

161. Зырянова, В.Н. Создание водостойкого магниезиального вяжущего на основе MgO и золошлаковых отходов ТЭС / В.Н. Зырянова, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко // Электрические станции. – 1992. – № 12. – С. 11-13.

162. Иванов, А.Е. Разработка основ технологии водостойких магниезиальных вяжущих из доломита: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Иванов Александр Евгеньевич. – Иваново, 1996. – 17 с.

163. Истомин, М.Ю. Эффективные стеновые материалы на основе магниезиально-доломитового цемента и отходов промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Истомин Михаил Юрьевич. – Улан-Удэ, 1998. – 22 с.

164. Каминскас, А.Ю. Технология строительных материалов на магниезиальном сырье. Комплексные методы определения пригодности сырья и способы производства / А.Ю. Каминскас. – Вильнюс: Моколас, 1987. – 344 с.

165. Карелин, В.Г. Инновационная технология обжига известняка / В.Г. Карелин, Д.А. Артов, Л.А. Зайнуллин // Сборник докладов сотрудников ОАО «ВНИИМТ», представленных на научно-технической конференции «Металлургическая теплотехника как основа энерго- и ресурсосбережения в металлургии», посвященной 80-летию ВНИИМТ, Екатеринбург, 2010

166. Касиков, А.Г. Водостойкие магнезиальные вяжущие на основе продуктов переработки шлака цветной металлургии / А.Г. Касиков, В.В. Тюкавкина, Б.И. Гуревич, Е.А. Майорова // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 70-73.

167. Киотский протокол к рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата. Электронный ресурс. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/kyoto.pdf

168. Киянец, А.В. Особенности механизации приготовления и транспортирования строительных магнезиальных растворных смесей / А.В. Киянец // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. – 2013. – № 4. – С. 80-82.

169. 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.

170. Козлова, В.К. Особенности механизма гидратации и твердения каустического доломита / В.К. Козлова, А.М. Душевина, А.Т. Пименов // Современные проблемы строительного материаловедения. Седьмые академические чтения РААСН. – Белгород, 2001. – С. 223-227.

171. Комплексное предотвращение и контроль загрязнения окружающей среды. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента, извести и оксида магния / Институт по исследованию перспективных технологий, Отдел конкурентоспособности и устойчивого развития, Европейского бюро по комплексному

предотвращению и контролю загрязнений окружающей среды, 2000, 2005, 2009, 2014 г.

172. Крамар, Л.Я. Минеральные вяжущие на основе высокомагнезиального природного сырья: монография / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Б.Я. Трофимов. – Челябинск: ООО «Искра-Профи», 2012. – 146 с.

173. Крамар, Л.Я. О требованиях стандарта к магнезиальному вяжущему строительного назначения / Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2006. – №1. С 54-56.

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

175. 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.

176. Крамар, Л.Я. Теоретические основы и технология магнезиальных вяжущих и материалов. Автореферат дисс. на соискание степени доктора технических наук. – Челябинск. – 2007. – 42 с.

177. Крамар, Л.Я. Эффективный сульфомагнезиальный камень / Л.Я. Крамар, В.В. Зимич, Н.В. Молочкова // Технологии бетонов. – 2014. – № 9 (98). – С. 14-15.

178. Кузнецов А.М. Производство каустического магнезита / А.М. Кузнецов. – М.: Наука. – 1948. – 210 с.

179. 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.

180. Кузьменков, М.И. Получение древесно-минерального композиционного материала на магнезиальном вяжущем из каустического доломита / М.И. Кузьменков, Е.Н. Бахир // Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента и других вяжущих материалов: Сб. докл. Междунар. конф. – Белгород: Изд. БелГТАСМ. – 1997. – Ч.1. – С. 83-87.

181. Кузьмин, В.С. Бруситы – новое высокомагнезиальное полезное ископаемое / В.С. Кузьмин, В.В. Онихимовский, П.П. Смолин // Новые виды неметаллических полезных ископаемых. – М.: Наука, 1975.

182. Куколев, Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г.В. Куколев. – М.: Высш. Шк., 1966. – 462 с.

183. Левкова, Н.С. Изменение подхода к использованию карбонатного сырья в новых экономических условиях / Н.С. Левкова // Проблемы строительного материаловедения и новые технологии: Межвуз. тем. сб. науч. тр.: В 2 ч. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ. – 1995. – Часть 2. – С. 110-113.

184. Легостаева, Н.В. Магнезиальное вяжущее / Н.В. Легостаева // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2005. – № 4 (24). – С. 210-211.

185. 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.

186. Малахов, И.А. Нижне-Тагильский пироксенит-дунитовый массив и вмещающие его породы / И.А. Малахов, Л.В. Малахова – Свердловск: Изд-во УФАН СССР, 1970. – 160 с.

187. Марчик, Е.В. Получение из доломита магнезиального цемента и пенобетона на его основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Марчик Елена Вацлавовна. – Минск, 2010. – 21 с.

188. Маткович, В. Модифицированный магнезиальный цемент (цемент Сореля) / В. Маткович, И. Рогич // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Том 2. – Книга 1. – С. 94-100.

189. Машкин, Н.А. Костролитовые строительные материалы с использованием композиционного магнезиального вяжущего на основе диабаз / Н.А. Машкин, Е.В. Лыткина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2010. – № 15 (191). – С. 8-10.
190. Милковский, А.В. Минералогия / А.В. Милковский, О.В. Кононов. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 312 с.
191. Мирюк, О.А. Влияние способа приготовления формовочных масс на свойства магнезиальных композиций // Наука и Мир. 2015. Т. 1. № 1 (17). С. 87-90.
192. Мирюк, О.А. Особенности приготовления пеномасс для бесцементного ячеистого бетона / О.А. Мирюк // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18. – № 3. – С. 12-17.
193. Мирюк, О.А. Перспективы использования отходов в технологии магнезиальных строительных материалов / О.А. Мирюк // Наука и Мир. – 2014. – Т.1. – № 11 (15). – С. 41-44.
194. Мирюк, О.А. Преимущества смешанных магнезиальных вяжущих / О.А. Мирюк // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20. – № 1. – С. 9-16.
195. Мирюк, О.А. Смешанное магнезиальносиликатное вяжущее / О.А. Мирюк // В сборнике: Теоретические и методологические проблемы современных наук материалы IX Международной научно-практической конференции. Новосибирск. – 2013. – С. 182-187.
196. Мирюк, О.А. Сырьевые материалы для смешанных магнезиальных вяжущих / О.А. Мирюк // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 12-1 (19). – С. 111-114.
197. Митина, Н.А. Жидкость затворения для магнезиального вяжущего // Н.А. Митина, В.А. Лотов, А.В. Сухушина // Строительные материалы. 2015. – № 1. – С. 64-68.

198. Митина, Н.А. Особенности гидратации магнезиального цемента / Н.А. Митина, В.А. Лотов, В.В. Кабанова, А.В. Сухушина // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 676-680.
199. Митина, Н.А. Получение водостойкого магнезиального вяжущего / В.А. Лотов, Н.А. Митина // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 19-22.
200. Москва, В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии / В.В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 33-40.
201. Мурхауз, В. Практическая петрография / В. Мурхауз; перевод П.П. Смолина; под ред. В.П. Петровой. – М.: Издательство иностранной литературы, 1932. – 480 с.
202. Нагорный, А.И. О некоторых изменениях свойств антигорита при нагревании / А.И. Нагорный, Е.Д. Соболева // Огнеупоры. – №2. – 1953.
203. Никифорова, Т.П. Исследование взаимодействия каустического магнезита с добавкой хризотил-асбеста / Т.П. Никифорова, Ю.В. Устинова, В.В. Козлов, А.Е. Насонова // Вестник МГСУ. – 2011. – № 4. – С. 169.
204. Носов, А.В. Высокопрочное доломитовое вяжущее / А.В. Носов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Е.А. Гамалий // Вестник ЮУрГУ. – 2013. – №1. – С. 30-37.
205. Нуждин, С.В. Модифицированные магнезиальные вяжущие повышенной водостойкости/ Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. / Сборник научных трудов. – НГЛУ. – 2002. – С. 168.
206. Определение средних размеров ОКР и средних микродеформаций методом аппроксимации. /Составитель Н.А. Мамыкин. – Челябинск, 1991 – 16 с.
207. Орлов, А.А. Низкообжиговое магнезиальное вяжущее из бруситовых пород / А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов, Е.С. Белобородова // Вестник ЮУрГУ. – 2010. – №33. – С. 25-28.

208. Орлов, А.А. Стекло-магнезиальные листы: проблемы производства, применения и перспективы развития / А.А. Орлов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2014. – №3. – С.48-52

209. 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.

210. Пальгова А.Ю. Обзор мировых запасов магнезиального сырья / А.Ю. Пальгова // Молодой ученый. – 2015. – № 3 (83). – С. 193-196.

211. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – 592 с.

212. Пат. 2064905 Российская Федерация, МПК⁶ С 04 В 9/20. Способ получения магнезиального вяжущего / В.И. Корнеев, А.П. Сизоненко, Г.П. Шломин. – № 5064555/33; заявл. 28.07.1992; опубл. 10.08.1996.

213. Пат. 2158241 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 9/00. Способ получения каустического доломита / М.Я. Бикбау. – Открытое акционерное общество Московский институт материаловедения и эффективных технологий. – № 98100788/03; заявл. 15.01.1998; опубл. 27.10.2000.

214. Пат. 96103773 МПК⁶ С 04 В 2/10. Способ получения извести / В.С. Пивкин, В.В. Моргунов. – Якутский научно-исследовательский и проектный институт алмазодобывающей промышленности Акционерной компании «Алмазы России – Саха». – № 96103773/03; заявл. 04.03.1996; опубл. 27.01.1998.

215. Пат. 2023705 МПК⁵ С04В35/04. Магнезиальное вяжущее / В.Н. Коптелов, В.А. Перепелицын, Е.П. Новиков и др. – Комбинат "Магнезит". – № 5037972/33; заявл. 04.09.1991; опубл. 30.11.1994.

216. Пат. 2104979 МПК⁶ С04В9/04 Магнезиальное вяжущее / Н.И. Айзенштадт, М.С. Вилесова, А.А. Никитенко и др. – № 97104805/03; заявл. 03.04.1997; опубл. 20.02.1998

217. Пат. 2111929 МПК⁶ C04B9/00 Магнезиальное вяжущее / В.И. Корнеев, А.П. Сизоненко, Е.П. Новиков и др. – № 96106167/03; заявл. 29.03.1996; опубл. 27.05.1998

218. Пат. 2134663 МПК⁶ C04B9/00, C04B28/30, E04B1/04 Магнезиальное вяжущее, способ получения магнезиального вяжущего и изделие из магнезиального вяжущего / Т.В. Кузнецова, Т.А. Лютикова, Ю.Р. Кривобородов и др. – Государственное предприятие "Камский целлюлозно-бумажный комбинат", Открытое акционерное общество "Красноярский целлюлозно-бумажный комбинат", Совместное российско-ирландско-австрийско-германо-швейцарско-итальянское предприятие АО "Цепрусс". – № 98101026/03; заявл. 21.01.1998; опубл. 20.08.1999.

219. Пат. 2136623 МПК⁶ C04B9/02 Магнезиальное вяжущее / В.Г. Комлев, А.Е. Иванов, И.Д. Куркина. – Ивановская государственная химико-технологическая академия. – № 96104085/03; заявл. 29.02.1996; опубл. 10.09.1999.

220. Пат. 2158249 МПК⁷ C04B28/30 Сырьевая смесь для изготовления пазогребневых плит / М.Я. Бикбау, И.А. Илясова, Е.В. Звездина и др. – Открытое акционерное общество Московский институт материаловедения и эффективных технологий (ОАО "Московский ИМЭТ"). – № 98107483/03; заявл. 24.04.1998; опубл. 27.10.2000.

221. Пат. 2183599 МПК⁷ C04B9/06, C04B16/02, C08L97/02 Композиционный состав для производства строительных материалов / И.Н. Липунов, Ю.П. Кудрявский, В.И. Аликин и др. – Открытое акционерное общество "Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение". – № 2000124476/04; заявл. 25.09.2000; опубл. 20.06.2002.

222. Пат. 2185349 МПК⁷ C04B28/30 C04B28/30, C04B18:26, C04B18:16, C04B111:20 Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий / И.Н. Липунов, В.В. Курносенко, В.А. Беседин и др. – Открытое акционерное общество "Верхнесалдинское металлургическое

производственное объединение", Липунов Игорь Николаевич. – № 2000131061/03; заявл. 14.12.2000; опубл. 20.07.2002.

223. Пат. 2246550 МПК⁷ C22B60/02, C22B3/04, C22B3/20, C22B7/00, G21F9/28 Способ переработки торийсодержащих радиоактивных отходов / Ю.П. Кудрявский, Ю.А. Ряпосов, О.В. Рахимова и др. – ООО Научно-производственная экологическая фирма "ЭКО-технология". – № 2003119013/02; заявл. 24.06.2003; опубл. 20.02.2005.

224. Пат. 2378218 МПК C04B28/30, C04B111/27 Сырьевая композиция для изготовления строительных материалов и изделий / В.А. Тюльнин, В.Г. Чумак. – Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие "МагиЛит". – № 2008105924/03; заявл. 19.02.2008; опубл. 27.08.2009.

225. Пат. 2378723 МПК G21F9/16 Композиционный материал для иммобилизации радиоактивных и химических токсичных отходов (варианты) / О.Э. Муратов, С.А. Коновалов, М.Н. Пуплеева. – Общество с ограниченной ответственностью "ТВЭЛЛ". – № 2008108139/06; заявл. 03.03.2008; опубл. 10.09.2009.

226. Пат. 2379249 МПК C04B28/30, C04B111/20 Адгезионная вяжущая композиция / В.А. Тюльнин, Д.В. Тюльнин. – Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный горный университет (МГГУ). – № 2008126426/03; заявл. 01.07.2008; опубл. 20.01.2010.

227. Пат. 2396228 МПК C04B28/30, C04B18/24, C04B18/30 Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных изделий / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, Ю.П. Осадчий. – № 2008149715/03; заявл. 16.12.2008; опубл. 10.08.2010.

228. Пат. 2404144 МПК C04B9/00 Магнезиальное вяжущее / В.А. Лотов, Л.Г. Лотова. – Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский политехнический университет". – № 2009129560/03, заявл. 31.07.2009; опубл. 20.11.2010.

229. Пат. 2428390 МПК C04B9/06 Магнезиальное вяжущее / В.В. Тюкавкина, А.Г. Касиков, Б.И. Гуревич и др. – Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – № 2010127680/03; заявл. 05.07.2010; опубл. 10.09.2011.

230. Пашенко, А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – 2-е изд. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1985. – 440 с.

231. Перепелицин, В.А. Минеральный состав и микроструктура брусита Кульдурского месторождения / В.А. Перепелицин, Т.И. Борискова, Э.К. Штерн, Ю.М. Галкин. – Огнеупоры. – 1983. – №2.

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

233. Плеханова, Т.А. Магнезиальные композиционные материалы, модифицированные сульфатными добавками: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Плеханова Татьяна Анатольевна. – Казань, 2005. – 23 с.

234. Пономарев, И.Ф. Влияние минерализаторов на процесс клинкерообразования / И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачмян, А.П. Зубехин // Цемент. – 1964. – №4. – С. 3-5.

235. Приходько, А.П. Технология изготовления сухих магнезиальных смесей / Приходько А.П., Максименко А.А., Мушкет В.Л. // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2013. – № 1-2. – С. 76-79.

236. Прокофьева, В.В. Декоративно-технические свойства строительных материалов на основе магнезиального сырья / В.В. Прокофьева // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – № 2. – С. 169-173.

237. Прокофьева, В.В. Строительные материалы на основе силикатов магния / В.В. Прокофьева, З.В. Багаутдинов. – СПб.: Стройиздат, 2000. – 198 с.

238. Рамачандран, В.С. Хлормagneзиальный цемент, полученный из обожженного доломита / В.С. Рамачандран, К.П. Кейкер, Моеан Раи // ЖПХ. – 1967. –Т.40. – №8. – С.1687-1695.

239. Рамочная конвенция Организации Объединенных Наций об изменении климата. Принята 9 мая 1992 года. Электронный ресурс. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/climate_framework_conv.shtml

240. Розов, М.Н. Интенсификация производства клинкера во вращающихся печах / М.Н. Розов, Б.И. Нудельман, И.Т. Уварова // Цемент. – 1961. – №5. – С. 14-15.

241. Рудакова, С.И. Строительные камни / С.И. Рудакова. – Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. – Москва, 1995. – Вып. 66. – 539 с.

242. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.:Химия, 1977. – 192 с.

243. 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.

244. Самченко, С.В. Влияние вида затворителя на свойства магнезиального вяжущего / С.В. Самченко, Т.А. Лютикова, Т.В. Кузнецова // Международная научно-техническая конференция «Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI-го века». – Белгород: Изд-во БелГТАСМ. – 2000. – С.285-288.

245. Сватовская, Л.Б. Оценка качества технологий, применяемых в строительстве, экологии и экономике / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева,

Н.А. Бабак и др. – СПб: Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I. – 2011. – 83 с.

246. Сватовская, Л.Б. Термодинамический и электронный аспект свойств композиционных материалов для строительства и экозащиты / Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, Л.Л. Масленникова и др. – СПб: Стройиздат, 2004. – 176 с.

247. Сватовская, Л.Б. Фундаментальные основы свойств композиций на неорганических вяжущих / Л.Б. Сватовская. – СПб: Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I. – 2006. – 83 с.

248. Смирнов, В.А. Бетоны на основе магнезиальных вяжущих для устройства полов промзданий: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Смирнов Владимир Александрович. – Москва, 2005. – 21 с.

249. Смолин, П.П. Минерагения, проблемы развития сырьевых баз и рационального использования магнезита, брусита и талька. В сборнике: Высокомагнезиальное минеральное сырье / П.П. Смолин. – М.: Наука, 1991. – 336 с.

250. СНиП 23-03-2003 Защита от шума.

251. Страхов, Н.М. О типах и генезисе доломитовых пород / Н.М. Страхов // Труды ГИН АН СССР. – 1956. – Вып. 4. – С. 5-27.

252. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас. – СПб.: РИА «Квинтет». – 2008. – 260 с.

253. Сухие строительные смеси. Бетоны. Материалы и технологии (Серия «Строитель»): Справочник. – М.: Стройинформ, 2007. – 828 с.

254. Таланов, В.М. Ионные равновесия в водных растворах / В.М. Таланов, Г.М. Житный. – М.: Издательство "Академия Естествознания". – 2007. – 95 с.

255. Танабе, К. Катализаторы и каталитические процессы / К. Танабе. – М.: Мир. – 1993. – 176 с.

256. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Мир. – 1973. – 183 с.
257. Тарасов, А.Г. Доломит для металлургии / А.Г. Тарасов. – Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. – Москва, 2013. – Вып. 71. – 51 с.
258. Теодорович, Г.И. Учение об осадочных породах / Г.И. Теодорович. – Л.: Гостопиздат, 1958. – 572 с.
259. Толкачев Г.М. Магнезиальный тампонажный материал как альтернатива портландцементным тампонажным составам для повышения качества крепления скважин на верхнечонском НГКМ / Г.М. Толкачев, А.С. Козлов, А.В. Анисимова, А.М. Пастухов // Бурение и нефть. – 2012. – № 12. – С. 32-37.
260. 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.
261. ТУ 1714-457-05785388-99 Шлам карналлитового хлоратора.
262. ТУ 574200-001-30986470-2013 Листы СМЛ-Пласт для наружной и внутренней отделки. – ООО «Новые технологии», 2013. – 13 с.
263. ТУ 5742-001-91330559-2012 Листы ECOLIST для наружной и внутренней отделки. – ООО «Магний», 2012. – 14 с.
264. ТУ 5744-001-60779432-2009. Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия.
265. ТУ 1500-002-23860774-99 Магнезит сырой дробленый классифицированный Халиловского месторождения.
266. ТУ 1714-457-05785388-99 Шлам карналлитового хлоратора.
267. ТУ 2141-003-46754744-2007 Продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитоммагнезитом в производстве изопропилового спирта. – Орск, 2007. – 10 с.
268. ТУ 5710-001-60765559-2009 Листы стекломagneиные «MAGELAN». – ООО «ЧайнаКингдом», 2009. – 22 с.

269. Тюкавкина, В.В. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих // Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И., Майорова Е.А. // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – № 3. – С. 167-172.

270. Тюльнин, В.А. Нано- и субнанотехнологии получения стеклокристаллических и композиционных материалов специального и общестроительного назначения / В.А. Тюльнин // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2010. – № 7. – С. 50-85.

271. Указ Президента РФ от 07.07.2011 N 899 "Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации". Электронный ресурс.
<http://graph.document.kremlin.ru/page.aspx?1;1563800>

272. Устинова, Ю.В. Магнезиальное вяжущее с добавкой микрокремнезема / Ю.В. Устинова, А.Е. Насонова, Т.П. Никифорова, В.В. Козлов // Вестник МГСУ. 2012. – № 7. – С. 147-151.

273. Федоров, Н.Ф. Обжиговый магнезиальнохлоридный цемент / Н.Ф. Федоров, М.А. Андреев // Цемент и его применение. – 2006. – №5. – С.76-78.

274. Фридмен, Дж. М. Генезис и распространение доломитов / Дж. М. Фридмен, Дж.И. Сендерс // Карбонатные породы. – М.: Мир, 1970. – Т.1. – С. 249-319.

275. Химическая энциклопедия: в 5 т / под ред. И.Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. – М.: «Советская энциклопедия», 1988. – Т. 1. – 623 с.

276. Хомяков, В.И. Зарубежный опыт закладки на рудниках / В.И. Хомяков. – М.: Недра, 1984. – 224 с.

277. Хорошавин, Л.Б. Магнезиальные огнеупоры: Справочник / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, В.А. Кононов. – М: Интермет Инжиниринг, 2001. – 576 с.

278. Хузиахметов Р.Х. Методика оценки «активности» mgo в магнезиальных вяжущих материалах / Р.Х. Хузиахметов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 21. – С. 58-64.

279. Хузиахметов, Р.Х. Технология магнезиальных вяжущих из доломитового порошка и оценка качества продуктов обжига / Р.Х. Хузиахметов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 7. – С. 101-107.

280. Хузиахметов, Р.Х. Технология строительных материалов и $nmgs$ -удобрений с регулируемой скоростью растворения на основе цемента Сореля / Р.Х. Хузиахметов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 198-203.

281. Цыгалов, М.Н. Подземная разработка с высокой полнотой извлечения руд / М.Н. Цыгалов. – М.: Недра, 1985. – 272 с.

282. Черкасов, А.В. Малоэнергоёмкая технология вяжущих композиций с управляемым расширением на основе магнийсодержащих материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Черкасов Андрей Викторович. – Белгород, 2006. – 24 с.

283. Черных, Т.Н. Магнезиальные вяжущие из бруситовой породы Кульдурского месторождения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Черных Тамара Николаевна. – Челябинск, 2005. – 22 с.

284. Черных, Т.Н. Свойства магнезиального вяжущего из бруситовой породы и их взаимосвязь с размерами кристаллов периклаза / Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы. – 2006. – №1. – С.52-53.

285. Черных, Т.Н. Снижение температуры магнезиального вяжущего из бруситов / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, А.В. Перминов // Magazine of Civil Engineering. – 2013. – № 3. – С. 29-35.

286. Черных, Т.Н. Сульфатно-магнезиальная композиция и сухие штукатурные смеси на ее основе / Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов

// Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2009. – Выпуск 9. – №35(168). – С. 39-42.

287. 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. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. – Ч. 1. – С 349-355.

288. Шелихов, Н.С. Комплексное использование карбонатного сырья для производства строительных материалов / Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С. 42-44.

289. 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.

290. Шелихов, Н.С. Особенности формирования активной фазы MgO в доломитовом цементе / Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов, В.П. Морозов // Строительные материалы. – 2008. – №10. – С. 32-33.

291. Штрунц, Х. Минералогические таблицы / Х. Штрунц; 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.

292. Эйтель, В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1962. – 1056 с.

293. Электронный вариант картотеки ASTM компании Cmpphys Laboratory, 1994.

294. Элинз, М.П. Цемент Сореля и соли / М.П. Элинз // Строительные материалы. – 1937. – №1. – С.30.

295. Эрдман С.В. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие / С.В. Эрдман, А.Н. Постникова // Фундаментальные исследования. – №8. – 2013. – С. 773-778.

296. Ярмолинская, Н.И. Отходы теплоэнергетической промышленности и карбонатно-магнезиальное сырье Дальнего Востока в технологии строительных материалов / Н.И. Ярмолинская, Т.Л. Лазарева, П.С. Красовский ; Федеральное агентство по образованию, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования "Тихоокеанский гос. ун-т". Хабаровск, 2009.

297. Яушев, А.А. Исследование прочности композитов на магниевом связующем / А.А. Яушев // В сборнике: Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов материалы Международной научно-технической конференции. – 2013. – С. 336-338.

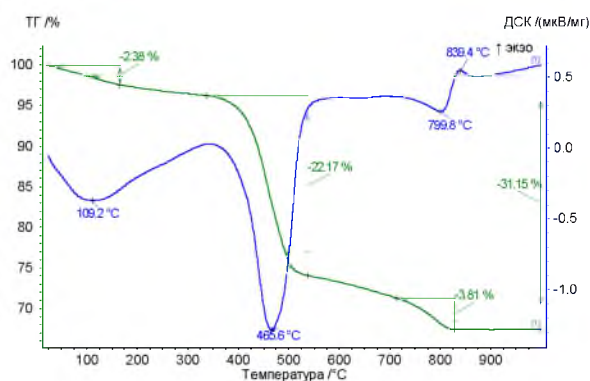
298. Яушева, Л.С. Стойкость магниевых композитов в модельной бактериальной среде / Л.С. Яушева, А.А. Яушев, Р.Р. Бадамшин / В сборнике: Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов материалы Международной научно-технической конференции. – 2013. – С. 339-344.

Запасы магнезитов, бруситов и доломитов в РФ

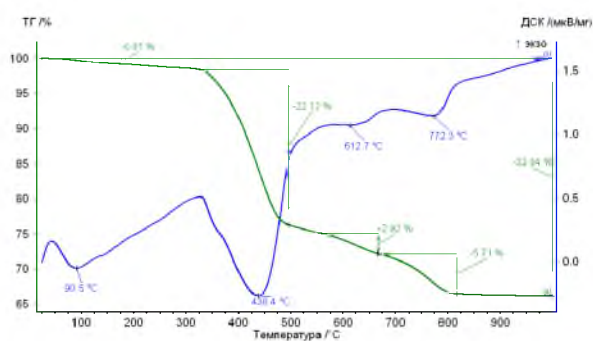
Область размещения	Количество месторождений	Запасы кат. А+В+С ₁ , тыс. т	Запасы кат. С ₂ , тыс. т	Забалансовые запасы, тыс. т
МАГНЕЗИТ				
Приволжский ФО				
Оренбургская область	1	15	15	
Республика Башкортостан	1			105000
Уральский ФО				
Челябинская область	3	120000	10000	3000
Сибирский ФО				
Красноярский край	6	200000	85000	60000
Иркутская область	2	470000	1680000	15000
Дальневосточный ФО				
Еврейская АО	1	10000	1500	45000
всего	14	800015	1776500	228000
БРУСИТ				
Дальневосточный ФО				
Еврейская АО	1	4000		6000
всего	1		10000	
ДОЛОМИТ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ				
Центральный ФО				
Московская область	2	51000		
Владимирская область	1	52000		
Липецкая область	1	647000		14000
Северо-Западный ФО				
Республика Карелия	1	15000	900	
Архангельская область	1	115000		
Вологодская область	1	10000	23000	
Ленинградская область	1	65000	45000	
Приволжский ФО				
Пермский край +отвалы	1	25000 320	800	5000
Республика Башкортостан	1	350		
Оренбургская область	2	56000		
Уральский ФО				
Свердловская область	3	32000	271000	3000
Челябинская область +отвалы	3	145000 155000	42000	11000
Сибирский ФО				
Красноярский край	5	206000	28000	48000
Кемеровская область	1	100000		
Иркутская область	1	33000	120000	
Республика Бурятия	1	28000		
Забайкальский край	1	47000		

Дальневосточный ФО				
Республика Саха (Якутия)	1	20000		
Еврейская АО	1	18000		
Всего +отвалы	29	1665350 155320	530700	81000
ДОЛОМИТ СТРОИТЕЛЬНЫЙ				
Центральный ФО				
Московская область	1	58000		
Владимирская область	3	470000		
Тульская область	4	261000	23000	
Рязанская область	2	11000		
Липецкая область	1	46000		
Северо-Западный ФО				
Мурманская область	1	2000		
Республика Коми	5	185000	61000	
Ленинградская область	4	115000		49000
Псковская область	1	72000	13000	
Волгоградская область	6	1065000	464000	
Приволжский ФО				
Нижегородская область	10	835000	127000	
Республика Марий Эл	5	155000	9000	14000
Пензенская область	1	290000		
Саратовская область	4	225000	658000	58000
Пермский край	5	127000	63000	2000
Республика Башкортостан	4	246000	58000	
Уральский ФО				
Челябинская область	6	440000	29000	3000
Сибирский ФО				
Красноярский край	3	84000		
Республика Хакасия	1	32000	348000	
Иркутская область	12	229000	17000	
Республика Бурятия	1	9000		
Дальневосточный ФО				
Республика Саха (Якутия)	3	84000		
Еврейская АО	1	6000		
всего	84	5047000	1870000	126000

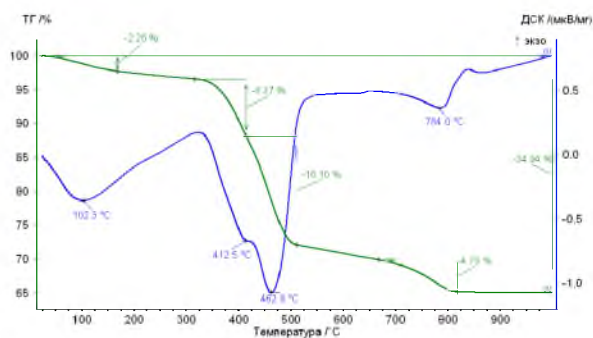
Дериватограммы разложения магниезиальных пород различного генезиса и примесного состава с добавками-интенсификаторами



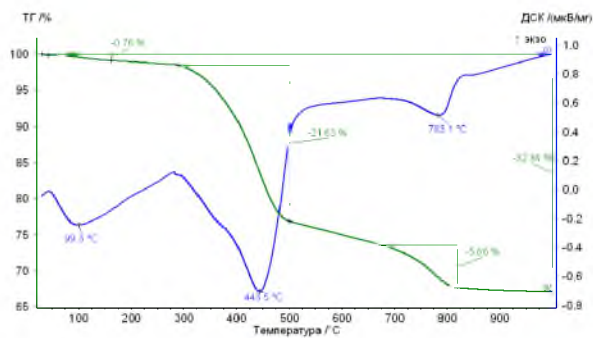
Брусит Кульдурского месторождения без добавок



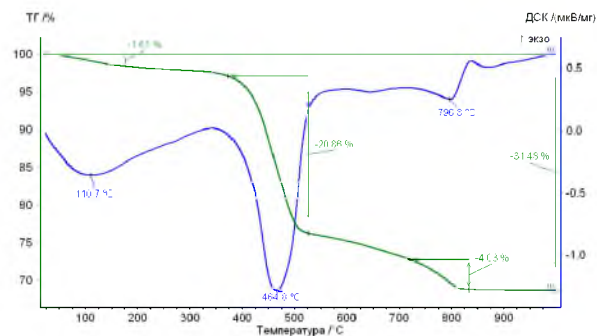
Брусит Кульдурского месторождения с калием азотнокислым



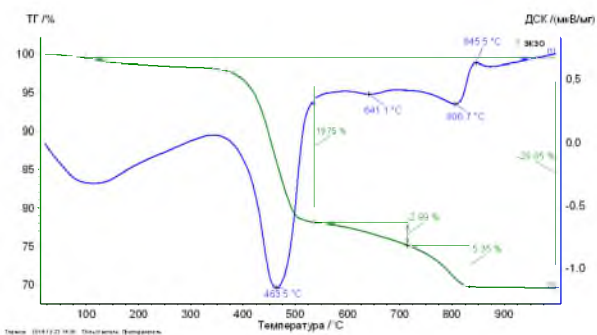
Брусит Кульдурского месторождения с магнием азотнокислым



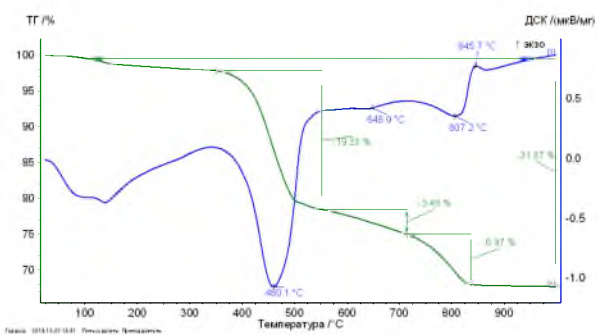
Брусит Кульдурского месторождения с натрием азотнокислым



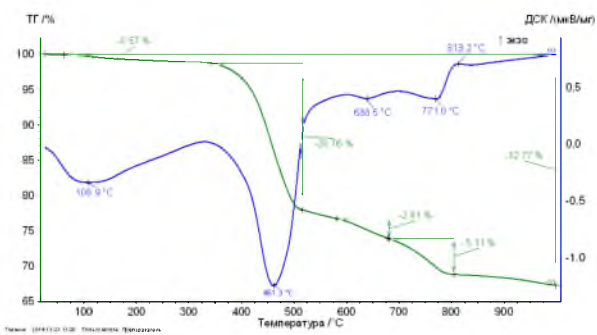
Брусит Кульдурского месторождения с натрием сернокислым



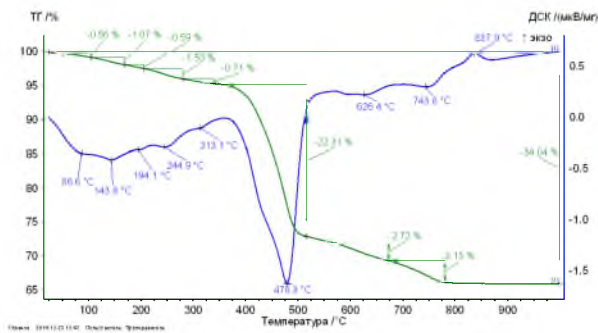
Брусит Кульдурского месторождения с калием сернокислым



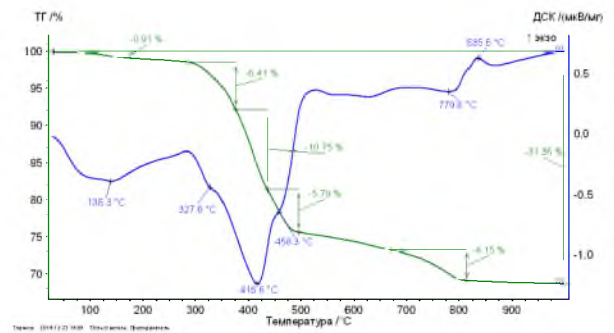
Брусит Кульдурского месторождения с железом сернокислым



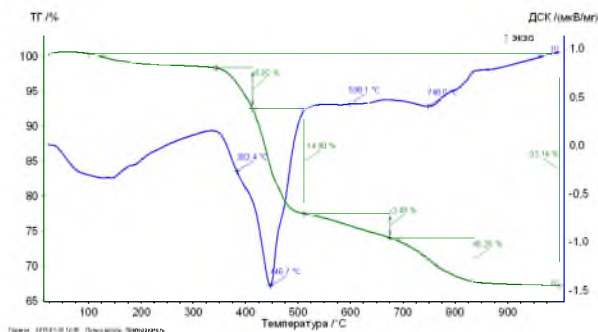
Брусит Кульдурского месторождения с калием хлористым



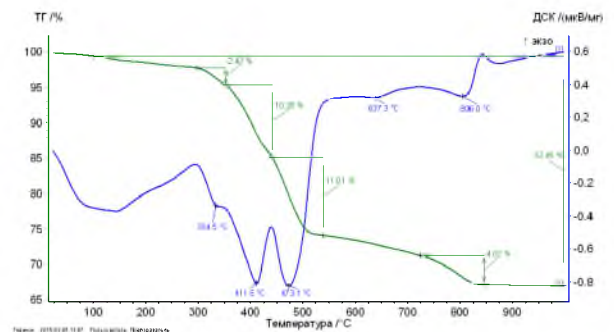
Брустит Кульдурского месторождения с аммонием хлористым



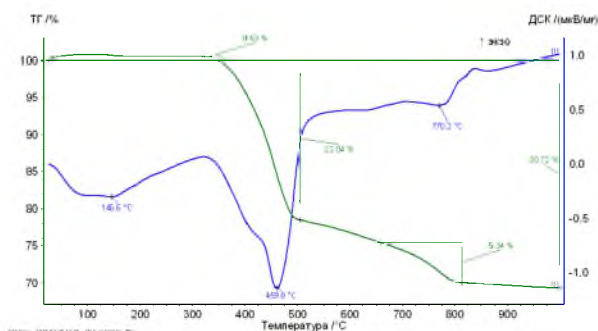
Брустит Кульдурского месторождения с цинком уксуснокислым



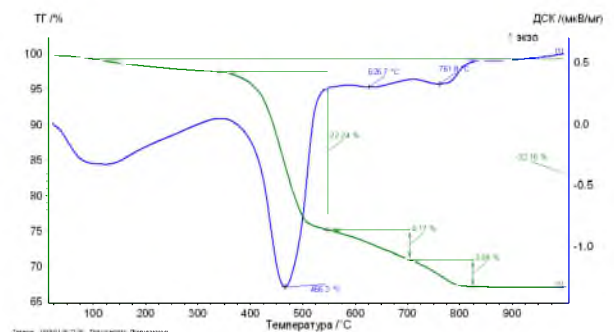
Брустит Кульдурского месторождения с магнием хлористым (бишофитом техническим)



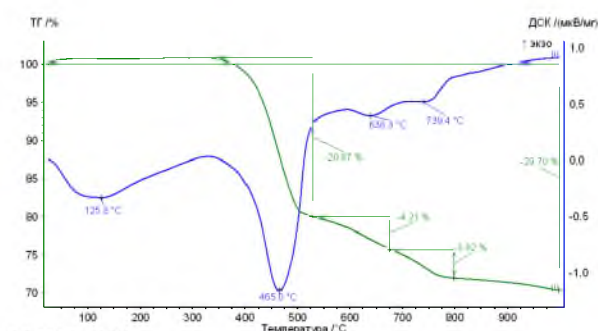
Брустит Кульдурского месторождения с медью уксуснокислой



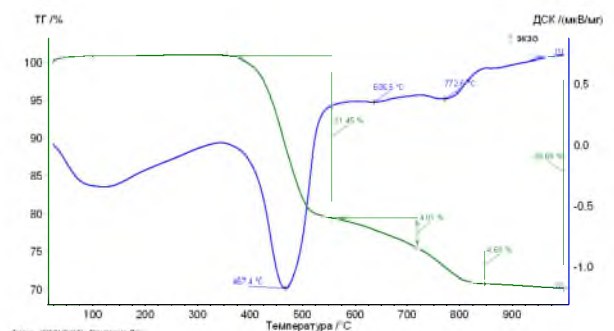
Брустит Кульдурского месторождения с магнием хлористым ХЧ



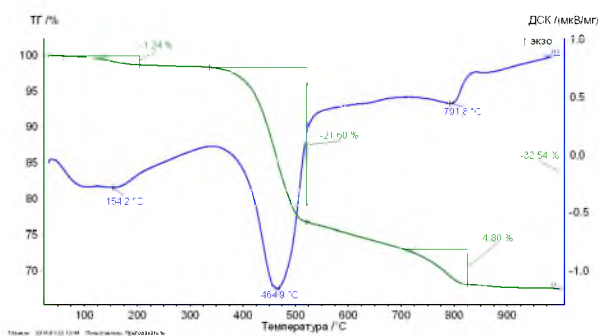
Брустит Кульдурского месторождения с литием фтористым



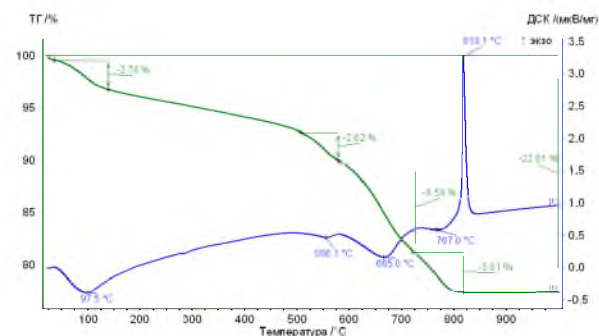
Брустит Кульдурского месторождения с натрем хлористым



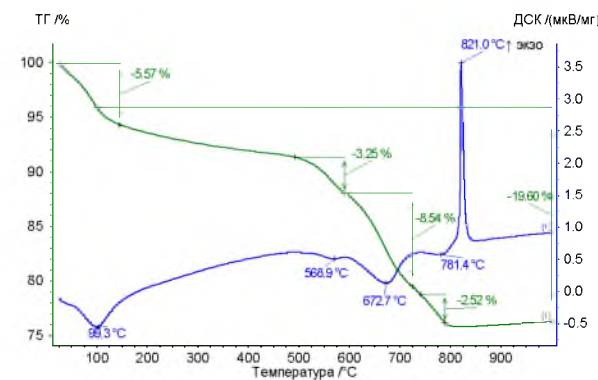
Брустит Кульдурского месторождения с натрием фтористым



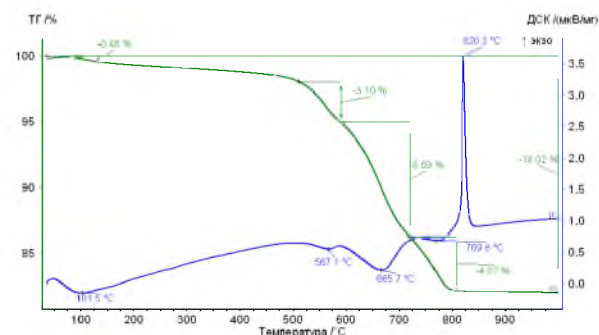
Брусит Кульдурского месторождения с натрем двууглекислым



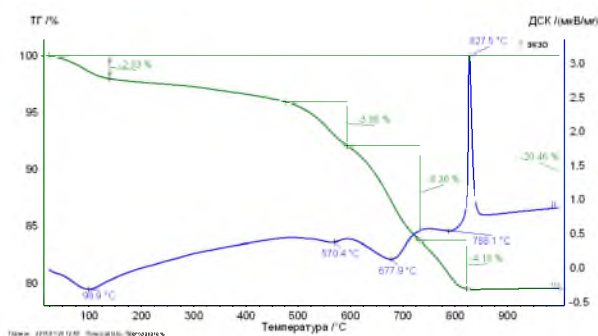
Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с натрем азотнокислым



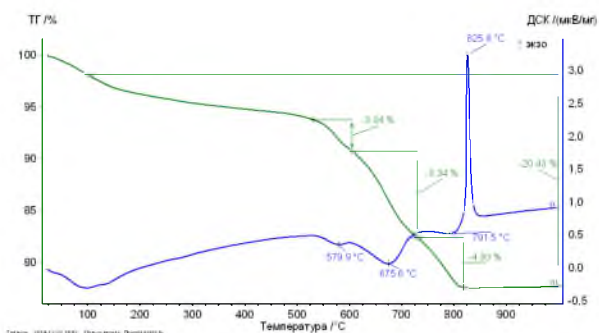
Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения без добавок



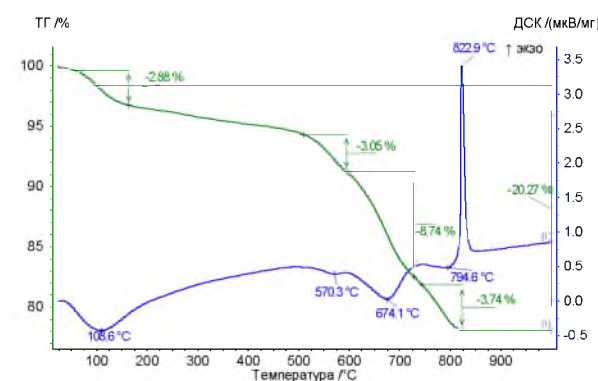
Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с натрем сернокислым



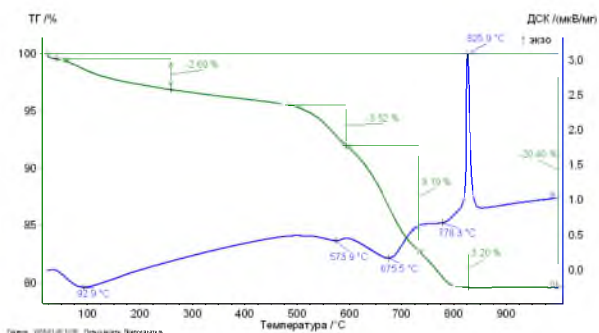
Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с калием азотнокислым



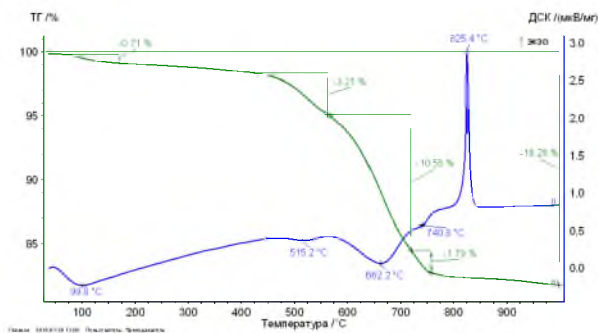
Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с железом сернокислым



Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с магнием азотнокислым

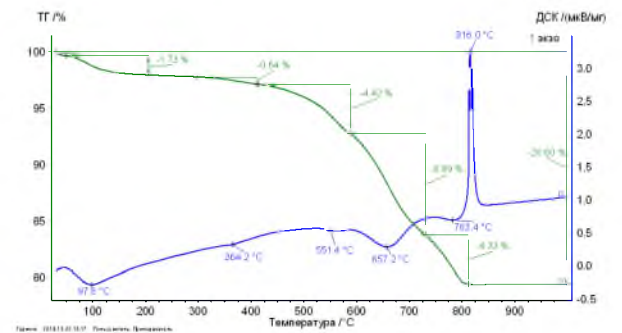


Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с калием сернокислым



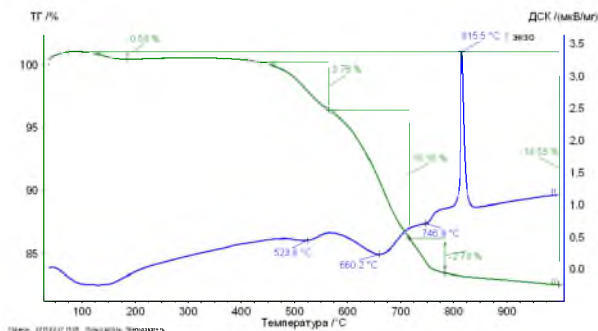
Получено: 2018/10/10 10:00

Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с калием хлористым



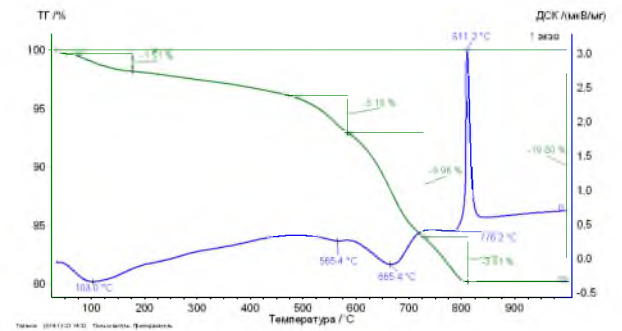
Получено: 2018/10/10 10:00

Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с цинком уксуснокислым



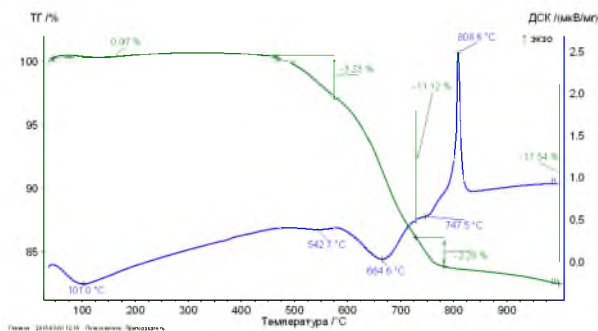
Получено: 2018/10/10 10:00

Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с магнием хлористым



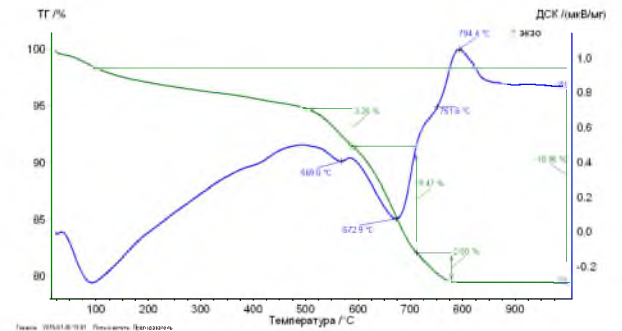
Получено: 2018/10/10 10:00

Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с медью уксуснокислой



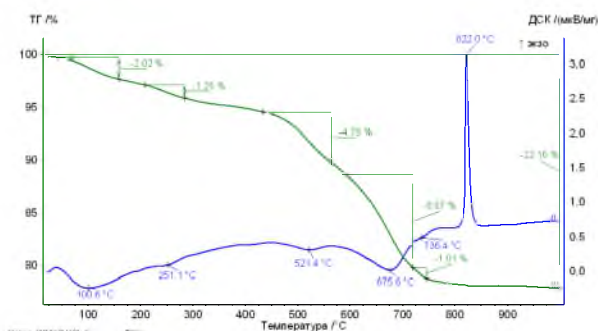
Получено: 2018/10/10 10:00

Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с натрием хлористым



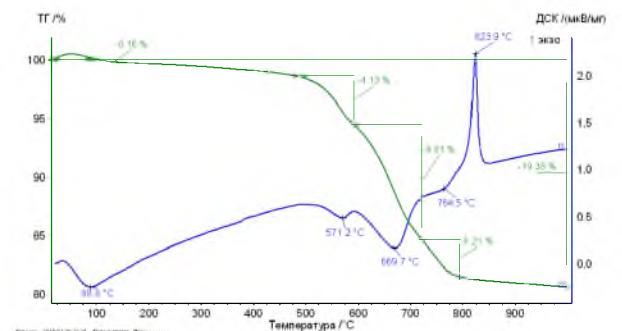
Получено: 2018/10/10 10:00

Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с литием фтористым



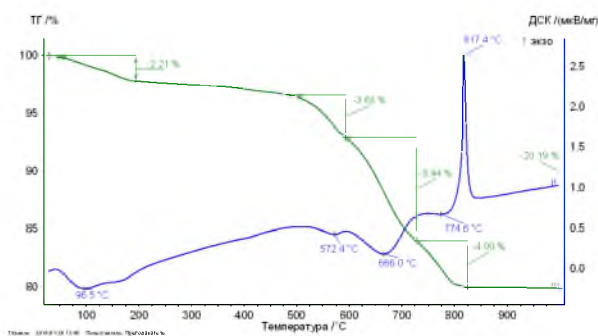
Получено: 2018/10/10 10:00

Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с аммонием хлористым

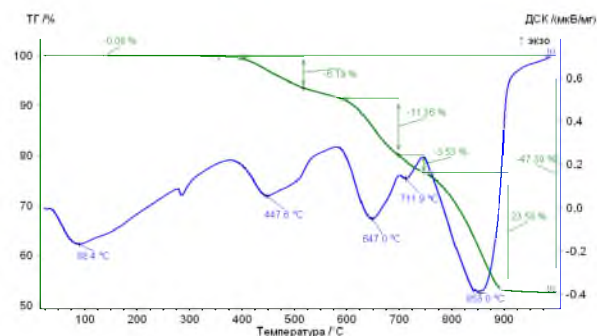


Получено: 2018/10/10 10:00

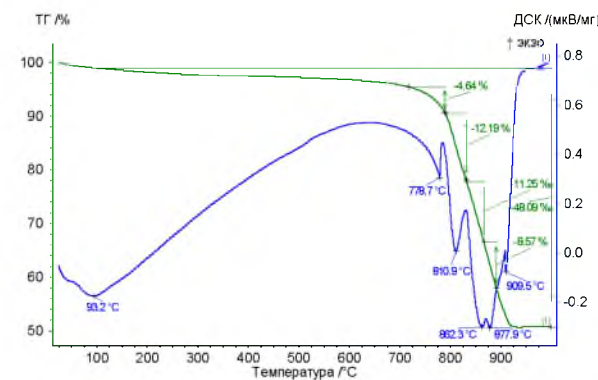
Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с натрием фтористым



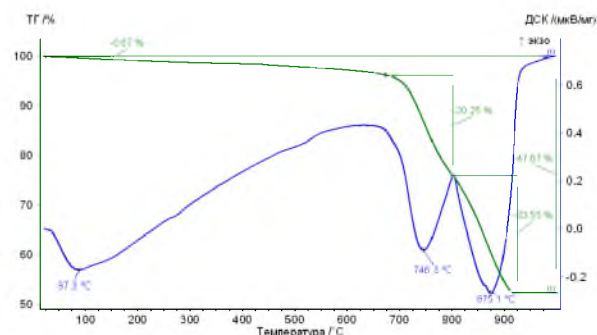
Пелитоморфный магнезит Халиловского месторождения с натрем двууглекислым



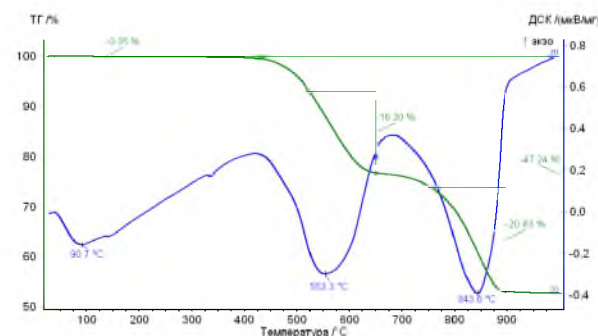
Доломит Саткинского месторождения с натрием азотнокислым



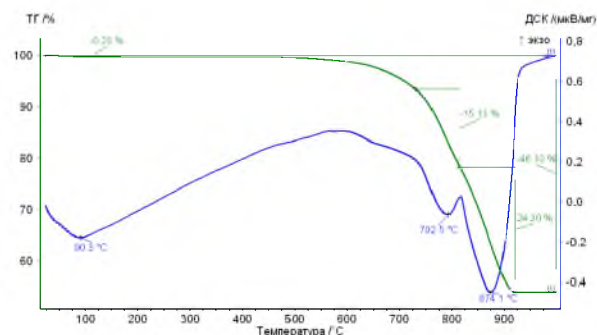
Доломит Саткинского месторождения без добавок



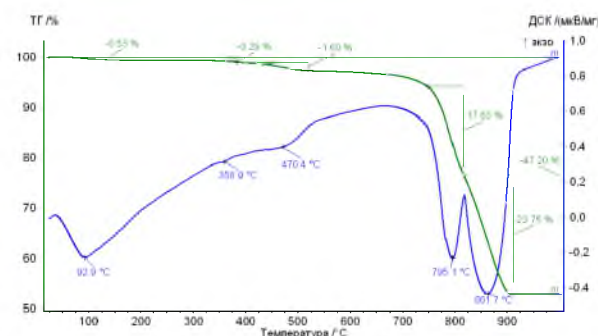
Доломит Саткинского месторождения с натрием сернокислым



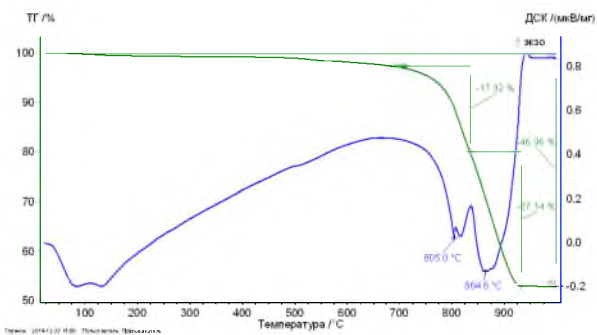
Доломит Саткинского месторождения с калием азотнокислым



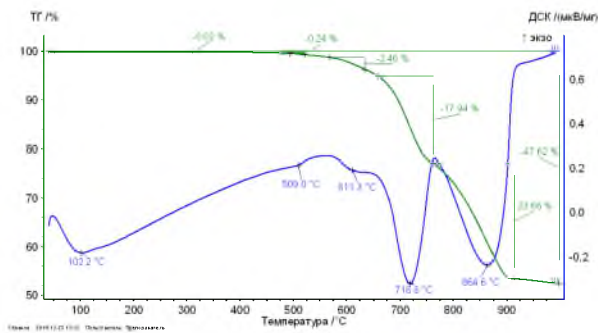
Доломит Саткинского месторождения с калием сернокислым



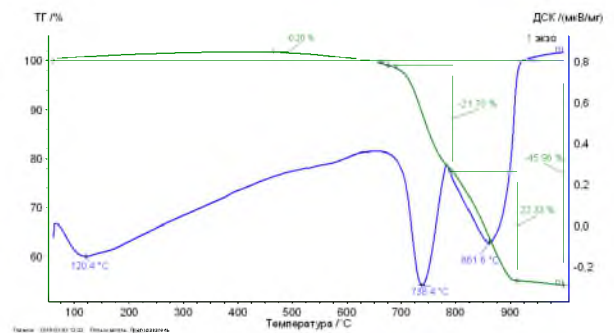
Доломит Саткинского месторождения с магнием азотнокислым



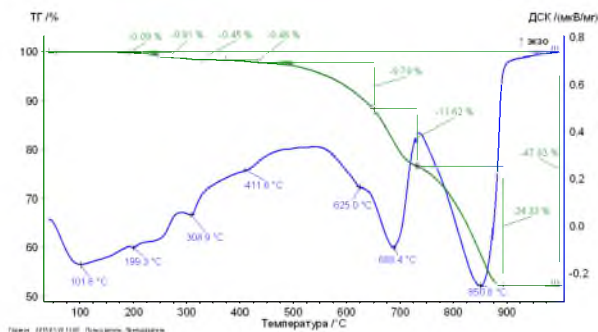
Доломит Саткинского месторождения с железом сернокислым



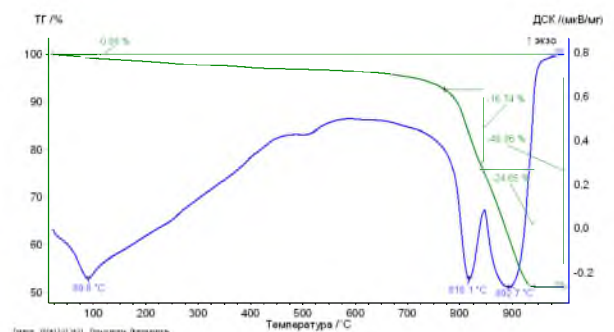
Доломит Саткинского месторождения с калием хлористым



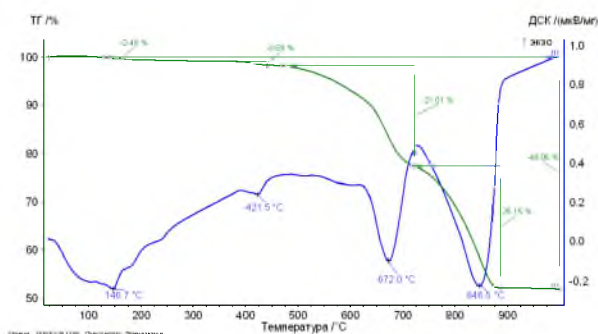
Доломит Саткинского месторождения с натрием хлористым



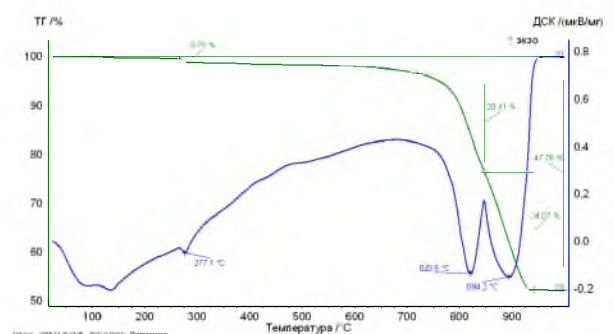
Доломит Саткинского месторождения с аммонием хлористым



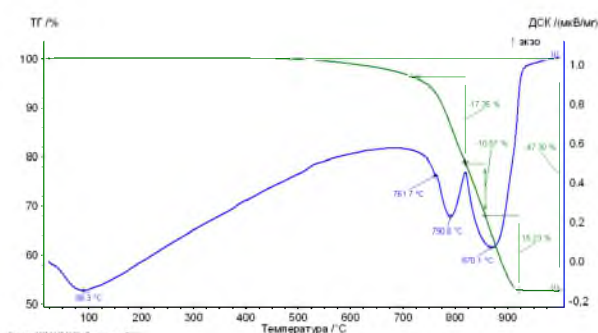
Доломит Саткинского месторождения с цинком уксуснокислым



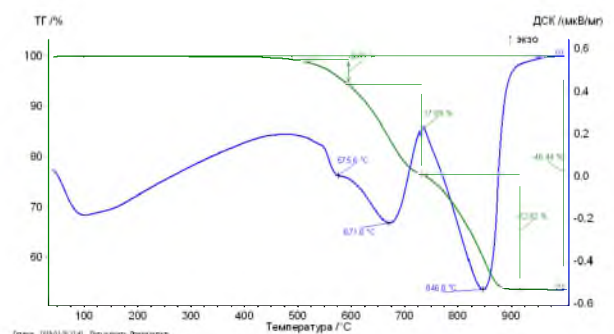
Доломит Саткинского месторождения с магнием хлористым (бишофитом техническим)



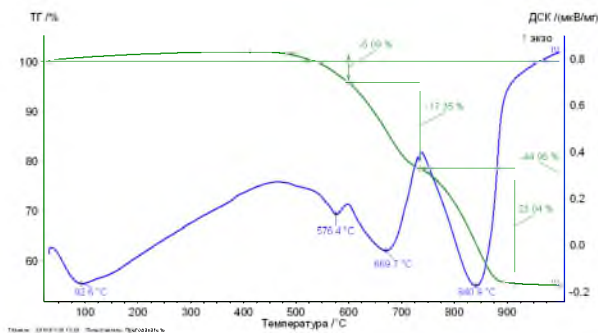
Доломит Саткинского месторождения с медью уксуснокислой



Доломит Саткинского месторождения с магнием хлористым ХЧ

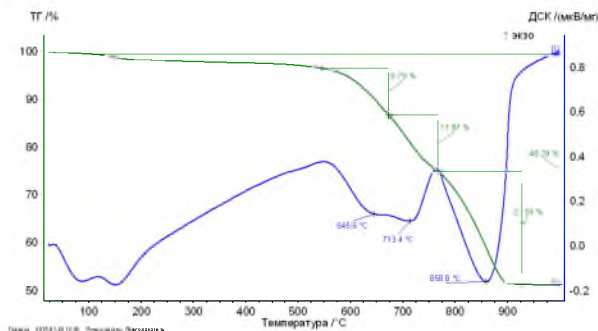


Доломит Саткинского месторождения с литием фтористым



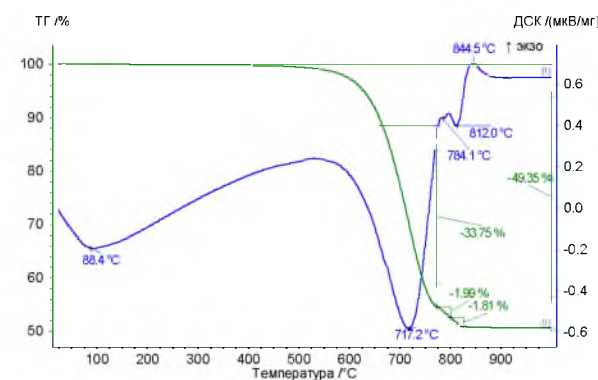
Темп. 1000/10/1000. Показатели: Прогноз...

Доломит Саткинского месторождения с
натрием фтористым

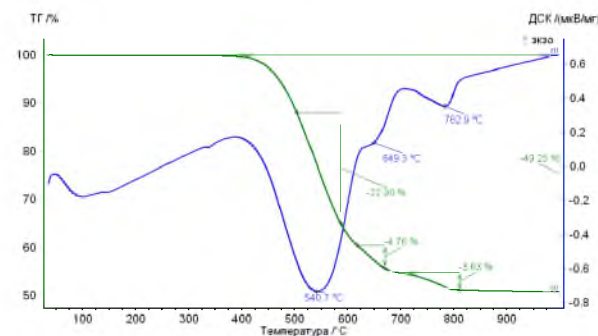


Темп. 1000/10/1000. Показатели: Прогноз...

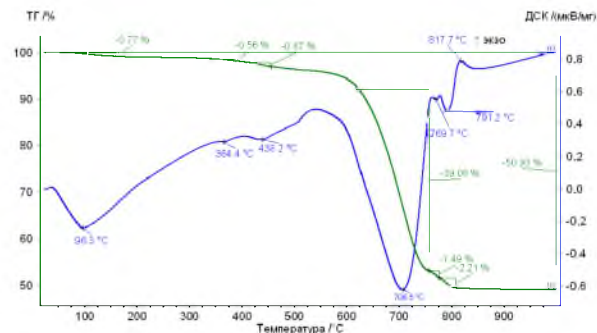
Доломит Саткинского месторождения с
натрием двууглекислым



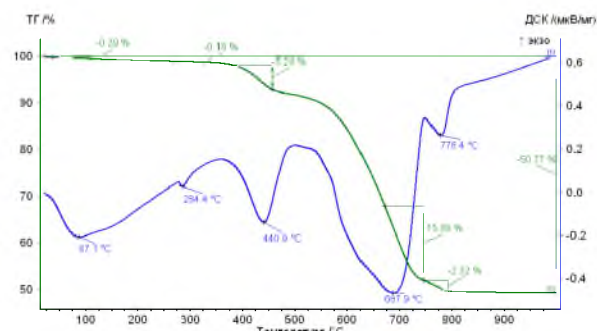
Кристаллический магнезит Саткинского
месторождения без добавок



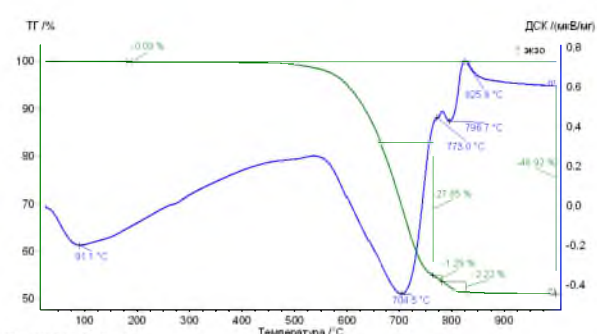
Кристаллический магнезит Саткинского
месторождения с калием азотнокислым



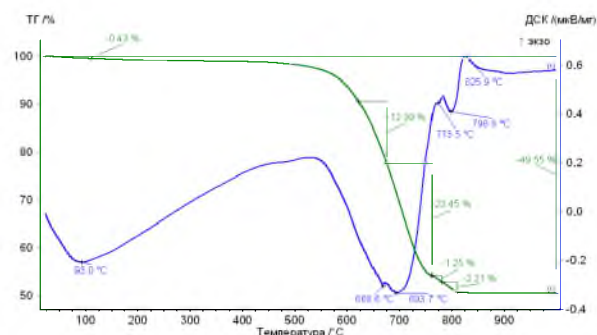
Кристаллический магнезит Саткинского
месторождения с магнием азотнокислым



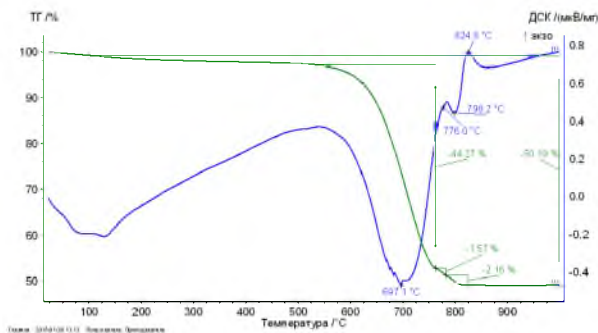
Кристаллический магнезит Саткинского
месторождения с натрием азотнокислым



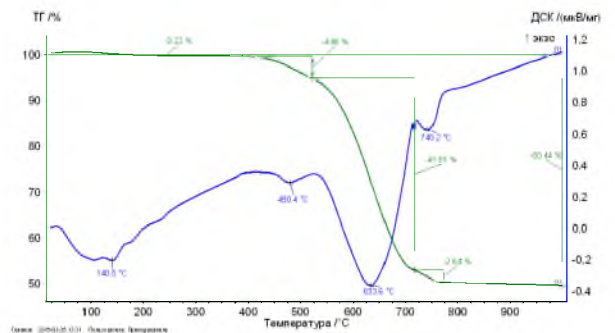
Кристаллический магнезит Саткинского
месторождения с натрием сернокислым



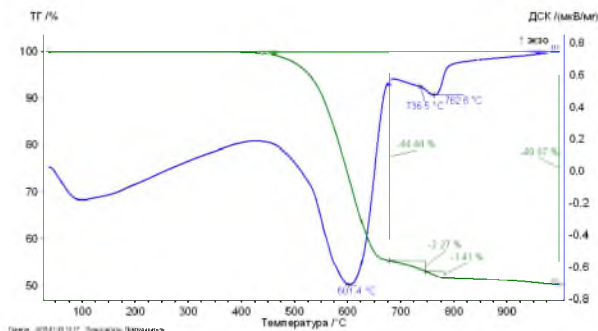
Кристаллический магнезит Саткинского
месторождения с калием сернокислым



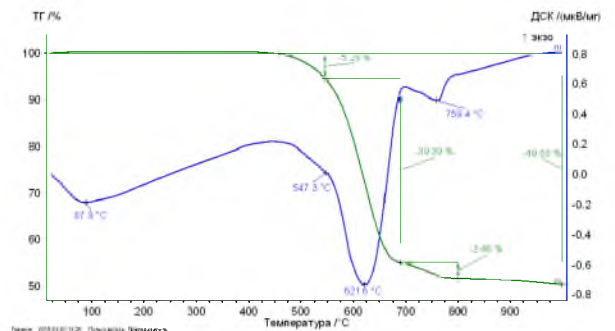
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с железом сернокислым



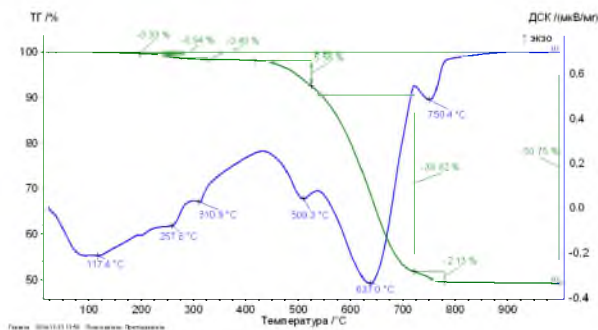
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с магнием хлористым ХЧ



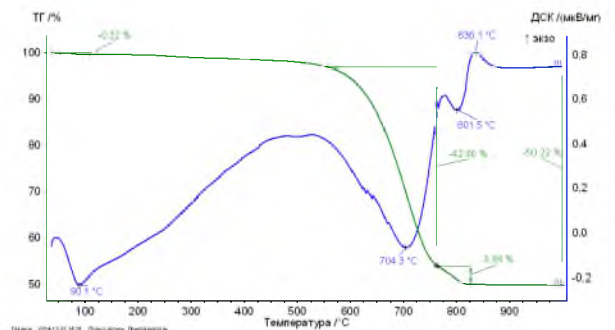
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с калием хлористым



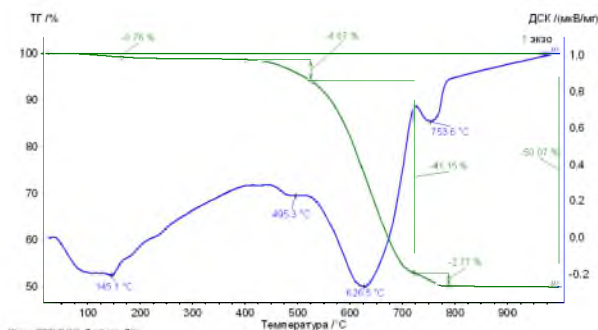
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с натрием хлористым



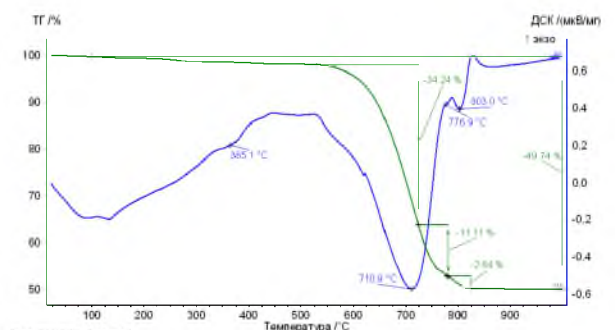
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с аммонием хлористым



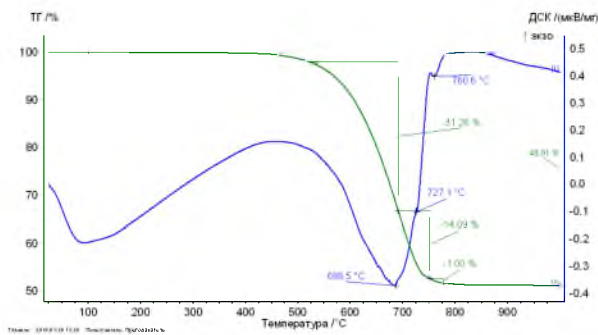
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с цинком уксуснокислым



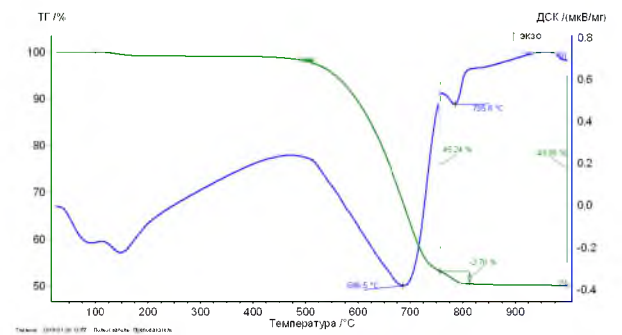
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с магнием хлористым (бишофитом техническим)



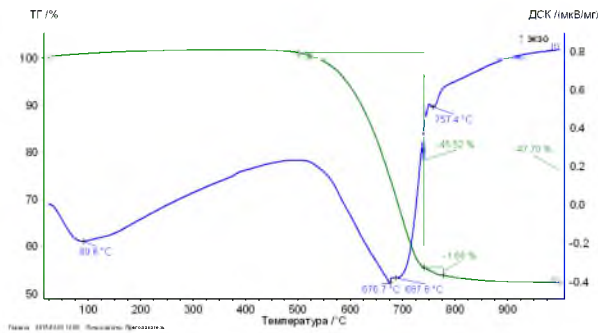
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с медью уксуснокислой



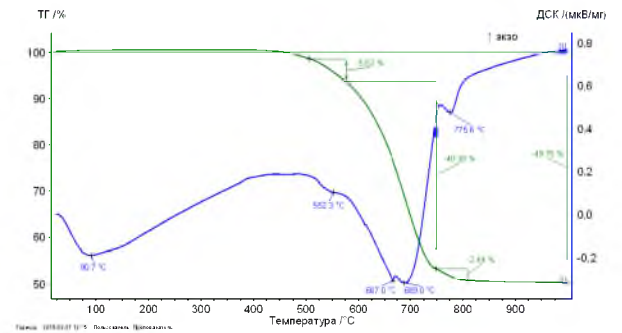
Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с литием фтористым



Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с натрием двууглекислым



Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с натрием фтористым



Кристаллический магнезит Саткинского месторождения с литием углекислым

Физико-химические процессы, проходящие в системе «магнезиальный минерал – добавка-интенсификатор»

1.1. Магнезит с добавкой нитрата калия

Нитрат калия плавится при 308 °С, с магнезитом в этих температурах не взаимодействует ($\Delta G > 0$).

$$\text{MgCO}_3 + 2\text{KNO}_3 = \text{Mg(NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	146,310
100	147,563
200	151,030
300	155,578
400	162,283

Затем нитрат калия разлагается до нитрита калия при 380 °С, нитрит калия плавится при 440 °С, сразу разлагается до оксида калия, который может взаимодействовать с магнезитом ($\Delta G < 0$), с образованием оксида магния и карбоната калия, который в свою очередь плавится при 891 °С (что после диссоциации магнезита).

$$\text{MgCO}_3 + \text{K}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{K}_2\text{CO}_3$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
400	-74,154
500	-74,634
600	-75,101
700	-75,546
800	-75,589
900	-75,364

Т.е. нитрат калия в шихте с магнезитом при температуре разложения карбоната магния находится в виде карбоната калия.

1.2. Брусит с добавкой нитрата калия

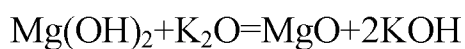
Нитрат калия плавится при 308 °С, с бруситом в этих температурах не взаимодействует ($\Delta G > 0$).

$$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{KNO}_3 = \text{Mg(NO}_3)_2 + 2\text{KOH}$$

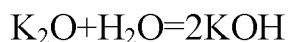
Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	274,843

100	275,045
200	276,969
300	278,461
400	281,062

Далее нитрат калия разлагается до нитрита калия при 380 °С, нитрит калия плавится при 440 °С, сразу разлагается до оксида калия, который может взаимодействовать с бруситом, с образованием оксида магния и гидроксида калия, который плавится при 380...406 °С, оксид калия также может реагировать с водой, выделяющейся из брусита, с образованием того же гидроксида калия.



Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
300	-44,257
400	-45,766
500	-47,713



Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
300	-47,803
400	-47,908
500	-48,243

Т.е. вероятнее всего нитрат калия в шихте с бруситом при температуре разложения основного минерала находится в виде гидроксида или оксида калия.

1.3. Серпентин с добавкой нитрата калия

Серпентины в интересующей нас области (до дегидратации) не реагируют ни с какими солями, поэтому в шихте происходят превращения только с добавкой-интенсификатором. Нитрат калия плавится при 308 °С, разлагается до нитрита калия при 380 °С, затем нитрит калия плавится при 440 °С, сразу разлагается до оксида калия, который может взаимодействовать с водой (см. выше), образуя гидроксид калия, который плавится при температурах 380–406 °С. Т.е. вероятнее всего нитрат калия в шихте с

серпентином при температуре разложения основного минерала находится как и в случае с бруситом в виде гидроксида или оксида калия.

2.1. Магnezит с нитратом натрия

Нитрат натрия плавится при 308 °С, с магnezитом не взаимодействует.

$$\text{MgCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 = \text{Mg(NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	108,651
100	108,283
200	108,420
300	109,647
400	116,492

После чего разлагается до нитрита натрия при 380 °С, нитрит натрия сразу разлагается до оксида натрия, который может взаимодействовать с магnezитом, с образованием оксида магния и карбоната натрия ($\Delta G < 0$), который плавится при 852 °С, что выше температуры диссоциации магnezита более чем на 200 °С.

$$\text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
300	-55,763
400	-56,477
500	-57,281
600	-58,080
700	-58,859

Т.е. нитрат натрия в шихте с магnezитом при температуре разложения основного минерала находится в виде карбоната натрия.

2.2. Брусит с нитратом натрия

Нитрат натрия плавится при 308 °С, с бруситом не взаимодействует.

$$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{NaNO}_3 = \text{Mg(NO}_3)_2 + 2\text{NaOH}$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	218,651
100	219,028
200	217,811

300	216,698
400	217,157

Затем нитрат натрия разлагается до нитрита натрия при 380 °С, нитрит натрия сразу разлагается до оксида натрия, который может взаимодействовать с бруситом, с образованием оксида магния и гидроксида натрия, который плавится при 323 °С ($\Delta G < 0$).

$\text{Mg(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{NaOH}$	
Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
300	-30,178
400	-32,417
500	-34,849
600	-37,341
700	-30,178

Т.е. вероятнее всего нитрат натрия в шихте с бруситом при температуре разложения основного брусита находится в виде гидроксида или оксида натрия.

2.3. Серпентин с нитратом натрия

Нитрат натрия плавится при 308 °С, разлагается до нитрита натрия при 380 °С, нитрит натрия сразу разлагается до оксида натрия, который может взаимодействовать с водой, выделяющейся из серпентина, образуя гидроксид натрия ($\Delta G < 0$), который плавится при 323 °С.

$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$	
Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
300	-33,724
400	-34,559
500	-35,379
600	-36,082
700	-36,672
800	-37,134

Т.е. нитрат натрия в смеси с серпентином при температуре разложения основного минерала находится в виде гидроксида или оксида натрия.

3.1.-3.3. С добавкой хлорида калия

Хлорид калия химически не взаимодействует ни с одной из исследованных пород ($\Delta G > 0$), в процессе его нагрева происходит только плавление при 776 °С, это выше температур разложения основных минералов.

$$\text{MgCO}_3 + 2\text{KCl} = \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	169,570
100	168,054
200	166,305
300	164,268
400	161,886
500	158,972
600	155,927
700	152,877
800	147,555

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{KOH}$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	457,033
100	436,688
200	416,604
300	396,869
400	377,506
500	358,531
600	339,960
700	321,820
800	301,816

4.1.-4.3 С добавкой хлорида натрия

Хлорид натрия не реагирует с исследованными породами ($\Delta G > 0$), в процессе его нагрева происходит только плавление при 801 °С, это выше температур разложения основных минералов.

$$\text{MgCO}_3 + 2\text{NaCl} = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	137,963
100	136,023
200	133,937
300	131,624

400	128,940
500	125,778
600	122,557
700	119,375
800	112,417

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH}$$

Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	247,963
100	246,768
200	243,328
300	238,674
400	229,605
500	219,629
600	209,328
700	198,825
800	184,432

5.1. Магнезит с добавкой хлорида аммония

Хлорид аммония не реагирует с магнезитом ($\Delta G > 0$), при 338 °C возгоняется с распадом на NH_3 и HCl .

$$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{MgCl}_2$$

Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	137,490
100	138,496
200	145,378
300	158,260
400	175,047

Образовавшийся аммиак также не вступает в реакцию с магнезитом ($\Delta G > 0$), т.к. для такой реакции дополнительно необходима вода, а протекание обменной реакции между соляной кислотой и магнезитом термодинамически возможно до температуры 667 °C.

$$\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
400	-13,593
500	-13,615
600	-8,142

700	4,602
800	25,612

Получающийся хлорид магния плавится при 714 °С, что выше температуры разложения магнезита, т.е. добавка находится в виде хлорида магния.

5.2. Брусит с добавкой хлорида аммония

Хлорид аммония с бруситом также не взаимодействует, при 338 °С возгоняется с распадом на NH_3 и HCl .

$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Mg}(\text{OH})_2 = 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{MgCl}_2$	
Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	210,827
100	193,160
200	173,009
300	152,267
400	129,950

Образовавшийся аммиак также не вступает в реакцию с бруситом ($\Delta G > 0$), при этом протекание обменной реакции между соляной кислотой и бруситом термодинамически возможно ($\Delta G < 0$), при этом выделяется вода.

$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
400	-14,271
500	-13,585
600	-7,396

Получающийся хлорид магния плавится при 714 °С, что выше температуры разложения магнезита, т.е. добавка остается в шихте в виде хлорида магния.

5.3. Серпентин с добавкой хлорида аммония

Хлорид аммония возгоняется с распадом на NH_3 и HCl при 338 °С, как и все соли с серпентином в химические реакции не вступает, продукты разложения также с этим минералом не реагируют.

6.1. Магнезит с фторидом натрия

Фторид магния может реагировать на всем интервале температур с магнезитом ($\Delta G < 0$), формируя фторид магния и карбонат натрия.

$$\text{MgCO}_3 + 2\text{NaF} = \text{MgF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-3,832
100	-4,520
200	-5,239
300	-6,014
400	-6,882
500	-7,871
600	-8,882
700	-9,892
800	-10,91

Фторид магния плавится только при 1263 °С, а карбонат натрия при 852 °С, что выше температуры разложения магнезита. Т.о. добавка в период разложения основного минерала находится в виде фторида магния и карбоната натрия.

6.2. Брусит с фторидом натрия

Брусит с фторидом натрия не вступают в химическое взаимодействие ($\Delta G > 0$), фторид натрия плавится значительно выше температуры разложения брусита – при 993 °С.

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaF} = \text{MgF}_2 + 2\text{NaOH}$$

Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	22,458
100	21,948
200	20,906
300	19,572
400	17,177
500	14,560
600	11,857
700	9,097
800	6,302

Т.е. фторид натрия остается в шихте в исходном виде.

6.3. Серпентин с фторидом натрия

Серпентин также не вступает с фторидом натрия в химические взаимодействия, в интересующем нас диапазоне температур добавка не плавится.

7.1. Магnezит с фторидом лития

Фторид лития может взаимодействовать с карбонатом магния ($\Delta G < 0$), образующийся карбонат лития плавится при 730 °С с разложением, а фторид магния плавится при 1263 °С. При этом плавление обоих продуктов реакции происходит после окончания процесса разложения магнезита.

$$\text{MgCO}_3 + 2\text{LiF} = \text{MgF}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-13,425
100	-14,502
200	-15,511
300	-16,555
400	-17,834
500	-19,611
600	-21,441
700	-23,382
800	-29,081

Т.е. фторид лития в шихте переходит во фторид магния и карбонат лития.

7.2. Брусит с фторидом лития

Фторид лития не реагирует с бруситом на всем интервале температур ($\Delta G > 0$), плавится при 848°С, что значительно выше температуры диссоциации брусита, т.е. при обжиге сохраняется в исходном виде.

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{LiF} = \text{MgF}_2 + 2\text{LiOH}$$

Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	56,986
100	56,164
200	55,383
300	54,563
400	53,646
500	51,094

7.3. Серпентин с фторидом лития

Реакции между серпентином и фторидом лития не происходит, расплав фторида лития образуется после дегидратации серпентина, при 848 °С.

8.1.-8.3. С хлоридом магния (шестиводным)

При всех минералах добавка шестиводного хлорида магния после плавления в своей воде, дегидратирует при 116 °С (до 300 °С) до безводного хлорида магния, плавление которого происходит при 714 °С.

9.1. Магнезит с гидрокарбонатом натрия

Гидрокарбонат натрия разлагается до карбоната натрия при 200°С, карбонат натрия плавится при 852 °С, не реагируя с магнезитом.

9.2. Брусит с гидрокарбонатом натрия

Гидрокарбонат натрия разлагается до карбоната натрия при 200 °С с выделением воды, карбонат натрия не может взаимодействовать с бруситом ($\Delta G > 0$), плавление карбоната натрия происходит при 852 °С (после разложения брусита), т.е. при разложении основного минерала добавка находится в виде карбоната натрия.

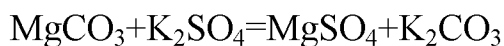
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + 2\text{NaOH}$	
Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
200	26,145
300	25,586
400	24,060
500	22,431
600	20,739
700	18,989
800	17,212

9.3. Серпентин с гидрокарбонатом натрия

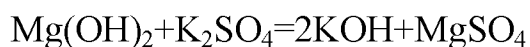
Происходят только превращения добавки: разложение до карбоната натрия при 200 °С, который плавится при 852 °С, что позднее дегидратации магнезита, как и в случае с другими минералами, добавка при обжиге переходит в карбонат натрия.

10.1.-10.3. С сульфатом калия

Сульфат калия плавится при 1069 °С, при этом в исследуемом интервале температур он стабилен и не реагирует ни с одним из рассматриваемых минералов ($\Delta G > 0$).



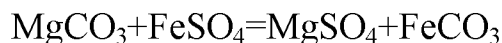
Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	91,722
100	91,077
200	90,429
300	89,671
400	88,714
500	87,447
600	86,587
700	86,714
800	86,853



Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	220,254
100	218,560
200	216,368
300	212,554
400	207,493
500	200,084

11.1. Магнезит с добавкой сульфата железа

Сульфат железа во всем интервале температур может реагировать с магнезитом с образованием сульфата магния и карбоната железа ($\Delta G < 0$).



Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-4,096
100	-3,933
200	-3,712
300	-3,409
400	-3,052
500	-2,702
600	-2,427
700	-2,291
800	-2,353

Карбонат железа разлагается до оксида железа при 490 °C, оксид железа плавится при 1377 °C. Сульфат магния плавится при 1137 °C. Т.о. при температуре разложения магнезита добавка находится в виде оксида железа и сульфата магния.

11.2. Брусит с добавкой сульфата железа

Железо сернокислое может реагировать с бруситом с образованием сульфата магния и гидроксида железа.

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{FeSO}_4 = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4$$

Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-7,445
100	-7,580
200	-7,914
300	-8,254
400	-8,533
500	-8,750
600	-8,928

Гидроксид железа разлагается при 150-200°C на оксид железа и воду, оксид железа и сульфат магния в исследуемом интервале температур не плавятся, температуры их плавления составляют соответственно 1377 и 1137 °C. Т.о. при температурном интервале разложения брусита добавка находится в виде оксида железа и сульфата магния.

11.3. Серпентин с сульфатом железа

При нагревании свыше 480 °C сульфат железа разлагается до оксида железа. Оксид железа не плавится до 1566 °C.

12.1-12.3. С нитратом магния

В смеси нитрата магния с основными минералами происходит только процесс плавления добавки при 426 °C с разложением до оксида магния и газообразных оксидов азота, которые удаляются из шихты.

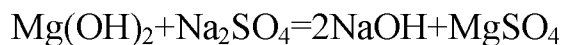
13.1.-13.3. С сульфатом натрия

Сульфат натрия плавится при 883 °C, не вступая в химическое взаимодействие с рассматриваемыми минералами ($\Delta G > 0$).

$$\text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	60,037
100	58,449
200	56,838

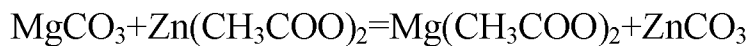
300	56,532
400	57,062
500	57,334
600	57,698
700	58,223
800	58,890



Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	170,037
100	169,194
200	166,228
300	163,583
400	157,727
500	151,186
600	144,469

14.1. Магnezит с ацетатом цинка

В интервале температур от 0 до 257 °C ацетат цинка теоретически может реагировать с магnezитом, в результате реакции образуются ацетат магния и карбонат цинка ($\Delta G < 0$).

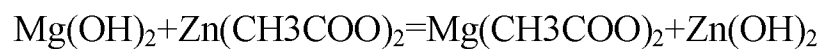


Температура, °C	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-19,83
100	-11,785
200	-4,176
300	3,081
400	10,012
500	16,675
600	23,161
700	29,594
800	36,123

Карбонат цинка при температуре 290 °C разлагается на оксид цинка и углекислый газ. Оксид цинка плавится при 1447°C. Ацетат магния разлагается при 323°C на оксид магния, углекислый газ и ацетон, т.е. добавка при температуре разложения магnezита находится в виде оксида цинка и оксида магния.

14.2. Брусит с ацетатом цинка

Ацетат цинка до 250 °С может реагировать с бруситом с образованием ацетата магния и гидроксида цинка ($\Delta G < 0$).



Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-20,496
100	-12,438
200	-4,344
300	4,035
400	12,806
500	22,069
600	31,946

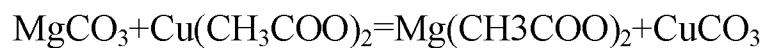
Гидроксид цинка плавится при 125 °С. Оксид цинка сублимируется при 1800 °С. Ацетат магния разлагается при 323 °С на оксид магния, диоксид углерода и ацетон, т.е. добавка при температуре разложения брусита находится в виде оксида цинка и оксида магния.

14.3. Серпентин с ацетатом цинка

Ацетат цинка разлагается при 300 °С до оксида цинка, оксид цинка стабилен до 1800 °С.

15.1. Магnezит с ацетатом меди

Ацетат меди согласно термодинамическому расчету может реагировать с магнезитом до 506 °С с образованием ацетата магния и карбоната меди ($\Delta G < 0$).

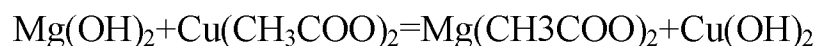


Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-18,426
100	-14,355
200	-10,600
300	-7,044
400	-3,609
500	-0,219
600	3,194
700	6,704
800	10,383

Карбонат меди при температуре 290 °С разлагается на оксид меди и углекислый газ. Оксид меди стабилен до 1100°С. Ацетат магния разлагается при 323°С на оксид магния, углекислый газ и ацетон. Т.о. добавка в температурном диапазоне разложения магнезита находится в виде оксида меди и оксида магния.

15.2. Брусит с ацетатом меди

В интервале температур от 0 до 600°С реагирует с бруситом, в результате реакции образуются ацетат магния и гидроксид меди ($\Delta G < 0$).



Температура, °С	Изменение энергии Гиббса, кДж
0	-37,057
100	-32,387
200	-27,795
300	-23,195
400	-18,548
500	-13,821
600	-8,976

Гидроксид меди сразу же разлагается на оксид меди и воду. Оксид меди не разлагается и не плавится до 1100°С. Ацетат магния разлагается при 323°С на оксид магния, диоксид углерода и ацетон. Т.о. добавка в температурном диапазоне разложения брусита находится в виде оксида меди и оксида магния.

15.3. Серпентин с ацетатом меди

Ацетат меди разлагается до оксида меди при 290 °С, который стабилен до 1100 °С (температура разложения).

ООО «Группа Магнезит»



Утверждаю:

Первый заместитель генерального
директора (по производству)

/ Шаров М.Б./

«12» 02 2014 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ по производству магнезиального вяжущего из доломитов

Согласовано:

Директор производственного
департамента

ООО «Группа «Магнезит»

/Наволокин Ю.В./

«6» 02 2014 г.

Разработано:

Профессор кафедры «Строительные
материалы» ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ
(НИУ)»

/Крамар Л.Я./

«20» 02 2014 г.

Доцент кафедры «Строительные
материалы» ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ
(НИУ)»

/Черных Т.Н./

«20» 02 2014 г.

Инженер кафедры «Строительные
материалы» ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ
(НИУ)»

/Носов А.В./

«15» 01 2014 г.

Начальник УТР

ООО «Группа «Магнезит»

/Смертин В.В./

«12» 02 2014 г.

Челябинск

2014

Технологический регламент распространяется на выпуск опытно-промышленной партии при производстве магнезиального вяжущего из доломитов с применением шлама карналлитового хлоратора в качестве добавки-интенсификатора. Вяжущее предназначено для применения в строительстве.

1. Исходные материалы

1.1 Для производства магнезиального вяжущего из доломитов используются следующие исходные материалы:

- доломиты из отвала Гологорского участка Саткинского месторождения магнезитов. Гологорский участок сложен вскрышными породами (доломитами) Карагайского карьера;
- шлам карналлитового хлоратора (ШКХ) по ТУ 1714-457-05785388-99, побочный продукт ОАО «Соликамский магниевый завод», г. Соликамск, Пермская область.

2. Подготовка исходных материалов

2.1 ШКХ выпускается в виде порошка фракции менее 8 мм. При его хранении должна быть исключена возможность попадания воды и загрязнения посторонними примесями.

2.2. Доломитовое сырье фр. 8-0 мм.

Доломит из отвалов должен отвечать следующим требованиям:

Таблица 1 – Требования, предъявляемые к доломиту

№ п/п	Наименование показателей	Норма
1	Химический состав, %: MgO, не менее SiO ₂ , не более Al ₂ O ₃ , не более Fe ₂ O ₃ , не более P ₂ O ₅ , не более S, не более	 19,0 10,0 1,40 1,40 0,55 0,45
2	Зерновой состав, %: проход через сито № 10, не менее	 100

ШКХ должен отвечать следующим требованиям в соответствии с ТУ 1714-457-05785388-99:

Таблица 2 – Требования, предъявляемые к ШКХ

№ п/п	Наименование показателей	Норма
1	Содержание массовой доли, %: MgO, не менее MgCl ₂ , не более	 30 30
2	Зерновой состав, %: проход через сито № 10, не менее	 100

3. Приготовление шихты и обжиг

3.1 Состав шихты:

№ п/п	Компоненты шихты	Массовая доля, %
1	Доломитовое сырье	97,5...98,5
2	ШКХ	1,5...2,5

3.2 Сырой доломит подается из бункера.

3.3 ШКХ подается вручную, в шнек перед мельницей, либо из бункера через дозатор непосредственно в мельницу.

3.3 Приготовление шихты осуществляется одновременным помолом компонентов, производится в трубомельнице типа МЦ 2х13. Тонкость помола должна соответствовать остатку на сите № 008 не более 15 %.

3.4 После помола шихта транспортерным конвейером подается в гранулятор – тарельчатый окомкователь ОТ-3, куда также через форсунки впрыскивается вода. Гранулирование осуществляется при скорости вращения чаши до 12 оборотов в минуту, диаметр гранул должен составлять до 2 см.

3.5 После гранулятора системой транспортерных конвейеров гранулы подаются в трубопечи (вращающиеся печи) непрерывного действия 3х50 м № 5, 6, 7, где обжигаются при температуре 550...650 °С не менее 30 минут и охлаждаются в холодильнике.

3.6 После обжига гранулы транспортерным конвейером подаются в шаровую мельницу, где осуществляется помол до остатка на сите № 008 не более 15 %.

3.7 Химический и зерновой состав вяжущего должен соответствовать следующим требованиям:

№ п/п	Наименование показателей	Значения
1.	Массовая доля, %: MgO, не менее CaO, не более	20 1
2.	Массовая доля зерен, %: остаток на сетке № 008, не более	15

Вяжущее должно удовлетворять требованиям ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее. Технические условия».

4. Упаковка

Упаковка должна хорошо защищать доломитовое вяжущее от воздействия влажной среды, вяжущее в упаковке должно быть в уплотненном состоянии.

Упаковку доломитового вяжущего производят в пятислойные или шестислойные бумажные мешки по ГОСТ 2226, полиэтиленовые мешки по ГОСТ 17811 массой нетто не более 50 кг или в биг-бэги с полиэтиленовым вкладышем.

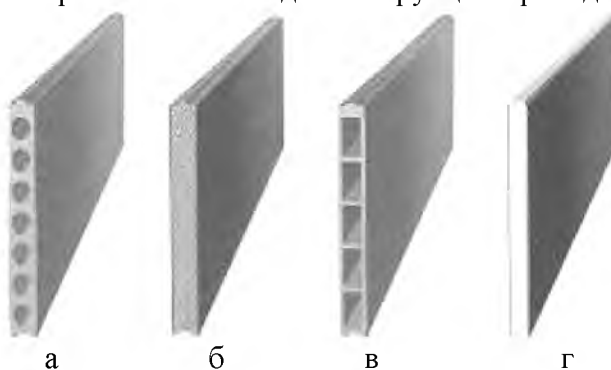
Мешки с вяжущим упаковывают в пакеты по ГОСТ 26663, ГОСТ 21650, ГОСТ 24597 и укладывают на плоских поддонах по ГОСТ 9078 и по ГОСТ 9557 в ящики, контейнеры или вагоны.

При перевозке и хранении материал необходимо беречь от воды и влажной среды.

Расчет индекса изоляции воздушного шума акустических перегородок из легкого бетона на основе хлормagneзиальной композиции

Нормируемым параметром звукоизоляции внутренних ограждающих конструкций жилых и общественных зданий является индекс изоляции воздушного шума R_w . Индекс изоляции воздушного шума величина, служащая для оценки одним числом изоляции воздушного шума ограждающей конструкцией. Определяется путем сопоставления частотной характеристики изоляции воздушного шума со специальным нормативным спектром.

Для определения наиболее эффективной изолирующей способности внутренних стеновых перегородок были рассчитаны 4 вида конструкций приведенных на рис. 1.



а – панель с круглыми пустотами; б – полнотелая панель; в – панель с воздушной прослойкой; г – панель со звукоизолирующим средним слоем

Рис. 1 – Общий вид панелей

а) Расчет индекса изоляции воздушного шума панелью с круглыми пустотами из бетона класса В 7,5.

Параметры расчета приведены в табл. 1.

Табл. 1

Параметры расчета панели с круглыми пустотами

Показатель	Значение
Толщина, мм	90
Ширина сечения, мм	600
Плотность, кг/м ³	1150
Количество пустот, шт	6
Диаметр пустот, мм	50
Приведенная толщина, мм	70
Плотность с учетом пустот, кг/м ³	900

Находим частоту, соответствующую точке В, по таблице 8 из СП 23-03-2003.

$f_B = 400$ Гц.

Определяем поверхностную плотность ограждения:

$$m = \gamma \cdot h = 1150 \cdot 0,07 = 80,5 \text{ кг/м}^2.$$

Определим коэффициент K , учитывающий относительное увеличение изгибной жесткости ограждения из бетонов на легких заполнителях:

$$K = K_1 \cdot K_2 = 1,4 \cdot 0,96 = 1,34,$$

где K_1 – коэффициент для сплошных панелей (таблица 10 СП 23-03-2003) $K_1 = 1,4$;

K_2 – для панелей с круглыми пустотами.

$$K_2 = 1,54 \sqrt{\frac{i}{b \times h_{np}^3}} = 0,96,$$

где i – момент инерции сечения, м⁴;

b – ширина сечения, м;

$h_{пр}$ – приведенная толщина сечения, м.

$$i = \frac{b \times h^3}{12} - \frac{\pi \times n \times D^4}{64} = 0,000035 \text{ м}^4;$$

Эквивалентная поверхностная плотность составляет:

$$mэ = m \cdot K = 103,5 \cdot 1,34 = 107,8 \text{ кг/м кв.}$$

$$Rв = 20 \lg(mэ) - 12 = 20 \lg(107,8) - 12 = 28,5 \text{ дБ.}$$

Из точки В влево проводится горизонтальный отрезок ВА, а вправо от точки В проводится отрезок ВС с наклоном 6 дБ на октаву до точки С с ординатой $R_C = 65$ дБ. При $R_C = 65$ дБ $f_C = 27755$ Гц. Из точки С вправо проводится горизонтальный отрезок CD.

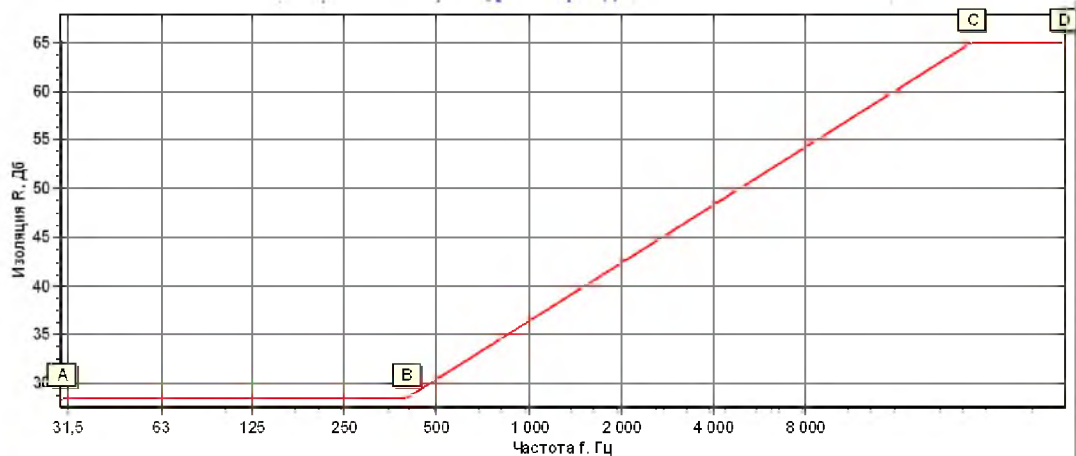


Рис. 2 Частотная характеристика воздушного шума панели с круглыми пустотами

Табл. 2

Сравнение частотной характеристики с оценочной кривой

Параметры	Среднегеометрическая частота 1/3-октавной полосы, Гц															
	100	125	160	200	250	315	400	500	630	800	1000	1250	1600	2000	2500	3100
Расчетная частотная характеристика R, дБ	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	30,4	32,4	34,5	36,4	38,3	40,4	42,4	44,3	46,3
Оценочная кривая, дБ	33	36	39	42	45	48	51	52	53	54	55	56	56	56	56	56
Неблагоприятные отклонения, дБ	4,5	7,5	10,5	13,5	16,5	19,5	22,5	21,6	20,6	19,5	18,6	17,7	15,6	13,6	11,7	9,7
Оценочная кривая, смещенная вниз на 16 дБ	17	20	23	26	29	32	35	36	37	38	39	40	40	40	40	40
Неблагоприятные отклонения от смещенной оценочной кривой, дБ	–	–	–	–	0,5	3,5	6,5	5,6	4,6	3,5	2,6	1,7	–	–	–	–
Индекс изоляции воздушного шума R_w , дБ									36							

Вносим в таблицу значения R оценочной кривой и находим неблагоприятные отклонения расчетной частотной характеристики от оценочной кривой. Сумма неблагоприятных отклонений составила 243,1 дБ, что значительно больше 32 дБ. Смещаем оценочную кривую вниз на 16 дБ и находим сумму неблагоприятных отклонений уже от смещенной оценочной кривой. На этот раз она составляет 28,5 дБ, что

менее 32 дБ. За величину индекса изоляции воздушного шума принимаем значение смещенной оценочной кривой в 1/3-октавной полосе 500 Гц, т.е. $R_w = 36$ дБ.

б) Расчет индекса изоляции воздушного шума полнотелой панелью из бетона класса В 7,5.

Параметры расчета приведены в табл. 3.

Табл. 3

Параметры расчета полнотелой панели

Показатель	Значение
Толщина, мм	90
Плотность, кг/ м ³	1150

Находим частоту, соответствующую точке В, по таблице 8 из СП 23-03-2003.

$$f_{\theta} = 36000/90 = 400 \text{ } \Gamma u \cong 400 \text{ } \Gamma u.$$

Определяем поверхностную плотность ограждения:

$$M = \gamma \cdot h = 1150 \cdot 0,09 = 103,5 \text{ кг/м}^2.$$

Эквивалентная поверхностная плотность составляет:

$$m_{\Sigma} = m \cdot K = 103,5 \cdot 1,4 = 144,9 \text{ кг/м}^2,$$

$$R_{\mathcal{B}} = 20 \lg(m\alpha) - 12 = 20 \lg(107,8) - 12 = 31 \text{ дБ.}$$

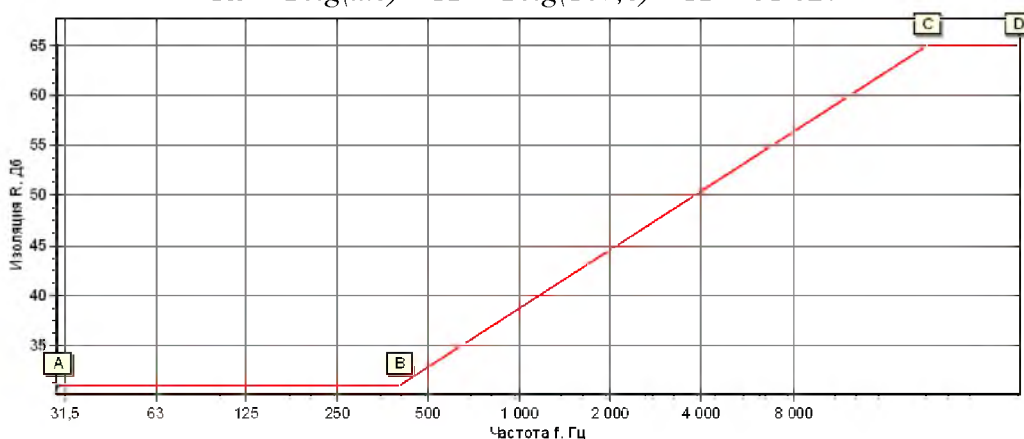


Рис. 3 Частотная характеристика воздушного шума полнотелой панели

Табл. 4

Сравнение частотной характеристики с оценочной кривой

[illegible]

в) Расчет индекса изоляции воздушного шума панелью с воздушной прослойкой из бетона класса В 7,5.

Параметры для расчета приведены в табл. 5.

Табл. 5

Параметры расчета панели с воздушной прослойкой	
Показатель	Значение
Толщина крайних слоев, мм	20
Толщина воздушного промежутка, мм	50
Ширина сечения, мм	600
Плотность, кг/м ³	1150

Поверхностная плотность крайних слоев:

$$m_1 = m_2 = \gamma \cdot h = 1150 \cdot 20 = 23 \text{ кг/м}^2.$$

Общая поверхностная плотность:

$$m_{\text{общ}} = m_1 + m_2 = 46 \text{ кг/м}^2,$$

$$m_{\text{общ}}/m_1 = 2.$$

По таблице 12 СП 23-103-2003 $\Delta R_1 = 4,5$ дБ.

По таблице 11 СП 23-103-2003 находим координаты точек В и С:

В: $f_B = 1000$ Гц ; $R_B = 36$ дБ;

С: $f_C = 2000$ Гц ; $R_C = 30$ дБ;

Из точки В проводим влево отрезок ВА с наклоном 4,5 дБ на октаву, из точки С вправо – отрезок СВ с наклоном 7,5 дБ на октаву.

Кривая ABCD показывает частотную характеристику изоляции воздушного шума 1 крайнего слоя.

Строим вспомогательную линию $A_1B_1C_1D_1$. Точки A_1 и B_1 находим путем прибавления к значениям звукоизоляции 1 слоя ΔR_1 .

Определяется частота $f_{C2} = 2000$ для 3 слоя. От B_1 до f_{C2} проводится горизонтальный отрезок B_1C_1 и далее отрезок C_1D_1 с наклоном 7,5 дБ на октаву.

По формуле 9 СП 23-103-2003 находим частоту резонанса панели:

$$f_p = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{d \cdot m_1 \cdot m_2}} = 79,13 \text{ Гц},$$

где d – толщина воздушного промежутка.

До частоты $0,8f_p = 63,3$ Гц где находится точка Е частотная характеристика звукоизоляции совпадает со вспомогательной линией $A_1B_1C_1D_1$.

На частоте f_p находится точка F звукоизоляция в которой на 4 дБ ниже соответствующей ординаты линии $A_1B_1C_1D_1$. $R_F = 20,1$ дБ.

Согласно таблице 13 СП 23-103-2003 величина $H = 24$ дБ.

$$f_K = 8f_p = 640 \text{ Гц},$$

$$R_K = R_F + H = 44,1 \text{ дБ},$$

$$f_L = f_B = 1000 \text{ Гц}.$$

От точки К проводим отрезок KL с наклоном 4,5 дБ на октаву от частоты f_K до f_L . $R_L = 47$ дБ.

R_L находим проводя отрезок с наклоном 4,5 дБ на октаву от частоты f_K до f_L . $R_L = 47$ дБ.

ΔR_2 - превышение L над $A_1B_1C_1D_1 = 6,5$ дБ.

От точки L проводим горизонтальный отрезок LM параллельно линии B_1C_1 . $f_M = 2000$ Гц.

$R_M = R_L = 47$ дБ.

От точки М проводим отрезок MN с наклоном 7,5 дБ на октаву.

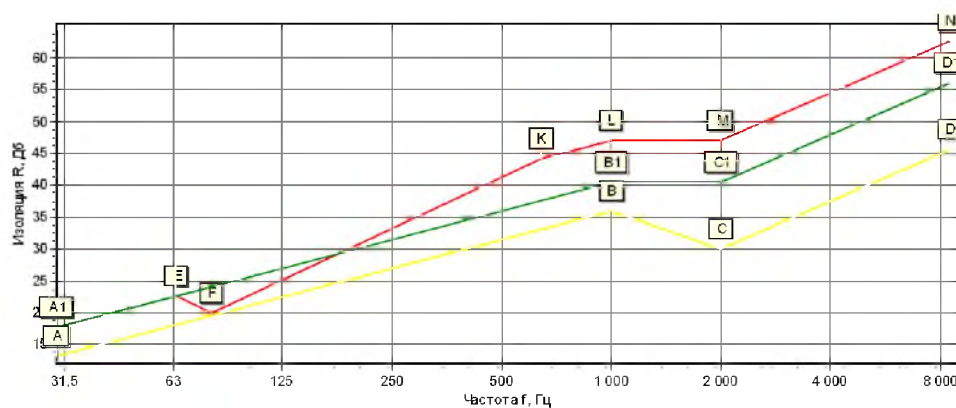


Рис. 4 Частотная характеристика воздушного шума панели с воздушной прослойкой.

Табл. 6

Сравнение частотной характеристики с оценочной кривой

Параметры	Среднегеометрическая частота 1/3-октавной полосы, Гц															
	100	125	160	200	250	315	400	500	630	800	1000	1250	1600	2000	2500	3100
Расчетная частотная характеристика R, дБ	22,7	25,3	28,1	30,7	33,3	35,9	38,7	41,3	43,9	45,6	47	47	47	47	49,4	51,9
Оценочная кривая, дБ	33	36	39	42	45	48	51	52	53	54	55	56	56	56	56	56
Неблагоприятные отклонения, дБ	10,3	10,7	10,9	11,3	11,7	12,1	12,3	10,7	9,1	8,4	8	9	9	9	6,6	4,1
Оценочная кривая, смещенная вниз на 8 Б	25	28	31	34	37	40	43	44	45	46	47	48	48	48	48	48
Неблагоприятные отклонения от смещенной оценочной кривой, дБ	2,3	2,7	2,9	3,3	3,7	4,1	4,3	2,7	1,1	0,4	—	1	1	1	—	—
Индекс изоляции воздушного шума R_w , дБ								44								

г) Расчет индекса изоляции воздушного шума со звукоизолирующим средним слоем из бетона класса В 7,5.

Параметры для расчета приведены в табл. 7.

Табл. 7

Параметры расчета панели со звукоизолирующим средним слоем

Показатель	Значение
Толщина крайних слоев, мм	20
Толщина воздушного промежутка, мм	50
Заполнитель	Минеральная вата
Заполнение, %	50...100
Динамический модуль упругости материала заполнения, Па	1,0
Плотность заполнителя, кг/м ³	80
Ширина сечения, мм	600
Плотность легкого бетона, кг/м ³	1150

Поверхностная плотность крайних слоев:

$$m_1 = m_2 = \gamma \cdot h = 1150 \cdot 20 = 23 \text{ кг/м}^2.$$

Поверхностная плотность заполнителя

$$m_3 = 80 \cdot 50 = 4 \text{ кг/м}^2.$$

Общая поверхностная плотность:

$$m_{\text{общ}} = m_1 + m_2 + m_3 = 50 \text{ кг/м}^2.$$

По таблице 12 СП 23-103-2003 $\Delta R_1 = 4,93 \text{ дБ}$.

По таблице 11 (СП 23-103-2003) находим координаты точек В и С:

В: $f_B = 1000 \text{ Гц}$; $R_B = 36 \text{ дБ}$;

С: $f_C = 2000 \text{ Гц}$; $R_C = 30 \text{ дБ}$.

Из точки В проводим влево отрезок ВА с наклоном 4,5 дБ на октаву, из точки С вправо – отрезок СВ с наклоном 7,5 дБ на октаву.

Кривая ABCD показывает частотную характеристику изоляции воздушного шума 1 крайнего слоя.

Строим вспомогательную линию $A_1B_1C_1D_1$. Точки A_1 и B_1 находим путем прибавления к значениям звукоизоляции 3 слоя ΔR_1 .

Определяется частота $f_{C2} = 2000$ для листа обшивки меньшей толщины. От B_1 до f_{C2} проводится горизонтальный отрезок B_1C_1 и далее отрезок C_1D_1 с наклоном 7,5 дБ на октаву.

По формуле 11 СП 23-103-2003 находим частоту резонанса:

$$f_p = 0,16 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{d \cdot m_1 \cdot m_2}} = 79,13 \text{ Гц},$$

где d – толщина воздушного промежутка.

По формуле 11 СП 23-103-2003 находим частоту резонанса:

До частоты $0,8f_p = 63,3 \text{ Гц}$ где находится точка Е частотная характеристика звукоизоляции совпадает со вспомогательной линией $A_1B_1C_1D_1$.

На частоте f_p находится точка F звукоизоляция в которой на 4 дБ ниже соответствующей ординаты линии $A_1B_1C_1D_1$. $R_F = 20,54 \text{ дБ}$.

Согласно Таблице 13 СП 23-103-2003 величина $H = 24 \text{ дБ}$.

$$f_K = 8f_p = 640 \text{ Гц},$$

$$R_K = R_F + H = 44,54 \text{ дБ},$$

$$f_L = f_B = 1000 \text{ Гц}.$$

R_L находим проводя отрезок с наклоном 4,5 дБ на октаву от частоты f_K до f_L . $R_L = 47,43 \text{ Гц}$.

ΔR_2 - превышение L над $A_1B_1C_1D_1 = 6,93 \text{ дБ}$.

От точки L проводим горизонтальный отрезок LM параллельно линии B_1C_1 . $f_M = 2000 \text{ Гц}$.

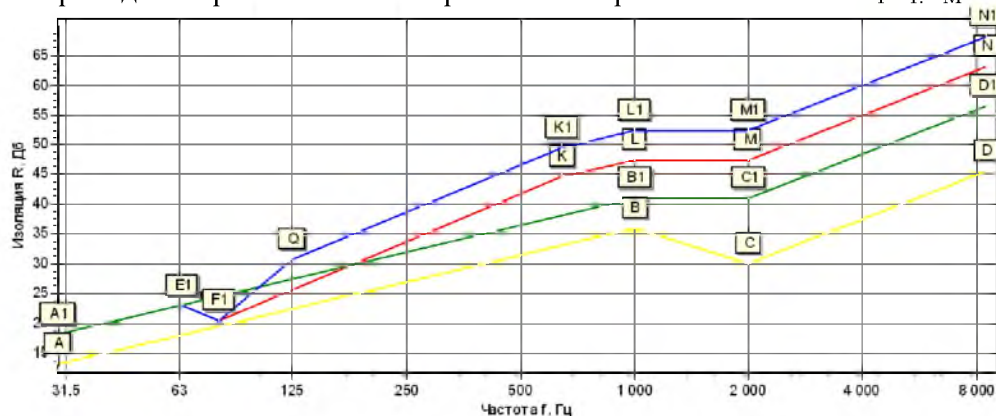


Рис. 5 Частотная характеристика воздушного шума панели со звукоизолирующим средним слоем.

$R_M = R_L = 47,43 \text{ Гц}$.

От точки M проводим отрезок MN с наклоном 7,5 дБ на октаву.

Согласно таблице 14 СП 23-103-2003 $\Delta R_4 = 5$;

На частоте $1.6f_p = 125$ отмечаем точку Q с ординатой на ΔR_4 выше линии EFKLMNP, $R_Q = 30,69$. Далее строим частотную характеристику параллельно линии FKL MN прибавляя к ее значениям поправку ΔR_4 .

Табл. 8

Сравнение частотной характеристики с оценочной кривой

Параметры	Среднегеометрическая частота 1/3-октавной полосы, Гц															
	100	125	160	200	250	315	400	500	630	800	1000	1250	1600	2000	2500	3100
Расчетная частотная характеристика R, дБ	25,6	30,7	33,5	36,1	38,7	41,4	44,1	46,7	49,4	51	52,4	52,4	52,4	52,4	54,9	57,4
Оценочная кривая, дБ	33	36	39	42	45	48	51	52	53	54	55	56	56	56	56	56
Неблагоприятные отклонения, дБ	7,4	5,3	5,5	5,9	6,3	6,6	6,9	5,3	3,6	3	2,6	3,6	3,6	3,6	1,2	–
Оценочная кривая, смещенная вниз на 3 дБ	30	33	36	39	42	45	48	49	50	51	52	53	53	53	53	53
Неблагоприятные отклонения от смещенной оценочной кривой, дБ	4,4	2,3	2,5	2,9	3,3	3,6	3,9	2,3	0,6	–	–	0,6	0,6	0,6	–	–
Индекс изоляции воздушного шума R_w , дБ									49							

Из полученных расчетов видно, что наибольший индекс изоляции воздушного шума имеет панель со звукоизолирующей прослойкой $R_w = 49$ дБ.

Исходя из нормативных индексов изоляции воздушного шума приведенных в табл. 9, рассчитанная панель может быть использована в качестве:

- Перегородки без дверей между комнатами;
- Перегородки между санузлом и комнатой.

Табл. 9

Нормативные индексы изоляции из СНиП 23-03-2003

Наименование и расположение конструкции	R_w , дБ
Стены и перегородки между квартирами, между помещениями квартир и офисами; между помещениями квартир и лестничными клетками, холлами, коридорами, вестибюлями	52
Стены и перегородки, отделяющие помещения квартир от ресто-ранов, кафе, спортивных залов	57
Перегородки без дверей между комнатами, между кухней и комнатой в квартире	43
Перегородки между санузлом и комнатой одной квартиры	47
Стены и перегородки между комнатами общежитий	50