

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Томск – 2016

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

**Научный консультант**

**Крамар Людмила Яковлевна**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты**

**Сватовская Лариса Борисовна**  
доктор технических наук, профессор,  
заведующая кафедрой «Инженерная химия и  
естествознание» ФГБОУ ВПО «Петербург-  
ский государственный университет путей со-  
общения Императора Александра I»

**Зырянова Валентина Николаевна**  
доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры «Строительные материа-  
лы, стандартизация и сертификация»  
ФГБОУ ВПО «Новосибирский государствен-  
ный архитектурно-строительный универси-  
тет (Сибстрин)»

**Гурьева Виктория Александровна**  
доктор технических наук, доцент,  
заведующая кафедрой «Технология строи-  
тельного производства»  
ФГБОУ ВПО «Оренбургский государствен-  
ный университет»

**Ведущая организация**

**ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина»**

Защита диссертации состоится 11 октября 2016 года в 14-00 на заседании дис-  
сертационного Совета Д 212.269.08 в ФГАОУ ВО «Национальный исследова-  
тельский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск,  
пр. Ленина, д. 43а, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «На-  
циональный исследовательский Томский политехнический университет»  
<http://portal.tpu.ru/council/915/worklist/>

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор технических наук



Е.Н. Ивашкина

**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 др.). Основным сдерживающим фактором развития являются проблемы качества производимых в настоящее время магнезиальных вяжущих и материалов, которые связаны с генетически и технологически обусловленной неоднородностью сырья, высокой чувствительностью свойств вяжущих к режиму обжига сырья, а также с высокой стоимостью из-за значительных энергетических затрат на производство. Актуальным является решение научной проблемы установления закономерностей протекания физико-химических процессов при получении качественных магнезиальных вяжущих веществ из различного сырья по энергосберегающей технологии и материалов на их основе. Системный подход к решению указанных проблем, заключающийся в установлении общих принципов получения магнезиальных вяжущих из различных пород по энергоэффективной технологии при сохранении 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 вяжу-

щих как неравномерность изменения объема. Существенный вклад в решение проблемы направленного формирования свойств магниезиальных 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 магниезиальных 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 магниезиального материала. Требуется также проработки вопроса регулирования подвижности магниезиальных композиций и кинетики их твердения при производстве магниезиальных материалов и изделий.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ № 2012063-Г324 «Теоретические основы энергосберегающих технологий магниезиальных 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** – магниезиальные вяжущие из природных горных магниезиальных 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, протекающие при получении порошков магниезиальных вяжущих из магниезиальных пород в присутствии добавок-интенсификаторов и процессы твердения магниезиальных вяжущих и композиций на их основе.

**Цель работы** – установление физико-химических закономерностей получения магниезиальных вяжущих веществ с улучшенными характеристиками и ма-

териалов на их основе из пород разного генезиса и состава по энергоэффективной технологии.

**Для достижения цели в работе решены следующие задачи:**

- исследование процессов, протекающих 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 обжига и получения материалов на их 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 добавок-интенсификаторов процесса разложения магнезиальных минералов при обжиге определяется химической природой вещества, которым является добавка при температуре разложения интенсифицируемого минерала. Наиболее эффективными интенсификаторами являются минеральные соли (нитраты, хлориды, фториды щелочных и щелочеземельных 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 гидрооксисульфата магния.

4. Установлено, что добавки-регуляторы сроков схватывания хлормагнезиальных композиций, повышающие кислотности среды (хлориды железа и аммония), ускоряют гидратацию за счет повышения растворимости гидроксида магния, а понижающие кислотность (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 формирования фазового состава порошков магнезиальных вяжущих, уточнены процессы, происходящие при твердении магнезиальных композиций в присутствии модифицирующих добавок.

Практическая значимость заключается в следующем. Разработана энерго-сберегающая 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 прямо-пропорциональной 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;

- Положение о граничном содержании растворимого кремнезема в заполнителях ( $15 \cdot 10^{-3} \%$ ), 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 стекломагнезиальных 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), VI Научных чтениях «Современный цементный завод» CemRead (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 па-

тентов 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.

#### **Краткое содержание работы.**

**Во введении** обоснована актуальность научной проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, приведены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена анализу состояния науки и практики области магнезиальных вяжущих и материалов и способам решения ее проблем. Проанализированы виды магнезиальных материалов и вяжущих, производящихся в настоящее время, выявлены проблемы качества магнезиальных вяжущих веществ и намечены пути решения этих проблем, обоснована цель работы и сформулированы задачи исследования.

Анализ области применения магнезиальных вяжущих веществ в мировой строительной практике показал, что вариативность их свойств и возможность получения различных структур обуславливает широкую номенклатуру магнезиальных материалов от теплоизоляционных и отделочных до конструкционных. Недостатки, присущие магнезиальным вяжущим, такие как высокая гигроскопичность и низкая водостойкость, успешно устраняются при использовании различных затворителей и добавок. Однако при этом на сегодняшний день нельзя сказать об их повсеместном применении в строительстве, что связано с проблемами качества порошков магнезиальных вяжущих. Порошки магнезиальных вя-

жущих на рынке России представлены в настоящее время двумя группами материалов. Первая группа – это побочные продукты производства, к которым относятся порошок магнезитовый каустический марки ПМК-75 (ГОСТ 1216-87), а также шлам карналлитовых хлораторов (ТУ 1714-457-05785388-99). У побочных продуктов производства свойства не регулируются при получении, поэтому их характеристики колеблются в довольно широких пределах. Работа с такими вяжущими может приводить к браку в изделиях и материалах из-за растрескивания, высолообразования и т.д. Вторая группа представлена вяжущими, производящимися специально. К этой группе относят каустический магнезит (ОАО «Комбинат Магнезит», «Dashiqiao City Quanshun Flame-Proof Material Co», «Shijiazhuang Orient United Industry Ltd» Китай и «Grecian Magnesite» Греция) и каустический брусит (ООО «Тагильский огнеупорный завод»). Анализ характеристик целевых продуктов показал, что их качество также весьма нестабильно, что затрудняет производство работ, делает практически невозможным точное прогнозирование свойств магнезиальных материалов и обеспечение постоянства их качества. К причинам низкой стабильности качества порошков магнезиальных вяжущих второй группы можно отнести следующие. Во-первых, это большое разнообразие генетически различного сырья, требующего различного подхода к переработке, такого как магнезиты (кристаллические и пелитоморфные), доломиты, доломитизированные магнезиты, бруситы, серпентинизированные бруситы, а также серпентины. При этом высокомагнезиальное мономинеральное сырье практически полностью используется в более рентабельных производствах огнеупорной и химической промышленности, а для производства порошков магнезиальных вяжущих применяется сырье смешанного минерального состава или с пониженным содержанием оксида магния. Во-вторых, высокая чувствительность свойств магнезиальных вяжущих к режиму обжига сырья, обуславливают необходимость использования высокоточного обжигового оборудования. Третьим фактором является отсутствие единой нормативной базы для магнезиальных вяжущих, отвечающей современным условиям. В-четвертых, сложившийся в настоящее время подход к назначению составов магнезиальных композиций, заключающийся в затворении любого вяжущего вне зависимости от со-

держания в нем оксида магния водным раствором соли постоянной плотности до достижения требуемой подвижности, ведет к изменению основного соотношения  $MgO/соля$  и делает непредсказуемым минералогический состав формирующегося магнезиального камня. И, в-пятых, высокая энергоемкость производства порошков магнезиальных вяжущих определяет их высокую стоимость.

Для решения выявленных проблем необходимо создание новых, более совершенных, энергосберегающих технологий переработки магнезиального сырья на порошки магнезиальных вяжущих, а также создание принципов их оптимального использования в производстве материалов.

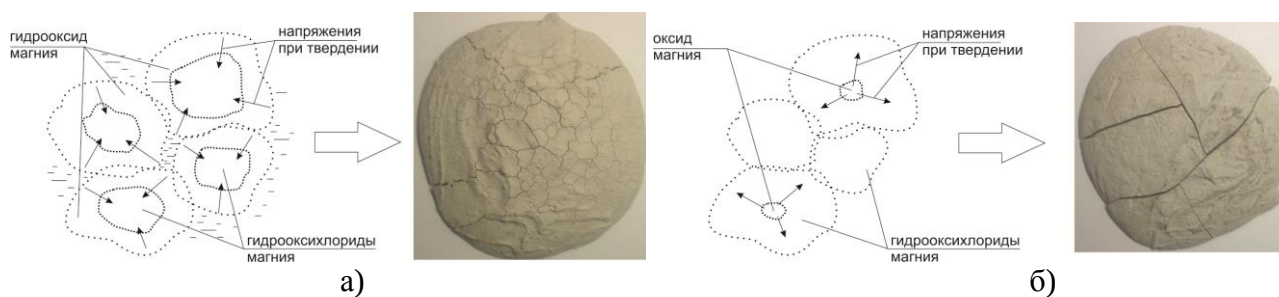
**Вторая глава** содержит характеристики исходных материалов, описание методов исследования и методологии работы.

В работе использовали магнезиальные горные породы: кристаллические магнезиты, доломитизированные магнезиты и доломиты Саткинского месторождения, магнезиты Халиловского месторождения, бруситы Кульдурского месторождения, серпентины Кiemбаевского месторождения, побочные продукты производств: порошок магнезитовый каустический марки ПМК-75, шлам карналлитовых хлораторов, продукт нейтрализации серной кислоты серпентинито-магнезитом в производстве изопропилового спирта, никелевый шлак производства ОАО «Уфалейникель». В качестве затворителей применяли водные растворы бишофита технического и сульфата магния технического, в качестве добавок-интесификаторов обжига и добавок-модификаторов свойств магнезиальных композиций использовали продукты химической промышленности, для разработки составов и технологий строительных материалов применяли различные заполнители и наполнители.

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.

**Третья глава** посвящена исследованию процессов, протекающих при обжиге магнезиальных пород различного генезиса и состава.

Обжиг различных магнезиальных пород по «традиционной» технологии без добавок показал, если термообработка породы проведена недостаточно полно, то такой порошок вяжущего не пригоден для строительных целей, т.к. в нем оксид магния находится в слабозакристаллизованной форме с высокой активностью («недожог»). Схватывание теста такого вяжущего происходит очень быстро, а формирующийся магнезиальный камень растрескивается даже на воздухе. При этом структуру магнезиального камня можно описать как кластерную: 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, что приводит к значительной усадке, при этом растрескивание выглядит как сплошная сетка мелких трещин (рис. 1а).



а) б)  
Рис. 2. Схемы растрескивания камня вяжущего  
а) из-за «недожога»; б) из-за «пережога»

По мере увеличения температуры обжига происходит кристаллизация оксида магния и понижение его активности, а при некоторых оптимальных параметрах обжига достигается максимальное качество получаемого продукта. Анализ результатов эксперимента по влиянию температуры обжига различных пород на размер кристаллов периклаза, позволил выявить, что нормализация качества порошков вяжущих непосредственно связана с достижением периклазом некоторых «средних» размеров (30-50 нм). При этом магнезиальный камень имеет высокую прочность (не менее 40 МПа) и не растрескивается. При повышении температуры выше оптимальной появляется риск формирования «пережога» оксида магния — хорошо закристаллизованного периклаза, который обла-

дает низкой активностью. Взаимодействие «пережога» оксида магния с затворителем происходит медленно и не полностью, в результате чего по поверхности частиц формируется жесткая структура камня вяжущего, при этом продолжающийся процесс гидратации в центре частиц приводит к созданию внутренних напряжений и растрескиванию (рис. 1б). Таким образом, основным критерием качества порошков высокомагнезиальных вяжущих является размер кристаллов периклаза, который должен составлять 30...50 нм. Для достижения этой характеристики температура обжига кристаллических магнезитов составляет не менее 750°C, а для серпентинизированных бруситов и магнезитов не менее 1000 °C, что весьма энергозатратно. Высокая температура обжига серпентинизированных бруситов и магнезитов обусловлена наличием в них примесей гидросиликатов магния. Установлено, что в условиях выделения водяного пара из гидросиликатов магния процесс роста кристаллов оксида магния замедляется до момента окончания дегидратации серпентинов (выше 1000 °C). Только при получении порошков вяжущих из доломитов размер кристаллов периклаза не оказывает существенного влияния на свойства магнезиального камня на их основе. Главным фактором, определяющим качество этого материала, является отсутствие свободного оксида кальция, а также наличие достаточного количества оксида магния, однако из-за малого температурного интервала между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющими доломита получить качественный порошок доломитового вяжущего в промышленных условиях достаточно сложно, что требует решения путем увеличения указанного температурного интервала.

Таким образом, при обжиге любых магнезиальных пород необходимо интенсифицировать разложение магнийсодержащих минералов (магнезита, серпентинов или магнезитовой составляющей доломита). Наиболее эффективными путями интенсификации являются: химическая активация разложения минералов породы с помощью введения небольших количеств добавок-интенсификаторов, а также механическая активация сырья перед обжигом.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования процессов, происходящих при обжиге различных магнезиальных пород в присутствии до-

бавок-интенсификаторов, предложен механизм действия добавок-интенсификаторов и сформулирован принцип повышения энергоэффективности производства порошков магнезиальных вяжущих.

Предварительно установлена необходимость механической активации исходной породы путем измельчения, выбран способ помола и введения добавки-интенсификатора. Показано, что наиболее эффективным является помол на оборудовании с типом воздействия удар или удар с истиранием, а эффект от введения добавок-интенсификаторов наиболее выражен при введении их в водном растворе. Для выявления эффективности и механизма действия добавок-интенсификаторов, проведено исследование их влияния на четыре основные магнезиальные породы (кристаллический магнезит, доломит, серпентинизированный брусит и серпентинизированный магнезит) с помощью термического анализа шихт (нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °/мин. в среде азота). Добавки для эксперимента выбирали с учетом представительности их состава, а также распространенности и доступности этих веществ. В табл. 1 приведены данные для отдельных минералов магнезиальных пород, чье присутствие оказывает критическое влияние на процесс обжига: минерала магнезита (для кристаллического магнезита), магнезитовой и кальцитовой составляющих доломита (для доломитовой породы) и серпентинов (для серпентинизированных пород). Как видно из данных табл. 1, эффективность добавок значительно различается, и при использовании наиболее эффективных из них можно получить следующие эффекты:

- перемещение максимума эндоэффекта разложения минерала магнезита на 175 °С в низкотемпературную область, что позволяет достигнуть значительной экономии энергоресурсов;
- интенсификацию диссоциации магнезитовой составляющей доломита на 275 °С и увеличение температурного интервала между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющими доломита до 290 °С. Это обеспечивает получение качественного порошка магнезиального вяжущего из доломита с максимально возможным количеством оксида магния без образования оксида кальция при одновременном повышении энергоэффективности производства;

Табл. 1

## Эффективность действия добавок-интенсификаторов на температуры разложения основных и примесных минералов

|                           | Порода                        |                                     |                                                        |                                                       |                                                              |                                |                                      |                                |                                      |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
|                           | Магнезит                      |                                     | Доломит                                                |                                                       |                                                              | Серпентинизированный брусит    |                                      | Серпентинизированный магнезит  |                                      |
| Вид добавки               | T <sup>1)</sup> магнезита, °C | E <sup>2)</sup> магнезита, кДж/моль | T <sup>1)</sup> магнезитовой составляющей доломита, °C | T <sup>1)</sup> кальцитовой составляющей доломита, °C | E <sup>2)</sup> магнезитовой составляющей доломита, кДж/моль | T <sup>1)</sup> серпентина, °C | E <sup>2)</sup> серпентина, кДж/моль | T <sup>1)</sup> серпентина, °C | E <sup>2)</sup> серпентина, кДж/моль |
| Без добавок               | 717                           | 57,9                                | 810                                                    | 882                                                   | 108,3                                                        | 800                            | 109,6                                | 781                            | 74,1                                 |
| Нитрат калия              | 540                           | 30,6                                | 553                                                    | 844                                                   | 42,4                                                         | 772                            | 118,7                                | 788                            | 45,8                                 |
| Нитрат натрия             | 625                           | 43,7                                | 647                                                    | 853                                                   | 61,5                                                         | 783                            | 91,5                                 | 767                            | 71,6                                 |
| Фторид натрия             | 677                           | 51,7                                | 670                                                    | 841                                                   | 61,5                                                         | 773                            | 87,6                                 | 764                            | 49,4                                 |
| Фторид лития              | 686                           | 53,1                                | 672                                                    | 847                                                   | 60,5                                                         | 762                            | 70,7                                 | 751                            | 48,0                                 |
| Хлорид калия              | 601                           | 40,0                                | 719                                                    | 865                                                   | 84,9                                                         | 771                            | 57,7                                 | 741                            | 49,7                                 |
| Хлорид аммония            | 637                           | 45,5                                | 688                                                    | 851                                                   | 36,6                                                         | 744                            | 51,2                                 | 736                            | 47,9                                 |
| Гидрокарбонат натрия      | 686                           | 53,1                                | 713                                                    | 859                                                   | 60,5                                                         | 799                            | 101,8                                | 775                            | 74,0                                 |
| Хлорид магния шестиводный | 601                           | 40,0                                | 791                                                    | 870                                                   | 65,8                                                         | 790                            | 95,4                                 | 770                            | 72,6                                 |
| Сульфат калия             | 694                           | 54,3                                | 792                                                    | 847                                                   | 102,9                                                        | 807                            | 105,7                                | 778                            | 50,1                                 |
| Сульфат железа            | 697                           | 54,8                                | 805                                                    | 865                                                   | 104,4                                                        | 807                            | 123,9                                | 792                            | 51,4                                 |
| Нитрат магния             | 706                           | 56,2                                | 795                                                    | 862                                                   | 101,5                                                        | 784                            | 127,8                                | 795                            | 71,7                                 |
| Сульфат натрия            | 704                           | 55,9                                | 746                                                    | 875                                                   | 102,9                                                        | 797                            | 95,3                                 | 770                            | 73,7                                 |
| Ацетат цинка              | 704                           | 55,9                                | 818                                                    | 893                                                   | 100,2                                                        | 780                            | 112,2                                | 783                            | 71,1                                 |
| Ацетат меди               | 711                           | 56,9                                | 821                                                    | 894                                                   | 104,9                                                        | 806                            | 103,1                                | 776                            | 74,1                                 |

<sup>1)</sup> Температура максимума эндоэффекта разложения минерала; <sup>2)</sup> Энергия активации реакции разложения минерала

– перемещение максимума эндоэффекта, соответствующего дегидратации серпентина в серпентинизированных брусите и магнезите, в низкотемпературную область на 50 °С и сокращение ширины пика, что позволяет ускорить процесс удаления воды из серпентинов и получить качественные порошки магнезиальных вяжущих при более низкой температуре.

Проведенный термодинамический анализ показал, 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, а также наличию/отсутствию паров воды и газов, выделяющихся в результате реакции. При этом выявлено, что чем более эффективна добавка, тем сильнее снижается энергия активации реакции разложения (табл. 1), что позволило предположить взаимодействие между добавкой и минералами породы и протекание процесса разложения через промежуточную менее энергозатратную стадию.

Установлена однозначная зависимость эффективности добавки от класса вещества, которым она является перед началом разложения минералов, при этом наиболее эффективными являются минеральные соли щелочных и щелоземельных металлов, а наименее эффективными оксиды. В эмпирически установленном ряду эффективность добавок-солей:

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

Предложен механизм действия добавок, который вне зависимости от вида пород сводится к следующему. При добавлении к тонкоизмельченной исходной породе добавки-интенсификатора обжига 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.

Представленный в табл. 1 эксперимент проведен на химически чистых реактивах, которые экономически нецелесообразно использовать в технологии вяжущих веществ. Более перспективным представляется использование технических продуктов или побочных отходов промышленности, которые обычно являются смесями веществ в разных соотношениях. Для эффективного использования таких продуктов предложена методика оценки эффективности добавки-интенсификатора: по веществу, в котором находится добавка при обжиге перед началом разложения минералов породы. При этом катионы и анионы расположили в два ряда по убыванию эффективности, и каждому из них присвоили соответствующий балл, равный электроотрицательности по Полингу.

|         |                              |                 |                 |                               |                               |                  |                  |
|---------|------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| Катионы | K <sup>+</sup>               | Na <sup>+</sup> | Li <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup>              | Zn <sup>2+</sup>              | Fe <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> |
| Балл    | 0,82                         | 0,93            | 0,98            | 1,31                          | 1,65                          | 1,83             | 1,9              |
| Анионы  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | F <sup>-</sup>  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                  |                  |
| Балл    | 3,99 <sup>1)</sup>           | 3,98            | 3,16            | 3,03 <sup>1)</sup>            | 2,45 <sup>1)</sup>            |                  |                  |

<sup>1)</sup> расчетная величина

Разность между баллами аниона и катиона является оценкой эффективности веществ, составляющих добавку ( $\mathcal{E}_i$ ). Если вещество при температурах до разложения интенсифицируемого минерала превращается в оксид, то ему необходимо присваивать 0 баллов, что соответствует неэффективным веществам.

Эффективность добавки ( $\mathcal{E}_o$ ), состоящей из нескольких веществ, нужно оценивать по сумме произведений эффективности отдельных компонентов и их соответствующих долей. Добавки по эффективности разделили на: высокоэффективные  $\mathcal{E}_o$  более 2 (позволяют снизить энергию активации на 40% и более); среднеэффективные  $\mathcal{E}_o$  от 1,5 до 2 (позволяют снизить энергию активации не менее, чем на 25%); малоэффективные  $\mathcal{E}_o$  от 1 до 1,5 (позволяют

снизить энергию активации не менее, чем на 10%) и неэффективные  $\Delta_0$  1 и ниже (не снижают или снижают энергию активации менее, чем на 10%).

Проведенные исследования позволяют подобрать наиболее эффективные добавки для интенсификации обжига магнезиальных пород. Анализ технических продуктов и побочных продуктов промышленности позволил выбрать наиболее перспективные из них (табл. 2).

Табл. 2

Целевые и побочные продукты промышленности, перспективные в качестве добавок-интенсификаторов обжига магнезиальных пород

| Продукт                                            | Состав продукта                                                                                                | Эффективность ( $\Delta_0$ ), баллов |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Карналлит обогащенный                              | хлорид натрия 3,0-3,5 %<br>хлорид калия 22-25 %<br>хлорид магния 31,8-35 %                                     | 1,8 (среднеэффективная)              |
| Магний хлористый технический (бишофит технический) | шестиводный хлорид магния 95-98 %<br>хлорид натрия до 1,5 %<br>хлорид калия до 1,5 %<br>сульфат кальция до 1 % | 2,7 (высокоэффективная)              |
| Шлам карналлитовых хлораторов                      | оксид магния 42,1-45,85 %<br>хлорид магния 23,5-27,8 %<br>хлорид натрия 4,2-6,3 %<br>хлорид калия 16,4-20,0 %  | 1,6 (среднеэффективная)              |

Учитывая то, что шлам карналлитовых хлораторов является многотоннажным побочным продуктом промышленности с низкой стоимостью и доступностью, 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.

**В пятой главе** приведены результаты подбора режимов и количества добавок для обжига различного сырья, описаны основы энергосберегающей технологии качественных порошков магнезиальных вяжущих из пород разного генезиса.

Экспериментальный подбор режима и количества добавки-интенсификатора шлама карналлитовых хлораторов для обжига доломитов Саткинского месторождения показал наличие четко выраженного оптимума значений, который лежит в интервале температур 600-650 °С и дозировках добавки-

интенсификатора 1,2-2,4 %, при этом максимум прочности приходится на температуру 625 °С и расход добавки 1,8% при обжиге в течение 2 часов (рис. 2).

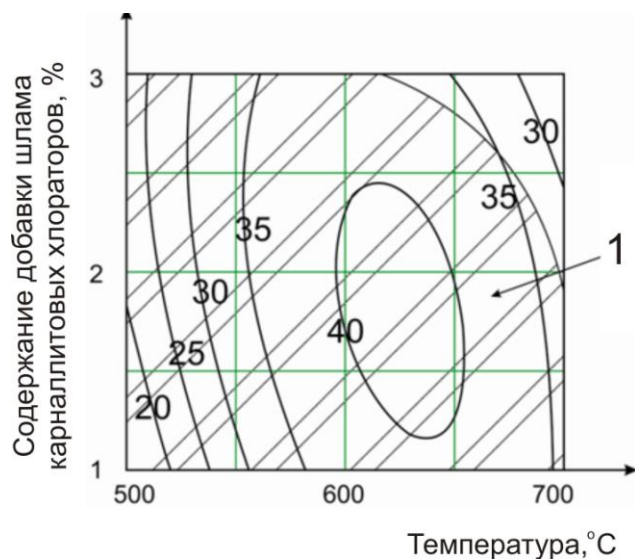


Рис. 2 Зависимость предела прочности при сжатии камня доломитового вяжущего от температуры обжига и содержания добавки-инсификатора в возрасте 28 суток

1 – область равномерного изменения объема магнезиального камня при твердении

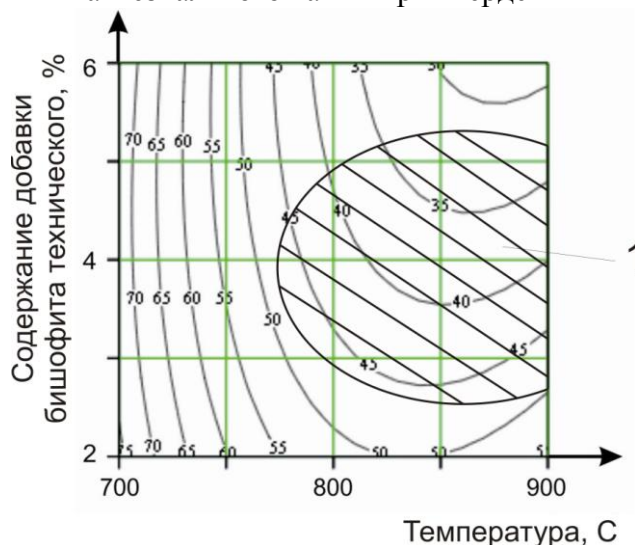


Рис. 3 Зависимость предела прочности при сжатии вяжущего из серпентинизированного брусита от температуры обжига и содержания добавки-интенсификатора в возрасте 28 суток

1 – область равномерного изменения объема магнезиального камня при твердении

чением размера кристаллов периклаза и снижением его активности. Периклаз с кристаллами оптимального размера формируется в диапазоне температур 800-900 °С (при обжиге 2 часа) и дозировке добавки 3-5 %, притом, что без добавок-

Подобранные параметры применимы и для доломитизированных магнезитов с различным содержанием доломита и магнезита. При этом вяжущие, полученные по энергоэффективной технологии, полностью соответствуют требованиям технических условий, имеют высокую прочность магнезиального камня и равномерное изменение объема при твердении, т.е. использование добавки-интенсификатора обеспечивает им качество и значительное снижение энергозатрат при обжиге. Подбор количества добавки и режима обжига серпентинизированных бруситов Кульдурского месторождения 4 сорта проводили с использованием добавки-интенсификатора бишофита технического, т.к. этот продукт наиболее доступен в регионе добычи и переработки бруситовой породы.

По расположению изолиний на рис. 3 видно, что прочность понижается с увеличением температуры обжига и возрастанием дозировки добавки-интенсификатора. Это связано с увели-

интенсификаторов кристаллы такого же размера можно получить при температуре не менее 1000 °С.

На магнезиальные вяжущие разработаны технические условия, основные свойства порошков магнезиальных вяжущих, полученных в промышленных условиях по предлагаемой технологии, магнезиального теста и магнезиального камня на их основе, приведены в табл. 3.

Табл. 3

Свойства порошков магнезиальных вяжущих,  
полученных в промышленных условиях

| Показатель                                       | Норма по ТУ <sup>1)</sup>        | Вяжущее из брусита <sup>2)</sup> | Вяжущее из магнезита <sup>3)</sup> | Норма по ТУ <sup>4)</sup>         | Вяжущее из доломита <sup>5)</sup> |
|--------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Остаток на сите 008, %                           | не более 15                      | 7-10                             | 8-12                               | не более 15                       | 4-10                              |
| Содержание свободного оксида магния, %           | не нормируется                   | 76-77                            | 71-73                              | не менее 17                       | 28-30                             |
| Размер кристаллов периклаза, нм                  | не нормируется                   | 45-48                            | 47-50                              | не нормируется                    | 10-12                             |
| Содержание свободного оксида кальция, %          | не более 1                       | 0                                | 0                                  | не более 1                        | 0                                 |
| Сроки схватывания, ч-мин<br>начало<br>конец      | не ранее 0-40<br>не позднее 6-00 | 0-50...1-10<br>2-00...2-20       | 1-00...1-20<br>2-10...2-30         | не ранее 0-40<br>не позднее 12-00 | 1-10...1-30<br>4-50...5-30        |
| Равномерность изменения объема                   | не должно растрескиваться        | не растрескиваются               |                                    | не должно растрескиваться         | не растрескивается                |
| Прочность при сжатии, МПа<br>1 сутки<br>28 суток | не менее 10<br>не менее 40       | 15-20<br>45-50                   | 16-19<br>42-48                     | не менее 23<br>не менее 40        | 25-30<br>42-45                    |
| Прочность при изгибе, МПа<br>28 суток            | не менее 7                       | 9-11                             | 8-10                               | не менее 9                        | 11-13                             |
| Высолотворение                                   | не нормируется                   | нет                              | нет                                | не нормируется                    | возможны высолы                   |

1) ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия» (затворение вяжущих раствором бишофита плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> до получения теста нормальной густоты)

2) серпентинизированный брусит Кульдурского месторождения

3) серпентинизированный магнезит Халиловского месторождения

4) ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия» (затворение вяжущих раствором бишофита плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> до получения теста нормальной густоты)

5) доломит Саткинского месторождения

Значения прочности доломитовых вяжущих, полученных по энергоэффективной технологии, близки к прочности вяжущих из магнезитов или бруситов,

хотя в них содержится в 3-4 раза меньше активного оксида магния. Это связано с тем, что при затворении доломитового вяжущего раствором бишофита с плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ , отношение  $\text{MgO/MgCl}_2$  ниже, чем для высокомагнезиальных вяжущих, поэтому структура магнезиального камня в большей степени формируется прочными пента- и тригидрооксихлоридами магния с минимальным образованием гидроксида магния. Кроме того, по результатам рентгенофазового анализа в доломитовом вяжущем 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 кристаллизуется карбонат кальция в виде минерала кальцита 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 вяжущего, что подтверждается результатами электронной микроскопии (рис. 4). На микрофотографиях присутствуют слои карбоната кальция, между которыми располагаются мелкие кристаллы периклаза.

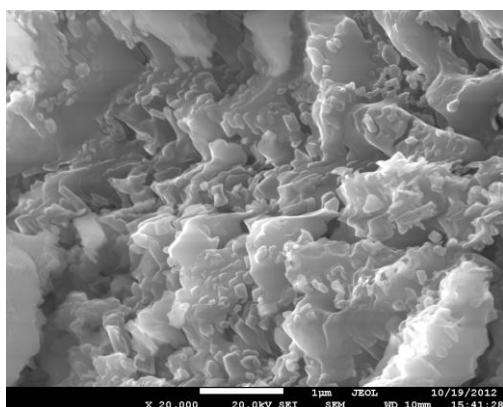


Рис. 4 Микрофотография обожженного доломита при температуре  $725^\circ\text{C}$  с добавкой-интенсификатором

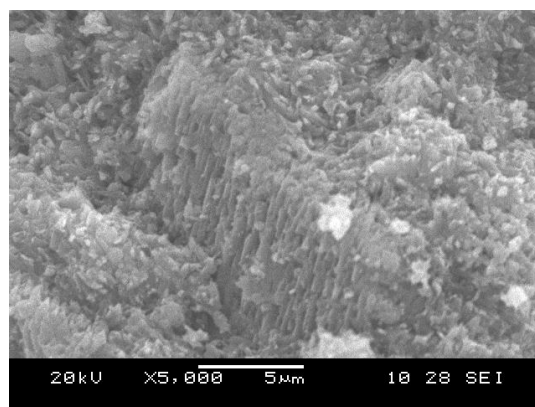


Рис. 5 Микрофотография хлормагнезиального камня из доломитового вяжущего, в возрасте 28 суток

При обжиге слои, вероятно, препятствуют росту кристаллов периклаза, поэтому оксид магния получается высокоактивным. В дальнейшем, при затворении, микронаполнение структуры ведет к повышению прочности магнезиального камня. Что касается формы кристаллов периклаза, то в отличие от порошков вяжущих из брусита и магнезита, в доломитовом из-за стесненных условий они имеют искаженную кристаллическую решетку. Отмеченные особенности морфологии минералов после затворения вяжущего раствором бишофита и твердения композиции на воздухе приводят к формированию плотной структуры, в которой тонкий слой гидроксихлоридов магния соединяет воедино отчетливо

просматриваемые слои карбоната кальция (рис. 5). При твердении вяжущих из магнезита и брусита структура камня более изотропна, без выраженных слоев и дефектов и представлена в основном пентаоксигидрохлоридом магния (рис. 6, 7).

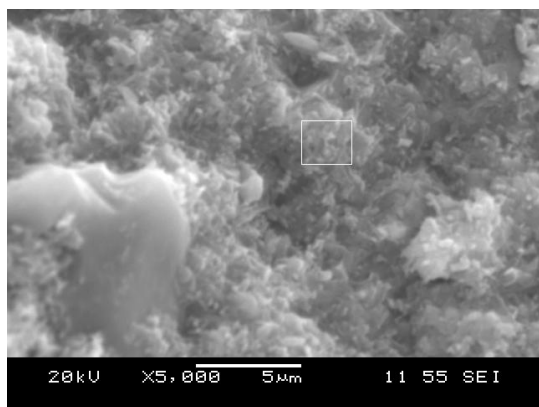


Рис. 6 Микрофотография хлормagneзиального камня из вяжущего на основе магнезита, в возрасте 28 суток

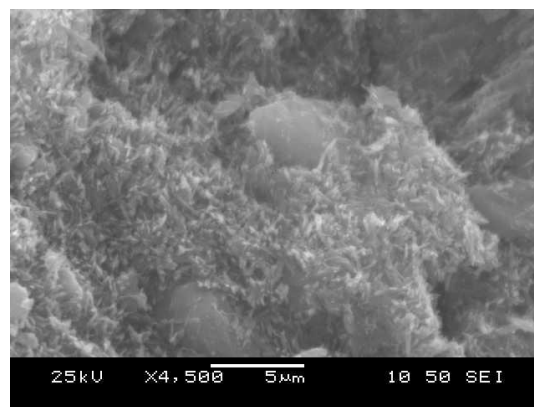


Рис. 7 Микрофотография хлормagneзиального камня из вяжущего на основе брусита, в возрасте 28 суток

По сравнению с традиционной технологией (обжиг магнезиальной породы в кусках во вращающейся печи) при использовании добавок-интенсификаторов добавляются два технологических передела: предварительное тонкое измельчение сырья с добавкой и грануляция шихты. Несомненно, это приводит к увеличению капитальных затрат, затрат на электроэнергию и обслуживание оборудования. Однако, при этом происходит значительная экономия топлива, 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 и главным образом, повышается стабильность свойств получаемых порошков вяжущих. Это обуславливает экономическую эффективность разработанной технологии, особенно при использовании в качестве добавок-интенсификаторов обжига побочных продуктов производств. Анализ выделяющихся газов при нагреве пород с различными добавками-интенсификаторами обжига с помощью масс-спектро스코пии показал, что экологически безопасным является использование хлоридов и фторидов, т.к. они полностью остаются в получаемых вяжущих, не загрязняя окружающую среду. При этом в результате внедрения технологии достигается высокий эффект снижения эмиссии углекислого газа в атмосферу – не менее 25 % за счет уменьшения расхода топлива на обжиг.

**В шестой главе** представлены результаты исследования процессов твердения магнезиальных вяжущих и описаны способы регулирования их свойств с помощью модифицирующих добавок.

Традиционно для затворения магнезиальных вяжущих веществ используют водные растворы хлорида магния (бишофита) и сульфата магния, а также в некоторых случаях отходы различных производств, содержащие эти соли. Для уточнения процессов, происходящих при твердении магнезиальных вяжущих из сырья различного состава и генезиса, проведено исследование с привлечением микрокалориметрии, рентгенофазового и дериватографического методов анализа. В целом, весь процесс гидратации хлормагнезиальных композиций из любого сырья можно разбить на 5 периодов, представленных на рис. 8.

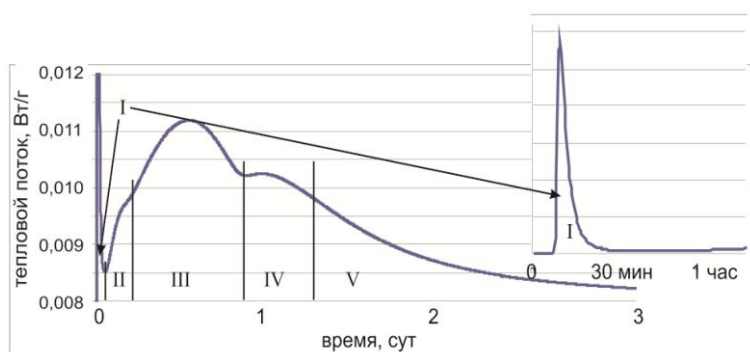


Рис. 8 Кривая тепловыделения при твердении хлормагнезиальных композиций  
I, II, III, IV, V – периоды твердения

I период обусловлен процессами смачивания и адсорбции жидкой фазы на частицах вяжущего. Сразу после него начинается рост тепловыделения, обусловленный гидратацией частиц вяжущего с образованием гидроксида маг-

ния – II период. Начало этого периода совпадает с началом структурообразования, что выражается временем начала схватывания. В III периоде тепловыделение обеспечивает 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. Рассмотрение зависимости тепловыделения от плотности затворителя в хлормагнезиальных композициях на основе высокомагнезиальных вяжущих из серпентинизированных бруситов и кристаллических

магнезитов показывает, что при малых плотностях затворителя до  $1,2 \text{ г/см}^3$  на графиках отсутствует IV период, связанный с образованием триоксигидрохлорида магния, что объясняется нехваткой хлорида магния в конце процесса гидратации. II период, в который происходит образование гидроксида магния, присутствует на всех графиках, но высота этого пика неуклонно уменьшается с увеличением плотности раствора бишофита. Т.е. гидроксид магния присутствует во всех рассматриваемых композициях, но при высокой плотности затворителя его содержание мало, что подтверждается уменьшением высоты пиков гидроксида магния, на рентгенограммах. Особенностью твердения доломитового вяжущего является пониженное тепловыделение из-за малого содержания активного оксида магния, при химическом взаимодействии которого с затворителем выделяется тепло.

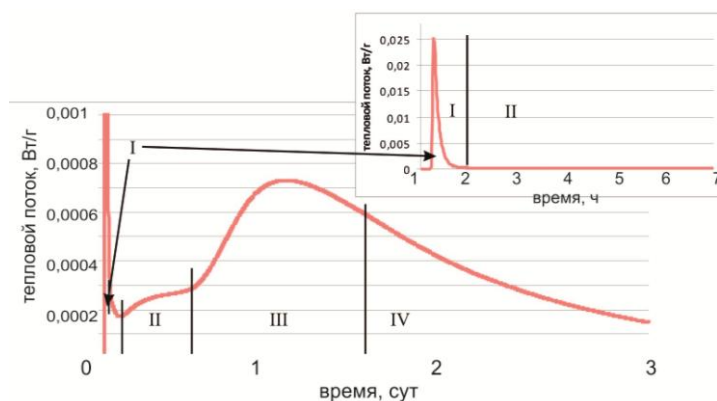


Рис. 9 Кривая тепловыделения при твердении сульфомagneзиальных композиций  
I, II, III, IV – периоды твердения

Для сульфомagneзиальной композиции характерный график тепловыделения с разбивкой на периоды приведен на рис. 9. I период, аналогично твердению хлормagneзиальных композиций, обусловлен процессами смачивания и адсорбции, его высота по сравнению с хлормagneзиальными

композициями в 2,5 раза ниже. Сходным для обоих видов затворителя является практически полное отсутствие так называемого индукционного периода, который обеспечивает сохраняемость подвижности смеси во времени. С этим эффектом связана технологическая необходимость использования немодифицированных мagneзиальных смесей непосредственно после их затворения без возможности длительного хранения и транспортировки. Во II периоде происходит гидратация оксида магния до гидроксида, а в III формируется основной структурообразующий минерал сульфомagneзиального камня – оксигидросульфат магния. IV период характеризуется монотонным затуханием тепловыделения. II и III периоды могут накладываться друг на друга, что говорит об одновременном протека-

нии реакций образования гидроксида и оксигидросульфата магния. Выявлено, что при повышении плотности сульфатного затворителя самая непрочная составляющая магнезиального камня – гидроксид магния формируется хоть и в меньшем количестве, но в менее закристаллизованной форме (одновременное уменьшение высоты и уширение пиков на рентгенограммах), т.е. с бóльшей удельной поверхностью частиц, что препятствует значительному повышению прочности сульфомагнезиального камня.

Таким образом, исследованиями процессов гидратации показано, что изменение плотности затворителей, активности порошка вяжущего и содержания в нем активного оксида магния в существенной степени определяет термокинетику, скорость твердения и фазовый состав магнезиальных композиций. Поэтому сложившийся подход к затворению магнезиальных вяжущих из пород различного генезиса требует уточнения, т.к. процессы их твердения при одинаковом затворении отличаются кардинально. В работе получена математическая модель для назначения состава хлормagneзиальных композиций, которая учитывает требования к прочности магнезиального камня, его гигроскопичности, трещиностойкости, а также содержание активного оксида магния в порошке вяжущего, при этом удобоукладываемость смесей при необходимости регулируют химическими добавками. Серией экспериментов выявлено, что из всего многообразия современных добавок-пластификаторов для магнезиальных композиций подходят добавки на нафталин- и меламинсульфоформальдегидной основе. При этом осаждение добавки происходит на частицах магнезиальной композиции, содержащих хлориды, т.к. действие добавок на композиции с меньшим содержанием хлорида магния выражено значительнее. Также установлено, что управление скоростью твердения хлормagneзиальных композиций эффективнее всего производить с помощью добавок, изменяющих pH среды до начала схватывания. При этом добавки, способствующие повышению кислотности среды (такие как хлорид железа и аммония), увеличивают скорость гидратации частиц вяжущего. При повышении щелочности среды происходит замедление процесса гидратации и увеличение сроков схватывания хлормagneзиальных композиций.

**Седьмая глава** содержит результаты разработки составов магниезиальных строительных материалов на основе вяжущих, полученных по энергоэффективной технологии.

Предварительно проведен анализ совместимости магниезиальных композиций с заполнителями различного генезиса. Исследования микроструктуры (рис. 10) показали, что скол материала с карбонатными заполнителями и наполнителями (молотым магнезитом, доломитом и микрокальцитом) имеет наиболее однородную структуру, наполнитель срастается всей площадью поверхности с магниезиальным камнем, зона контакта между заполнителем и камнем вяжущего почти незаметна (рис.10а).

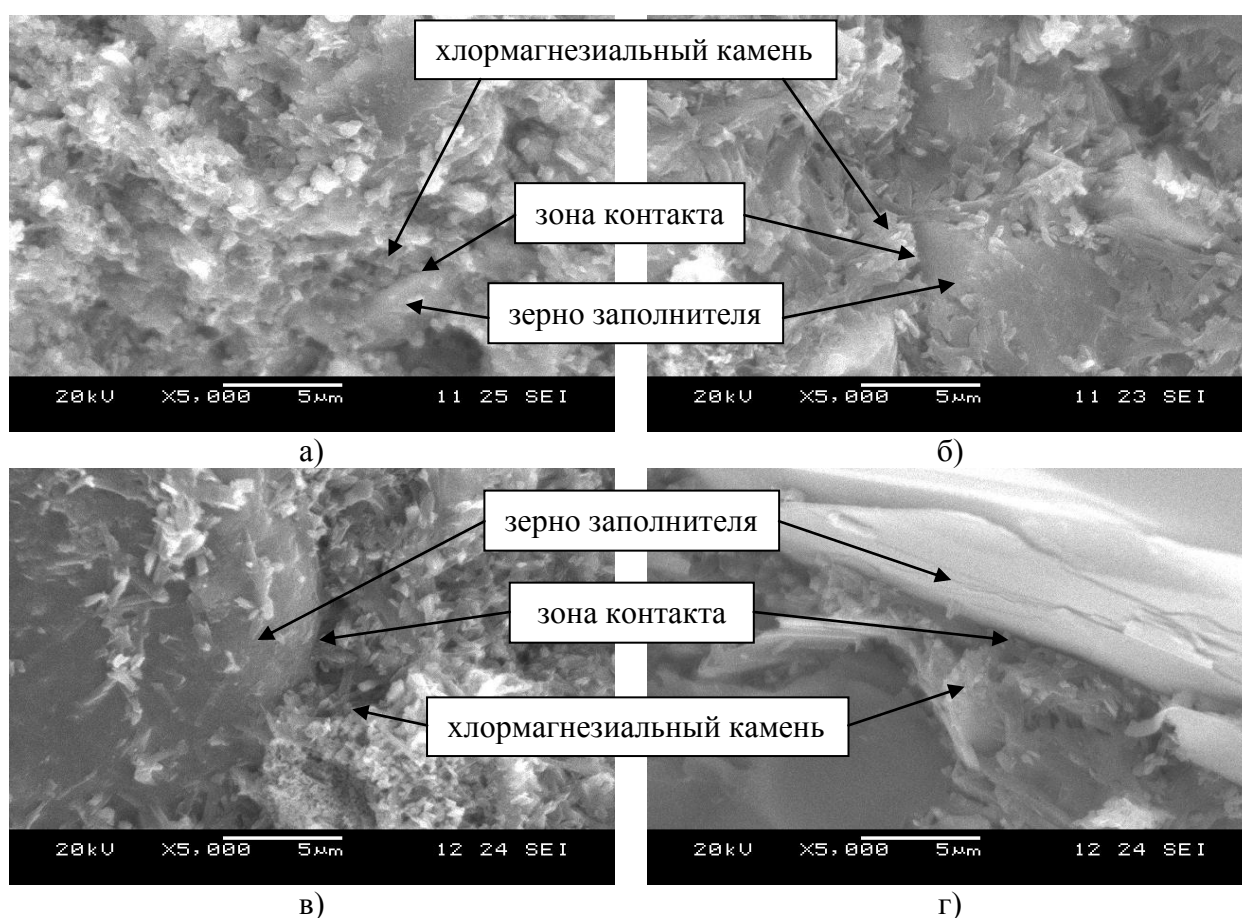


Рис.10 Микрофотографии хлормagneзиальных композиций с различными заполнителями

а) с карбонатными заполнителями; б) с песками с содержанием аморфного кремнезема менее 50 ммоль/л ( $15 \cdot 10^{-3} \%$ ); в) с песками с содержанием аморфного кремнезема более 50 ммоль/л; г) с тальком

При этом скол происходит как по магниезиальному камню, так и по заполнителю, что говорит о близких по значению прочностях магниезиального камня, карбонатного заполнителя и зоны их контакта. Наименее прочную и однородную структуру имеют композиции с тальком, на микрофотографиях

(рис. 10г) четко видна граница между этим наполнителем и магнезиальным камнем, связанная со слабым сцеплением талька с продуктами гидратации магнезиальных вяжущих. На сколе образцов с кварцевыми заполнителями (рис. 10б,в) зона контакта между зерном заполнителя и магнезиальным камнем хорошо видна, при этом магнезиальный камень имеет более высокую адгезию к пескам с низким содержанием аморфного кремнезема: зона контакта плотная, магнезиальный камень, как в массе, так и в зоне контакта имеет однородную структуру (рис. 10б). Локальным микроанализом установлено, что в контактной зоне между песками с повышенным содержанием аморфного кремнезема и магнезиальным камнем происходит перерождение пентагидрооксихлорида магния в минерал с меньшим содержанием хлорида магния относительно оксида магния ( $9\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ). В связи с этим прочность сцепления камня вяжущего с заполнителем уменьшается, что ослабляет структуру композиции в целом. Поэтому для магнезиальных композиций необходимо ограничивать использование песков с содержанием аморфного кремнезема более 50 ммоль/л ( $15 \cdot 10^{-3} \%$ ), а карбонатные заполнители можно использовать без ограничений. Представленный комплексный подход к получению вяжущих, их затворению и модифицированию, а также анализ совместимости магнезиального камня с различными заполнителями позволил разработать составы наиболее востребованных магнезиальных строительных материалов: стекло-магнезиальных листов, сухих строительных смесей различного назначения и легкого бетона для звукоизоляционных перегородок. При множестве достоинств стекло-магнезиальных листов их производство и применение в России довольно ограничено из-за отсутствия комплектных систем монтажа, а также единых нормативных документов, которые бы устанавливали требования к стекло-магнезиальным листам, в т.ч. деформациям при длительном и многократном увлажнении; выделению вредных и опасных веществ в условиях пожара. В работе эти вопросы решены путем разработки комплексной системы отделки помещений, включающей стекло-магнезиальный лист и магнезиальную шпатлевку. В составе стекло-магнезиального листа для повышения пожаробезопасности опилки заменены на перлит, который играет роль легкого огнестойкого наполни-

теля, не подверженного набуханию, что устраняет коробление листов. В качестве затворителя принят бишофит, количество которого установлено в соответствии с математической моделью назначения составов хлормagneзиальных композиций, а для снижения гигроскопичности использовали оксид трехвалентного железа в виде шлака от производства никеля.

Табл. 4                      Возможности модифи-

Свойства СМЛ

| Свойства                                         |      |
|--------------------------------------------------|------|
| плотность, кг/м <sup>3</sup>                     | 1250 |
| предел прочности при изгибе, МПа                 | 8,9  |
| гигроскопичность, %                              | 5,9  |
| коэффициент размягчения                          | 0,8  |
| сохраняемость подвижности смеси, мин.            | 60   |
| изменение линейных размеров при увлажнении, мм/м | 0,3  |

цирования магнезиальных композиций позволили увеличить сохраняемость подвижности смеси для производства на линии с периодическим формованием путем замедле-

ния сроков схватывания добавкой хлорида марганца и обеспечить высокую скорость набора прочности добавкой хлорида железа. Свойства стекломагнезиальных листов базового состава на основе энергоэффективного вяжущего из серпентинизированного брусита представлены в табл. 4. Для реализации идеи комплексной системы отделки помещений разработана удобная в работе шпатлевка для заделки стыков и швов, обладающая высокой адгезией к стекломагнезиальным листам на основе хлормagneзиальной композиции (на энергоэффективном вяжущем из серпентинизированного брусита) с микрокальцитом и модификатором вязкости – эфиром целлюлозы. Испытание долговечности системы комплексной отделки в течение 2 лет в воздушно-влажных условиях показало, что система имеет стабильные характеристики качества при работе в помещениях с сухим и нормально-влажностным температурными режимами. Разработку сухих строительных смесей проводили на энергоэффективном доломитовом вяжущем, подвижность смесей обеспечивали использованием добавки-пластификатора на нафталинсульформальдегидной основе. С учетом особенностей взаимодействия магнезиального камня с различными заполнителями были разработаны составы сухих строительных смесей на доломитовом заполнителе и кварцевом песке для устройства промышленных полов марки по подвижности П<sub>к</sub>4, классами по прочности на сжатие от В35 до В70, дефор-

мациями расширения не более 0,45 мм/м, истираемостью не более 0,7 г/см<sup>2</sup>, что соответствует условиям повышенной интенсивности движения. Разработаны также составы пазогребневых звукоизоляционных перегородок на легком магнезиальном бетоне с использованием перлита и гранулированного стекла, обеспечивающие быстрый монтаж перегородок и хорошую звукоизоляцию помещений: 44-50дБ по индексу изоляции воздушного шума. Строительные материалы разработанных составов обладают улучшенными физико-механическими характеристиками при пониженной себестоимости.

Также глава содержит результаты внедрения разработанных технологий и материалов в строительную практику в период с 2001 по 2014 гг, что доказало их экономическую эффективность и перспективность применения.

**В заключении** показано, что основным результатом диссертационной работы является система решений для управления процессами получения магнезиальных вяжущих веществ и материалов. Технологическим результатом этих решений является повышение качества магнезиальных вяжущих благодаря отсутствию в продуктах обжига свободного оксида кальция и достижение однородности состава и свойств. Экономически эти решения дают эффект снижения затрат на обжиг более чем на 25 % за счет уменьшения температуры обжига не менее чем на 100-150 °С (в зависимости от вида сырья) и/или сокращения времени термообработки. На стадии подбора состава магнезиальных композиций используется принцип математического расчета состава, что позволяет точнее достигать заданных характеристик магнезиальных композиций. Это решение используется в комплексе с обоснованным выбором заполнителей и наполнителей, совместимых с магнезиальными вяжущими, что обеспечивает совместную работу магнезиальной матрицы и наполнителя и улучшает характеристики готовых изделий. При необходимости на стадии подбора состава магнезиальных композиций используются добавки-модификаторы свойств, что позволяет облегчить технологический процесс получения материалов и обеспечить более высокие характеристики магнезиальных материалов и изделий. Теоретические результаты, такие как представления о протекании процессов при термообработке магнезиальных пород, закономерности влияния химического и механического спосо-

бов интенсификации на процесс термического разложения сырья и формирования фазового состава порошков магнезиальных вяжущих, процессы твердения магнезиальных 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 магнезиальных материалов, что дает возможность значительно снизить затраты времени при внедрении составов и технологий магнезиальных материалов в производство. Разработанные технологические решения позволяют увеличить эффективность работы большинства действующих предприятий-производителей магнезиальных 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 магнезиальных горных пород. В заключении также показаны перспективы развития работы.

#### **Основные выводы.**

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. Повышение энергоэффективности производства и качества порошков магнезиальных вяжущих из магнезиальных пород различного генезиса и состава обеспечивается интенсификацией процессов разложения магнезиальных пород при термообработке за счет измельчения исходной породы до удельной поверхности не менее  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$  (механическое воздействие) и введения добавок модификаторов (химическое воздействие).

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 об-

жиг (хлоридов, фторидов щелочных или щелочеземельных металлов) в количестве до 2 % от массы обжигаемой магнезиальной породы.

4. Эффективность действия 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, которая может изменяться от 0 до 3,5. При этом эффективными являются добавки с разностью электроотрицательностей катиона и аниона от 1,5 до 3,5.

5. Наиболее эффективные добавки-интенсификаторы, 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 в виде комплексных солей и интенсифицируют реакцию их разложения за счет понижения энергии активации.

7. Энергоэффективная технология качественных магнезиальных вяжущих заключается в предварительной подготовке сырья (помоле, смешивании с раскислителем 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 щелочеземельных 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 сульфомагнезиальных 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  $H_2O/MgO$  от 1,3 до 1,7).

12. Наиболее эффективными пластификаторами магнезиальных 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.

#### **Публикации.**

#### **Монографии.**

1. Магнезиальные вяжущие из природного сырья. Монография / Л.Я. Крамар, **Т.Н. Черных**, А.А. Орлов и др. – М.: «Перо». – 2012. – 147 с.

#### **Статьи в рецензируемых изданиях и журналах.**

2. **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

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

4. Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормагнезиального камня путем введения трехвалентного железа / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, **Т.Н. Черных** и др. // Строительные материалы. – 2009. – №5(653). – С. 58-61.

5. **Черных, Т.Н.** Сульфатно-магнезиальная композиция и сухие штукатурные смеси на ее основе / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2009. – Выпуск 9. – №35(168). – С. 39-42.

6. Низкообжиговое магнезиальное вяжущее из бруситовых пород / **Т.Н. Черных**, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2010. – Выпуск 11. – №33(209). – С. 25-28.

7. **Черных, Т.Н.** Энергосбережение при получении магнезиального вяжущего строительного назначения / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар и др. // Строительные материалы – 2011. – №8(680). – С.58-61.

8. Особенности влияния добавки золя гидроксида железа на структуру и свойства магнезиального камня / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, **Т.Н. Черных** и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2011. – Выпуск 13. – №35(252). – С. 25-32.

9. Комплектная система для внутренней отделки магнезиальными материалами / **Т.Н. Черных**, А.А. Орлов, Б.Я. Трофимов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2011. – Выпуск 13. – №35(252). – С. 33-37.

10. Особенности получения магнезиального вяжущего из некоторых побочных продуктов промышленности / **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар, А.Е. Юрин и др. // Цемент и его применение. – 2012. – №5. – С. 112-117.

11. Снижение температуры получения магнезиального вяжущего из бруситов / **Т.Н. Черных**, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар и др. // Инженерно-строительный журнал, 2013. – №3. – С. 29-35.

12. Высокопрочное доломитовое вяжущее / А.В. Носов, **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2013. – Том 13. – №1. – С. 30-37.

13. 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.

14. Носов, А.В. Эффективность различных добавок-интенсификаторов при обжиге доломитов / А.В. Носов, **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2014. – №6. – С.71-76.

15. **Черных, Т.Н.** Влияние морфологии минералов доломитового вяжущего на прочность / Т.Н. Черных, А.В. Носов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2014. – Том 14. – №3. – С. 35-39.

16. Носов, А.В. Особенности взаимодействия продуктов гидратации доломитового вяжущего с заполнителями различного генезиса / А.В. Носов,

**Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар // Техника и технология силикатов. – 2014. – Т. 21. – № 2. – С. 2-7.

#### **Статьи, входящие в базу Scopus**

17. **Chernykh, T.** Dolomite magnesium oxychloride cement properties control method during its production / T. Chernykh, A. Nosov, L. Kramar // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Volume 71. – Issue 1. – Article number 012045

18. **Chernykh, T.** Energy-saving magnesium oxychloride cement intensifier / T. Chernykh // SGEM International Multidisciplinary Scientific Conference on Social Sciences and Arts. – 2015. – P. 359-363.

19. **Chernykh, T.** Hydration features of magnesium sulfate compositions / T. Chernykh, A. Orlov, L. Kramar // SGEM International Multidisciplinary Scientific Conference on Social Sciences and Arts. – 2015. – P. 463-468.

#### **Патенты.**

20. Пат. 2286965 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C04 B9/00. Способ получения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, **Т.Н. Черных**, Б.Я. Трофимов, А.Е. Захезин, В.М.Горбаненко. – № 2005115605/03; заявл. 23.05.2005; опубл. 10.11.2006.

21. Пат. 2380334 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C04 B9/00. Композиция на основе хлормагнезиального вяжущего / **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар, В.В. Зимич и др. – № 2008146805/03; заявл. 26.11.2008; опубл. 27.01.2010.

22. Пат. 2469970 Российская Федерация, МПК C 04 B 9 20. Способ получения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, А.А. Орлов, **Т.Н. Черных** и др. – № 2010140168/03; заявл.30.09.2010; опубл. 20.12.2012.

23. Пат. 2506235 Российская Федерация, МПК C 04 B9/20 Способ получения доломитового вяжущего /**Т.Н. Черных**, А.В. Носов, Е.А. Гамалий и др. – № 2012134868/03; заявл. 14.08.2012; опубл. 10.02.2014.

#### **Публикации в других изданиях.**

24. Крамар, Л.Я. Магнезиальные вяжущие строительного назначения. Глава в справочнике: Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси / Л.Я.

Крамар, **Т.Н. Черных**, Б.Я. Трофимов. – Спб.: НПО "Профессионал", 2009. – С.507-604.

25. **Черных, Т.Н.** Исследование бруситов Кульдурского месторождения для производства магнезиального вяжущего / Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я Трофимов // Сборник трудов Международной научной конференции. – Новосибирск, 2005.– С. 149-154.

26. **Черных, Т.Н.** Особенности обжига Кульдурского брусита с целью получения магнезиального вяжущего / Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я Трофимов // Сборник трудов Международной научной конференции. – Новосибирск, 2005. – С. 155-160.

27. Нормирование свойств магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, **Т.Н. Черных**, Б.Я. Трофимов и др. // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI век, 2006. – №4. – С. 40.

28. Исследование влияния сульфатного затворителя на фазовый состав и свойства магнезиального камня / **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов и др. // Сборник трудов Международной конференции «Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве». – Новосибирск, 2007. – С. 29-32.

29. **Черных, Т.Н.** Перспективы использования отходов добычи хризотил-асбеста / Т.Н. Черных, А.А. Орлов // Материалы юбилейной Международной научно-практической конференции «Строительство-2009». – Ростов н/Д: Рост.гос.строит.ун-т, 2009. – 223 с.

30. Пути повышения стойкости магнезиальных материалов к растрескиванию / **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов и др. // Сборник научных трудов Международной конференции «Использование отходов и местного сырья для производства строительных материалов и конструкций». – Новосибирск, 2008. – С. 15-17.

31. **Черных, Т.Н.** Исследование возможности применения серпентинов Киембаевского месторождения в качестве сырья для строительной керамики / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, М.С. Финаева // «Наука ЮУрГУ»: Материалы 61-й научной конференции. – Челябинск: ЮУрГУ, 2009. – С. 130-134.

32. Крамар, Л.Я. Обжиг бруситовой породы для получения магнезиального вяжущего строительного назначения / Л.Я. Крамар, **Т.Н. Черных** // Популярное бетоноведение. Научно-практический журнал о бетонных технологиях и строительстве. – Выпуск 5-31-2009. – 2009. – С. 47-50.

33. **Черных, Т.Н.** Влияние добавок-минерализаторов на свойства магнезиального вяжущего / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Сборник докладов Международной научной конференции «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2010. – Ч.7. – С.160-163.

34. Утилизация магнезиально-силикатных отходов горнодобывающей промышленности в производстве строительных материалов / **Т.Н. Черных**, В.В. Прокофьева, Л.Я. Крамар и др. // Доклады 68 научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета. – СПб: СПбГАСУ, 2011. – С. 162-168.

35. Определение эффективности действия добавок-минерализаторов и пептизаторов на снижение температуры обжига бруситовой породы / **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар, А.А. Орлов и др. // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения: энерго- и ресурсосбережение в строительстве». – Челябинск, 2011. – С. 94-97.

36. **Черных, Т.Н.** Пути повышения эффективности производства магнезиальных вяжущих / Т.Н. Черных, А.А. Орлов // «Наука ЮУрГУ»: Материалы 63-й научной конференции. – Челябинск: ЮУрГУ, 2011. – С. 191-194.

37. **Черных, Т.Н.** Перспективы использования серпентинов в строительстве / Т.Н. Черных // «Наука ЮУрГУ»: Материалы 63-й научной конференции. – Челябинск: ЮУрГУ, 2011. – С. 195-198.

38. Повышение эксплуатационных характеристик магнезиальных материалов добавками / Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., **Черных Т.Н.** и др. // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии. Материалы академических чтений РААСН – международной научно-технической конференции. – Казань, 2010. – Т. 1. – С. 119-122.

39. Низкообжиговое магнезиальное вяжущее из брусита / А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, **Т.Н. Черных** и др. // Сборник докладов «Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей». – Москва: «Алит-Информ». – 2010. – С. 72-74.

40. **Черных, Т.Н.** Влияние степени закристаллизованности периклаза на свойства магнезиального вяжущего / Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. – №. 9. – С. 247-250.

41. **Черных, Т.Н.** Исследование солесодержащего отхода промышленности для применения в магнезиальных строительных материалах / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, В.П. Максимова // Сборник статей Международной практической конференции «Исследования и инновации в строительстве». – Пенза, 2012. – С. 87-89.

42. **Chernykh, T.N.** Peculiarities of obtaining magnesium oxychloride cement (MOC) from serpentine-containing rocks / T.N. Chernykh, L.Y. Kramar // Nauka i Studia. – 2012. – №20(65). – P. 16-26.

43. **Черных, Т.Н.** Возможности снижения температуры разложения  $MgCO_3$  в доломите / Т.Н. Черных, А.В. Носов, Л.Я. Крамар // Сборник статей Международной научно-технической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения». – Челябинск: «Пирс», 2013. – С. 79-81.

44. Перспективы получения доломитового вяжущего / А.В. Носов, **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар и др. // Наука ЮУрГУ: материалы 65-й научной конференции. Секции технических наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – Т.1. – С.110-113.

45. **Черных, Т.Н.** Особенности твердения доломитового вяжущего / Т.Н. Черных, А.В. Носов, К.Р. Фатеева // Наука ЮУрГУ: материалы 65-й научной конференции. Секции технических наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – Т.1. – С.130-133.

46. **Черных, Т.Н.** Отходы добычи и обогащения Саткинских магнезитовых руд и возможности их применения в строительстве / Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий: сборник научных статей межрегиональной на-

учно-практической юбилейной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 141-143.

47. **Черных, Т.Н.** Закладочные смеси на основе техногенного сырья / Т.Н. Черных, А.В. Катасонова // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий: сборник научных статей межрегиональной научно-практической юбилейной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 144-147.

48. Носов, А.В. Использование некондиционных доломитов и магнезитов в производстве вяжущих / А.В. Носов, **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий: сборник научных статей межрегиональной научно-практической юбилейной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 183-185.

49. **Черных, Т.Н.** Эффективность добавок-интенсификаторов при производстве магнезиальных вяжущих / Т.Н. Черных, А.В. Носов, А.А. Орлов // Наука ЮУрГУ: материалы 66-й научной конференции. Секции технических наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – С. 1081-1085.

50. Носов, А.В. Добавки-интенсификаторы обжига доломита / А.В. Носов, **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар // Наука ЮУрГУ: материалы 66-й научной конференции. Секции технических наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – С. 998-1002.

51. Носов, А.В. Комплексное использование доломитов при производстве твердеющих закладочных смесей / А.В. Носов, **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар // В сборнике: Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры Материалы Всероссийской научно-методической конференции. – Оренбург: ОГУ. – 2014. – С. 740-744.

52. **Черных, Т.Н.** Направления использования серпентиновых пород в производстве строительных материалов / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // В сборнике: Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры Материалы Всероссийской научно-методической конференции. – Оренбург: ОГУ. – 2014. – С. 846-849.

53. **Черных, Т.Н.** Эффективность добавок-интенсификаторов при производстве магнезиальных вяжущих / Т.Н. Черных, А.В. Носов, А.А. Орлов // В сборнике: Наука ЮУрГУ Материалы 66-й научной конференции. – 2014. – С. 1081-1086.

54. Носов, А.В. Добавки-интенсификаторы обжига доломита / А.В. Носов, **Т.Н. Черных**, Л.Я. Крамар // В сборнике: Наука ЮУрГУ. Материалы 66-й научной конференции. – 2014. – С. 998-1002.

55. **Черных, Т.Н.** Способ регулирования свойств доломитового вяжущего при его производстве / Т.Н. Черных, А.В. Носов, Л.Я. Крамар // Перспективные материалы в строительстве и технике (ПМСТ-2014). Материалы Международной научной конференции молодых ученых. – Томск. – 2014. – С. 220-226.

56. **Черных, Т.Н.** Исследование влияния добавок-интенсификаторов на температуры обжига магнезиальных горных пород / Т.Н. Черных, Г.Ф. Аверина // Сборник докладов I Международной научно-практической конференции «Строительство и экология: теория, практика и инновации». – Челябинск. – 2015. – С. 187-190.

57. **Черных, Т.Н.** Исследование интенсификации разложения природных горных пород при получении магнезиальных вяжущих веществ / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, Г.Ф. Аверина // Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Перспективные материалы в технике и строительстве: ПМТС 2015. – Томск: ТГАСУ. – 2015. – С. 348-351.

58. **Черных, Т.Н.** Влияние размера и формы кристаллов периклаза и кальцита на прочность доломитового вяжущего / Т.Н. Черных, А.В. Носов, Л.Я. Крамар, А.А. Орлов // Материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием). Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. – Оренбург. – 2015. – С. 535-540.

Подписано в печать 19 мая 2016 г. Формат 60 90 1/16.  
Тираж 100 экз. Заказ 005448.  
Отп. в принт-центре «Ньютон»  
634050, г.Томск, ул. Пушкина, 32 Тел.: (382-2)32-05-87