

На правах рукописи

**Зырянова Валентина Николаевна**

**ВОДОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ  
ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И  
ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

**Специальность 05.17.11 –Технология силикатных и  
тугоплавких неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук**

**Томск 2010**

Работа выполнена на кафедре химии Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин) и на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Национального исследовательского Томского политехнического университета

Научный консультант:

Доктор технических наук, профессор,  
Заслуженный деятель науки и техники РФ

Бердов Г.И

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор  
Доктор технических наук, профессор  
Доктор технических наук

Семериков И.С.  
Саркисов Ю.С.  
Себелев И.М.

Ведущая организация: РХТУ им. Д.И.Менделеева

Защита состоится 21 сентября 2010 г. В 14.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.08 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_

Ученый секретарь  
совета по защите докторских  
и кандидатских диссертаций,  
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Наряду с портландцементом, затраты на производство которого остаются высокими, в строительстве необходимо использовать другие виды вяжущих веществ. Таковыми могут быть магнезиальные и композиционные магнезиальные вяжущие вещества, полученные из местного сырья и магнийсодержащих техногенных отходов.

Магнезиальные вяжущие вещества являются активным компонентом строительных композиционных материалов: магнезиальных растворов, штукатурных смесей, ксилолитовых масс, искусственного мрамора, пеномагнезита, декоративных облицовочных плит.

Магнезиальные вяжущие, приготовленные на основе магнезиальнокарбонатного сырья, ограничены в применении в виду малого количества месторождений магнезита, высоких затрат на перевозку на дальние расстояния.

С другой стороны, техногенные и природные некондиционные магнийсодержащие отходы в больших количествах накапливаются на горно-обогатительных комбинатах, предприятиях огнеупорного, металлургического производства, получения солей магния. Вследствие этого высокомагнезиальное и магнезиальносиликатное сырье исчисляется сотнями тысяч тонн, и количество его продолжает увеличиваться, что ведет к загрязнению окружающей среды и осложнению экологической обстановки в целом.

Особую актуальность приобретает вопрос разработки водостойких композиционных магнезиальных вяжущих материалов с вовлечением в производство как местных техногенных, так и природных силикатов магния. В результате целенаправленного управления процессами гидратации и оксохлоридообразования, формирования водостойких кристаллизационных структур твердения в системе  $MgO-MgCl_2$ -силикат магния, возможно получение композиционных магнезиальных вяжущих материалов с одновременным повышением прочности, водостойкости и других эксплуатационных характеристик. Разработка составов и технологии водостойких композиционных магнезиальных вяжущих на основе силикатов магния способствует решению проблемы получения качественных вяжущих и расширению номенклатуры строительных материалов, и вместе с этим улучшению экологической обстановки в регионах Российской Федерации.

Работа была выполнена в рамках государственных научных и научно-технических программ: 1990-1996г.г. - в соответствии с планами работ Сибирского Отделения РАН по проблеме «Химия

твердого тела», подпрограмма «Новые материалы и технологии»; 1996-2004 г.г. – в соответствии с планами НИР НГАСУ (Сибстрин) – Разработка научных основ получения вяжущих строительных материалов на основе магнийсодержащих промышленных отходов; 2004-2009 г.г. - Разработка новых строительных материалов и ресурсосберегающих технологий их производства.

**Цель работы** – установление физико-химических закономерностей, критериев оценки гидратационной активности, методов управления процессами фазообразования и формирования структур твердых и свойств композиционных магнезиальных вяжущих материалов с использованием природных силикатов магния и кальция, техногенных сырьевых компонентов; разработка технологических принципов их рационального использования для изготовления композиционных магнезиальных вяжущих и строительных материалов на их основе.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие **задачи**:

- анализ состава и структуры различного техногенного и природного магнийсодержащего сырья, проведение его классификации и определение области применения при получении композиционных вяжущих веществ;

- определение методов активации и условий термообработки, позволяющих получить вяжущие вещества из таких отходов производства, как отсева при обогащении брусита, пыли при обжиге брусита, высокомагнезиальные шламы от переработки хлоридных рассолов; исследование состава продуктов гидратации получаемых вяжущих веществ и влияния примесей (хлоридов натрия, кальция, карбоната кальция) на свойства образующегося искусственного камня;

- определение гидратационной активности и методов ее повышения у среднемагнезиальных отходов с содержанием 15-45 мас.% MgO, образующихся при добыче, обогащении и переработке диопсидов, серпентинитов, дунитов;

- исследование изменения структуры и свойств диопсида, дунита, серпентинита при их механической активации в энергонапряженных аппаратах;

- исследование свойств композиционных магнезиальных вяжущих веществ, содержащих в качестве наполнителей волластонит, диопсид, известняк, микрокремнезем;

- исследование влияния добавок солей на структуру и свойства композиционных вяжущих веществ;

-исследование свойств композиционных магнезиальных вяжущих веществ, содержащих в качестве наполнителей техногенные силикаты магния;

-разработка технологических схем получения композиционных магнезиальных вяжущих веществ на основе природных и техногенных силикатов магния.

**Научная новизна** работы заключается в том, что в ней установлены закономерности и методы управления процессами фазообразования и формирования структуры и свойств композиционных магнезиальных вяжущих материалов с использованием природных силикатов магния и кальция, техногенных сырьевых компонентов; разработаны технологические принципы их рационального использования для изготовления композиционных вяжущих веществ и строительных материалов на их основе, при этом установлено следующее:

1. Гидратационная активность магнезиального сырья определяется содержанием  $MgO$ , степенью кристалличности (дефектностью) структуры; дисперсностью; морфологией образующегося оксида магния, что является следствием кристаллохимической природы исходного сырья и способа его переработки, что положено в основу предложенной классификации сырья: высокомагнезиальное с содержанием  $MgO$  не менее 65% (I класс); магнезиальное с содержанием  $MgO$  45-65% (II класс); среднемагнезиальное с содержанием  $MgO$  15-45% (III класс); низкомагнезиальное с содержанием  $MgO$  не более 15% (IV класс). При использовании техногенного высокомагнезиального сырья, такого как высокодисперсные бруситовые и периклазовые порошки и пыли, магнезиальные шламы от переработки хлоридных рассолов после удаления хлоридов натрия и кальция, необходима их активация механическим измельчением, а в случае бруситовых отходов и магнезиальных шламов также предварительная термическая обработка при температуре 450 - 500<sup>0</sup>C. Продукты гидратации в системе  $MgO - MgCl_2 - H_2O$  представлены в основном гидроксохлоридами магния.

2. Механическая активация среднемагнезиального сырья с содержанием 15-45%  $MgO$  (III класс) (диопсид, дунит, серпентинит) приводит к аморфизации кристаллических фаз и деструкции их кристаллических решеток, что способствует повышению их активности в процессе гидратационного твердения. Механическая активация серпентина вызывает структурные нарушения в октаэдрическом слое решетки с ослаблением и разрывом связи  $Mg - OH$ , нарушением связи  $Mg - O - Si$ . Механическая активация

диопсида способствует разупорядочиванию кристаллической структуры с разрывом связей  $\text{Ca-O-Si}$ ,  $\text{Mg-O-Si}$ . Механическая активация дунита приводит к аморфизации оливина и форстерита и механической деструкции серпентина и брусита.

3. Формирование водостойких (прочных) структур в композиционном магниальном вяжущем определяется: активностью оксида магния; формированием преимущественно тригидроксохлорида магния; природой модифицирующих ионов в жидкости затворения; природой и активностью микронаполнителя.

4. Критериями качества, определяющими активность микронаполнителя, являются: высокая химическая стойкость в воде, в агрессивных средах; высокая механическая прочность. Эффективность действия веществ, составляющих микронаполнитель, определяется близостью его удельной энтальпии образования, энергии кристаллической решетки, энтропии к аналогичным характеристикам оксида магния. К числу эффективных микронаполнителей композиционных магниальных вяжущих веществ относятся диопсид, волластонит. Повышению механической прочности и водостойкости продуктов твердения композиционных магниальных вяжущих веществ способствует введение в жидкость затворения солей с многозарядными катионами, способными к обмену с ионом  $\text{Mg}^{2+}$ . Введение в раствор хлорида магния, используемый при затворении вяжущего, 10% солей с трехзарядными катионами ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) способствует ускорению набора прочности при твердении. Наиболее эффективно действие  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

5. Влияние микронаполнителей на свойства композиционного вяжущего обусловлено их кристаллохимической природой и дисперсностью. При среднеобъемном размере зерен наполнителя равном 30-40 мкм (волластонит, диопсид) оптимальная концентрация составляет 70-80 мас.%. При среднеобъемном размере зерен 10 мкм и менее (известняковая мука, микрокремнезем) оптимальная концентрация снижается до 40 мас.%.

6. Водостойкость продуктов твердения композиционных магниальных вяжущих веществ определяется содержанием микронаполнителя, активацией поверхности микронаполнителя использованием солей трехзарядных катионов, кристаллизацией гидроксохлоридов магния на поверхности микронаполнителя, уменьшением содержания остаточного  $\text{MgO}$  и метастабильного пентагидроксохлорида магния. Прочность продуктов твердения композиционных магниальных вяжущих веществ определяется контактной прочностью на границе микронаполнитель-магниальный камень. Высокой механической прочностью и водостойкостью

обладают композиционные вяжущие вещества, в которых соотношение силикатов магния и MgO составляет (по массе) 70:30 или 80:20. При этом тонкоизмельченные силикаты магния выполняют в системе с магнезиальным (оксохлоридным) твердением роль как микронаполнителя, способствующего повышению плотности и водостойкости образующегося камня, так и активного компонента, участвующего в образовании прочной кристаллизационной структуры. При взаимодействии активированных силикатов магния с метастабильными гидроксохлоридами образуются смешанные гетероцепные полимеры с прочной силоксановой связью.

### **Практическая значимость работы**

1. Предложены составы и технология композиционных магнезиальных вяжущих веществ с использованием промышленных отходов (авторские свидетельства СССР № 1756298, 1807026, патент России №2006110101/03). Они включают оксид магния, или магнезиальный шлам от переработки хлоридных рассолов, обожженный при 450-550<sup>0</sup>С, или бруситовую пыль. В качестве минеральных наполнителей используются измельченные отходы производства: диопсид, волластонит, дунит, серпентинит.

2. Установлено оптимальное соотношение минеральный наполнитель: MgO, равное: 70:30; 80:20 при удельной поверхности наполнителя 2,5-4,0 м<sup>2</sup>/г, композиционное вяжущее такого состава имеет высокую механическую прочность и водостойкость.

3. Рекомендован состав ксилолита на основе предложенного композиционного магнезиального вяжущего. При использовании в качестве микронаполнителя диопсида ксилолит имеет плотность 1300-1460 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии 26-35 МПа, коэффициент водостойкости 0,87-0,92.

4. Предложен состав пеномагнезита на основе разработанного магнезиального вяжущего плотностью 540-800 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 8-10 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,09-0,13 Вт/м·град.

5. Рекомендованы составы на основе магнезиального шлама, диопсида и стеклобоя для получения декоративных облицовочных плиток с повышенной водостойкостью ( $K_{ст.}$  до 0,9), плотностью 1620-1870 кг/м<sup>3</sup>, прочностью при сжатии 23-30 МПа.

### **Реализация результатов исследований**

Выполненные исследования по изучению свойств магнийсодержащих техногенных отходов и повышению их гидратационной активности показали принципиальную возможность получения магнезиальных и композиционных магнезиальных вяжущих материалов (патент РФ №2386597 от 29.10.2008).

Укрупненные лабораторные испытания, проведенные в ИХТТИМС СО РАН совместно с центральной лабораторией «Сибкадемстрой», укрупненные испытания при получении оксида магния и бишофита из рассолов Знаменского месторождения (Иркутская область) с последующим получением магниезиального вяжущего материала на промышленной площадке ЗАО «Экостар-Наутех» показали возможность промышленной реализации технологии магниезиальных вяжущих материалов строительного назначения, и использования их для укрепления бортов алмазных карьеров, а также для изготовления креплений при подземных выработках в местах с высокой агрессивностью дренажных рассолов.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на региональной конференции по использованию промышленных отходов в строительстве (г. Красноярск, 1989г); Всесоюзной конференции «Физико-химические основы переработки бедного природного сырья» (г. Сыктывкар, 1989г); региональной конференции «Химия и экология» (г. Иркутск, 1989г); Всесоюзном симпозиуме по механоэмиссии и механохимии (г. Чернигов, 1990г.); Международном симпозиуме по механохимии (г. Новосибирск, 1990г); научно-практических конференциях НГАСУ (Сибстрин) (г. Новосибирск, 1989, 1990, 1993, 1996-2009гг.); Всесоюзном совещании по химии цементов (г. Москва, 1991г); VIII семинаре «Дезинтеграторная технология» (г. Киев, 1991г); научной конференции ИХТТИМС СО РАН (г. Новосибирск, 1994г); XIII международном семинаре азиатско-тихоокеанской академии материалов «Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века» (г. Новосибирск, 2006г.); 64 Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика» (г. Самара, 2007г); международной выставке «Стройсиб» (г. Новосибирск, 2008, 2009, 2010г.); III(XI) Международном совещании по химии и технологии цементов (Москва, 2009г).

### **Публикации по работе**

Основные положения диссертации опубликованы в 41 работе, включая 11 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 авторских свидетельства, 2 патента РФ.

### **Структура и объем диссертационной работы**

Работа состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка литературы из 328 наименований, содержит 311 страниц машинописного текста и включает 60 рисунков, 60 таблиц и приложения.

*Автор выражает искреннюю признательность и благодарность доктору технических наук, профессору, Заслуженному деятелю науки Российской Федерации Верещагину Владимиру Ивановичу, а также коллективу кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ за обсуждение результатов, ценные предложения и постоянную помощь в выполнении работы.*

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе (Магнезиальные вяжущие вещества. Методы улучшения их свойств)** рассмотрены особенности магнезиальных вяжущих веществ, процессы их твердения, использование промышленных отходов при их получении, методы повышения водостойкости композиционных вяжущих материалов.

Процесс твердения магнезиальных вяжущих веществ исследовали многие зарубежные и отечественные ученые: А.А. Байков, Ю.М. Бутт, А.В. Волженский, О.П. Мчедлов-Петросян, С.Г. Ганелина, Б.И. Смирнов, И.П. Выродов, А.Я. Вайвад, В.В. Шелягин, П. Де-Вольф, Ч. Сорель, Т. Деменик, Т. Танака, В. Маткович и другие. Поиски новых способов улучшения свойств магнезиального вяжущего и материалов на его основе ведутся в настоящее время Т.В. Кузнецовой, В.И. Верещагиным, Е.И. Ведь, М.Я., Л.Я. Крамар, В.К. Козловой, В.В. Прокофьевой, Т.К. Акчуриным, В.А. Хуснутдиновым и другими.

Анализ литературных данных показывает, что магнезиальные вяжущие вещества (каустический магнезит, каустический доломит, каустический брусит) имеют ряд существенных преимуществ: достаточно быстрое схватывание, быстрый набор прочности до высоких значений. Вместе с тем они обладают низкой водостойкостью и большой усадкой при твердении, что ограничивает их применение. Имеется достаточно большое количество многотоннажных отходов производства с высоким содержанием MgO. Однако они пока мало используются при получении магнезиальных вяжущих веществ. Необходимо определение методов повышения гидратационной активности таких отходов.

Механическая активация приводит к изменению структуры твердых тел, ускорению диффузии, появлению активных центров на вновь образованных поверхностях, возникновению высоких локальных импульсов температуры и давления и т. д., что способствует повышению химической активности.

При выборе наполнителей композиционных материалов следует учитывать их действие как составной части таких дисперсных систем. Вместе с тем важное значение имеет и взаимодействие наполнителей с вяжущими веществами.

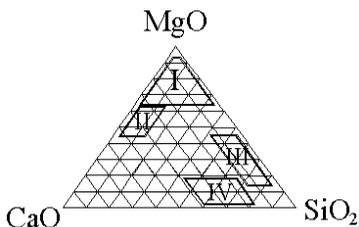
**Во второй главе (Характеристика исследуемых материалов. Методы исследования. Методология работы)** рассмотрены различные виды техногенного и природного, некондиционного магнезильного сырья.

Значительное количество такого сырья образуется при обогащении, дроблении, помоле и термической обработке магнийсодержащих пород, используемых в огнеупорном производстве, металлургии, при переработке солей магнезия, природных рассолов и минерализованных вод.

Для определения области рационального использования природное некондиционное и техногенное магнийсодержащее сырье проклассифицировано по химическому составу в зависимости от содержания оксида магнезия. На диаграмме  $MgO-CaO-SiO_2$  показаны четыре класса магнийсодержащего сырья (рисунок 1).

*Высокомагнезильным* является сырье (отход) с содержанием оксида магнезия не менее 65% (рисунок 1, I класс). К этому виду относятся некондиционное и техногенное сырье, основу которого составляет оксид магнезия или магнийсодержащий минерал, из которого  $MgO$  может быть получен. Это высокомагнезильные отходы в виде магнезитовых, бруситовых и периклазовых порошков, тонкодисперсных фракций, отсевов с содержанием более 5% примесей.

К этому классу высокомагнезильного сырья относятся и продукты переработки природных хлоридных рассолов и минерализованных вод.



**Рисунок 1 - Химический состав природного и техногенного магнийсодержащего сырья в системе  $MgO-CaO-SiO_2$ .**  
I – с содержанием  $MgO$  не менее 65%,  
II - с содержанием  $MgO$  45-65%,  
III – с содержанием  $MgO$  15-45%,  
IV - с содержанием  $MgO$  не более 15%

*Магнезильным* является сырье (отход) с содержанием оксида магнезия от 65 до 45% (рисунок 1, класс II). К этому виду относятся продукты обогащения и переработки доломитов.

*Среднемагнезиальным* является минеральное сырье (отходы), содержащее 45-15% MgO (рисунок 1, класс III). Этот вид сырья представляет собой продукты обогащения горных пород, содержащие силикаты магния и кальция.

*Низкомагнезиальными* являются отходы, содержание оксида магния в которых не превышает 15% (рисунок 1, класс IV). К этому виду относятся магнийсодержащие золошлаковые отходы твердых топлив, вторичные продукты переработки магнийсодержащих минеральных солей.

В работе исследованы различные виды природного и техногенного магнийсодержащего сырья, относящегося к I, III и IV классам.

Применялись общепринятые методы и методики проведения лабораторных испытаний силикатных материалов. Изучение физико-химических процессов образования оксохлоридных фаз в нормальных условиях, структурообразования магнезиального камня проведено с применением химического, рационального химического, рентгенофазового, комплексного термического методов анализа, электронной и поляризационной микроскопии, инфракрасного спектроскопического анализа, лазерной гранулометрии.

**В главе 3 (Исследование факторов, обуславливающих повышение гидратационной активности магнезиальных вяжущих, полученных из природного и техногенного сырья)** приведены результаты исследования магнезиальных вяжущих, полученных из отходов обогащения брусита, высокодисперсных порошков - пылей, магнезиального шлама от переработки природного рассола хлоридного кальциевого типа; из сырья с содержанием 15-45% MgO. Рассмотрены результаты исследования механохимической активации исходных материалов.

*Отходы обогащения брусита* (таблица 1) представляют собой отсев, получаемый при рудоподготовке, и тонкодисперсные фракции (ТДФ), удаляемые из брусита при мокром обогащении.

Таблица 1. Химический состав отходов брусита

Отход брусита	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δm <sup>**</sup>
Отсев	1,90	2,00	1,06	63,91	0,19	30,94
ТДФ*	5,10	0,61	3,14	61,36	0,31	29,48

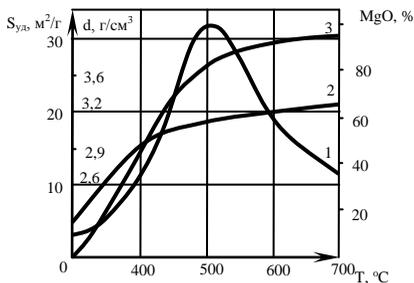
Примечание: \* ТДФ – тонкодисперсные фракции брусита; \*\* Δm – потери при прокаливании

Рентгенофазовый анализ отходов обогащения позволяет идентифицировать брусит с примесью доломита, кварца, серпентина, магнезита и гидромагнезита.

Отходы брусита в исходном состоянии (взяты из отвала) содержат гидратационно инертные соединения и не проявляют вяжущих свойств.

Для перевода их в химически активное состояние необходима термическая обработка. В связи с этим, исследовано влияние температуры обжига отходов на их состав и свойства.

При нагревании пробы отсева наблюдается изменение удельной поверхности и истинной плотности (рисунок 2).



*Рисунок 2 - Изменение удельной поверхности (1), истинной плотности (2) и содержания MgO (3) в зависимости от температуры обжига отсева брусита.*

В условиях мягкого обжига (450-500<sup>0</sup>C) отходов брусита возможно получение активного MgO. Незначительная кристалличность оксида магния (28-48 %), анизотропность кристаллов ( $N_g = 1,600-1,662$ ), низкая истинная плотность (3,00-3,10 г/см<sup>3</sup>) и высокая удельная поверхность продуктов обжига свидетельствуют о том, что структура MgO несовершенна и имеет дефекты. Это является причиной его высокой гидратационной активности.

Для исследования гидратационной активности обожженные отходы брусита подвергались помолу в шаровой мельнице в течение 15 минут. Для затворения здесь и далее использовали раствор хлорида магния с плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>. Соотношение MgO:MgCl<sub>2</sub> в тесте принималось равным (2,5-2,8):1; (3,2-3,4):1; 4,1:1, т.е. так, чтобы нормальная густота (НГ) теста из обожженных при разных температурах образцов была примерно одинаковой и равной 48-52%, что соответствует синтезу стабильных гидроксохлоридов магния. Из теста в этом и последующих экспериментах формовались образцы размером 2×2×2 см, которые твердели на воздухе в течение 1; 7; 28 суток. После этого образцы испытывались для определения предела прочности при сжатии и исследовались методами рентгенофазового и термического анализов.

Рентгенофазовый анализ гидратированных образцов отсева, обожженного при 450<sup>0</sup>C, свидетельствует об интенсивном взаимодействии оксида магния с затворителем, до образования

пентагидроксохлорида магния –  $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизация которого в течение 7-28 суток увеличивается.

Магнезиальные вяжущие вещества на основе отходов брусита, обожженных при  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ , имеют короткие сроки схватывания, высокую прочность при сжатии (54-60 МПа), характеризуются равномерностью изменения объема во времени (таблица 2).

Таблица 2. Физико-механические свойства магнезиальных вяжущих на основе продуктов обжига бруситовых отходов

Отход	$T_{\text{обж.}},$ $^\circ\text{C}$	НГ, %	$\text{MgO}:$ $\text{MgCl}_2$	Сроки схватывания, час-мин		$R_{\text{сж.}}$ , МПа,		
				начало	конец	1 сут.	7 сут.	28 сут.
Отсев брусита	400	51	2,5: 1	0-20	0-45	17	38	40
	450	56	2,8: 1	0-20	0-43	20	37	41
	450	48	3,2: 1			30	48	49
	500	51	2,8: 1	0-23	0-48	30	53	54
	500	48	3,4: 1			32	55	56
	500	42	4,1: 1			34	58	58
	600	51	2,8: 1	0-30	1-05	29	48	48
	600	48	3,2: 1			31	50	50
	700	51	2,8: 1	0-35	1-15	24	32	35
	700	48	3,2: 1			25	34	37
Тонко-дисперсные фракции брусита	400	56	2,8: 1	0-20	0-45	20	36	48
	450	57	2,8: 1	0-21	0-45	27	38	39
	450	48	3,2: 1			32	40	41
	500	56	2,8: 1	0-24	0-48	34	55	55
	500	51	2,8: 1			37	58	60
	500	42	4,1: 1			38	60	62
	600	51	2,8: 1	0-32	1-10	29	35	36
	700	51	2,8: 1	0-40	1-20	23	30	33
	700	48	3,2: 1			24	31	32

Бруситовые отходы и аналогичные им высокомагнезиальные отходы могут использоваться как ценное сырье для производства вяжущих материалов. Магнезиальные вяжущие вещества со стабильными свойствами на основе отходов брусита можно получить, используя кратковременный обжиг (2 часа при  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ ), помол обожженного продукта и введение активатора твердения (например,  $\text{MgCl}_2$ ) при затворении.

*Высокодисперсные порошки* - пыли при производстве периклазовых огнеупоров образуются двух видов: пыль-отход при

обжиге брусита во вращающихся печах (I) и пыль-отход при плавке его в электродуговых печах (II).

Химический анализ порошков пылей (таблица 3) показывает, что их основным компонентом является оксид магния.

Таблица 3. Химический состав пылей

Вид пыли	Содержание, мас. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Δm
Обжиг брусита (I)	6,49	1,66	0,74	4,09	78,42	8,60
Плавка брусита (II)	9,50	1,90	0,51	3,02	75,41	9,60

Результаты физико-механических испытаний показывают, что пыли в исходном состоянии проявляют вяжущие свойства и способны образовывать искусственный камень, но технические свойства его нестабильны. Процесс гидратации и твердения протекает неравномерно. Искусственный камень характеризуется неравномерностью изменения объема. На образцах суточного твердения появляются поверхностные трещины. Механическая прочность образцов со временем понижается.

Повышение гидратационной активности и стабилизация свойств бруситовых пылей достигается посредством помола.

При помоле в шаровой мельнице материал диспергируется, усредняется минеральный состав пылей. Сроки схватывания сокращаются. Образцы обладают равномерностью изменения объема. Механическая прочность образцов после 28-суточного твердения на воздухе увеличивается и составляет 44-46 МПа (пыль (I)), 35-37 МПа (пыль (II)).

Для повышения гидратационной активности и стабилизации свойств пылей, образующихся при плавке брусита, недостаточно помола в шаровой мельнице. Получение вяжущего материала марки 400 возможно посредством механической активации в планетарно-центробежной мельнице (ПЦМ) или в подобных энергонапряженных аппаратах.

Механическую активацию в этом и последующих экспериментах проводили в планетарно-центробежной мельнице (ПЦМ) типа ЭИ-2х150 в стальных барабанах со стальными шарами диаметром 5мм в воздушной среде (центробежное ускорение - 40g). Соотношение

между массаами навески и шаров 1:60, время активации 5; 10; 15 минут.

При механической активации бруситовых пылей в ПЦМ наряду с измельчением и усреднением минерального состава, осуществляется аморфизация периклаза (основной кристаллической фазы), форстерита, магнезиоферрита, что повышает гидратационную активность и способствует стабилизации технологических свойств. Гидратированные образцы обладают равномерностью изменения объема во времени. Механическая прочность образцов из активированной пыли после 28-суточного твердения составляет 54 МПа (пыль (I)), 44 МПа (пыль (II)).

Исследованы состав и свойства магнезиальных шламов от переработки природных рассолов хлоридного кальциевого типа, распространенных на территории Восточной Сибири.

*Магнезиальный шлам* от переработки рассола трубки «Удачная» (Якутия) представляет собой белый порошок, агрегированный в зерна неправильной формы размером 3-8 мм, которые легко поддаются измельчению. Химический состав шлама следующий, мас. %: MgO – 54,40; CaO – 8,11; Na<sub>2</sub>O – 1,21; CO<sub>2</sub> -8,17; Cl – 1,32; п.п.п. -36,20. Он представляет собой смесь, содержащую Mg(OH)<sub>2</sub> -78,88; CaCO<sub>3</sub> -14,47; NaCl -1,14; CaCl<sub>2</sub> -5,50. Вследствие высокого содержания Mg(OH)<sub>2</sub> шлам может быть использован для получения магнезиальных вяжущих веществ.

Шлам содержит гидравлически инертные компоненты, основным из которых является гидроксид магния. В исходном состоянии он не обладает вяжущими свойствами, однако они могут проявиться после термической обработки с выделением гидравлически активного оксида магния. Пробы шлама обжигались при 350-600<sup>0</sup>С с изотермической выдержкой 2 часа.

После обжига при низких температурах (350-450<sup>0</sup>С) шлам содержит 54,42 – 64,28% MgO, удельная поверхность его резко увеличивается. С повышением температуры обжига содержание MgO возрастает, но удельная поверхность уменьшается. Следует отметить высокую дисперсность и низкую кристалличность образующегося оксида магния, что свидетельствует об его несовершенной структуре. Шлам после обжига обладает вяжущими свойствами и способен образовывать искусственный камень (таблица 4).

У образцов шлама, обожженного при 350-400 <sup>0</sup>С, начало схватывания наступает быстро, через 10-14 минут.

В условиях умеренного обжига шлама (450-500<sup>0</sup>С) возможно получение гидратационно активного MgO. Низкая кристалличность

MgO (14-18%), пониженная истинная и насыпная плотность, дефектная структура MgO, являются причинами проявления его высокой гидратационной активности.

Таблица 4. Физико-механические свойства магнезиального вяжущего на основе шлама от переработки рассола трубки «Удачная» (Якутия)

T <sub>обж.</sub> , °C	НГ <sup>*</sup> , %	Сроки схватывания, час-мин		R <sub>сж</sub> , МПа, в возрасте		K <sub>ст</sub> , <sup>**</sup> отн. ед.
		начало	конец	7 сут	28 сут	
350	62			18	21	0,51
	60	0-10	0-25	19	23	
400	65			20	26	0,54
	60	0-15	0-28	25	32	
450	65			27	35	0,77
	60	0-20	0-35	30	38	
500	65			34	58	0,82
	60	0-22	0-38	39	61	
600	60			27	35	0,70
	65	0-25	0-40	30	38	

\* НГ – нормальная густота;

\*\* K<sub>ст</sub> – коэффициент водостойкости, определен как K<sub>ст</sub>=R<sub>сж</sub>(вода)/R<sub>сж</sub>(воздух).

Магнезиальное вяжущее на основе шлама, обожженного при 450-500 °С, имеет короткие сроки схватывания, максимальную прочность при сжатии 37-55 МПа и обладает равномерностью изменения объема. Исследованный магнезиальный шлам содержит примеси хлоридов кальция и натрия и карбонат кальция. С целью изучения влияния указанных примесей на формирование водостойких структур твердения магнезиального вяжущего материала из шлама, было проведено исследование системы MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-примеси.

Исследования показали, что для получения из шлама магнезиального вяжущего с повышенной водостойкостью целесообразно максимальное удаление примесей хлоридов натрия и кальция.

Магнезиальный шлам от переработки природных рассолов, после удаления хлоридов натрия и кальция, подвергнутый обжигу при 450-500 °С и соответствующему помолу, является магнезиальным вяжущим марки 600. Присутствие карбоната кальция до 9% обеспечивает получение качественного камня повышенной водостойкости.

Исследованы свойства отходов диопсидовых, серпентинитовых, дунитовых пород и композиционных магнезиальных вяжущих, содержащих такие отходы.

Значительные количества техногенного и природного некондиционного среднемагнезильного сырья представляют собой продукты переработки ультраосновных горных пород.

Диопсидовые, дунитовые и серпентинитовые отходы на 70-90% состоят из основных породообразующих минералов - диопсида, оливина, серпентина и поэтому являются практически мономинеральными. Отличительной особенностью является их высокая стойкость к действию кислот и щелочей.

На горно-обогатительном комбинате «Алдан-слюда» (Якутия, Восточная Сибирь) при добыче и обогащении флогопитовых руд осваивается вмещающая основная диопсидовая порода. Часть ее (33%) остается в забое, а основная масса пополняет отвалы.

Химический состав проб **диопсида**, отобранных из отвалов ГОКа «Алдан-слюда» представлен в таблице 5.

Таблица 5. Химический состав диопсида

№ проб	Содержание оксидов, %мас.						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Δm
1	51,93	3,94	3,26	25,96	14,71	0,05	0,15
2	50,62	4,94	3,46	23,92	15,90	0,42	0,74
3	49,69	3,94	4,53	24,26	15,26	0,50	0,34
4	47,69	6,74	3,89	23,87	14,89	0,19	0,53
5	47,00	9,00	4,36	25,64	13,00	0,28	0,72

По классификации магнийсодержащих отходов, указанной в главе 2, диопсидовые отходы по составу близки к магнезильному сырью и отнесены к III классу.

Диопсид подвергался помолу в шаровой мельнице и механической активации в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ). Помол диопсида в шаровой мельнице осуществлялся до дисперсности, отвечающей требованиям ГОСТ 10178-87 для вяжущих веществ.

Истинная плотность порошка диопсида равна 3280 кг/м<sup>3</sup>, насыпная плотность 1870 кг/м<sup>3</sup>.

При помолу до удельной поверхности 0,1 м<sup>2</sup>/г диопсид характеризуется слабыми вяжущими свойствами. Диопсидовое тесто схватывается и твердеет не ранее 5 часов. Предел прочности при сжатии не превышает 0,5 МПа.

При помолу диопсида до  $S_{уд}=2,6$  м<sup>2</sup>/г гидратационная активность повышается. Наблюдается уменьшение сроков схватывания диопсидового теста: начало – 2 час 40 мин., конец – 3 час 20 мин. Предел прочности при сжатии увеличивается до 2,5- 3,0 МПа.

На рентгенограмме активированного в ПЦМ течение 5 минут порошка наблюдается уширение и уменьшение интенсивности большинства линий, характерных для диопсида. Кристалличность диопсида, рассчитанная по максимальному рефлексу с  $d=0,299$  нм, после активации понижается до 28%.

Тонкий помол в шаровой мельнице и активация в ПЦМ способствуют повышению гидратационной активности диопсида, но использование его в качестве самостоятельного вяжущего нецелесообразно. Более эффективно его использование в виде компонента в составе композиционного магнезиального вяжущего.

**Серпентинитовые отходы**, образующиеся при добыче и обогащении хризотил-асбеста на ГОКа «Тыва-асбест», представлены серпентином с примесью брусита, кальцита, хризотила.

Химический состав проб серпентинита, отобранных из отвалов ГОКа «Тыва-асбест», представлен в таблице 6.

Таблица 6. Химический состав серпентинитовых отходов

№ проб	Содержание оксидов, мас.%						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Δm
1	39,20	2,90	7,40	36,30	0,80	-	13,20
2	38,20	1,96	6,72	38,00	1,20	-	13,92
3	38,20	1,96	6,70	38,20	0,80	-	13,94

В исходном состоянии серпентинитовые отходы не проявляют вяжущих свойств, по дисперсности не отвечают требованиям ГОСТ 10178-87.

После помола в шаровой мельнице до удельной поверхности не менее 3,0 м<sup>2</sup>/г серпентинитовые отходы обладают гидратационной активностью, способны схватываться и твердеть. Прочность затвердевшего материала достигает 3,0-5,0 МПа.

Механическая активация серпентинита в ПЦМ вызывает структурные нарушения в октаэдрическом слое кристаллической решетки серпентина, происходит ослабление и разрыв связи Mg-OH, нарушение связи Mg-O-Si, часть ионов OH<sup>-</sup> удаляется. Активированный серпентинит обладает повышенной гидратационной активностью и может использоваться в качестве активного компонента в составе композиционного магнезиального вяжущего материала.

Перспективным сырьем могут быть **дунитовые отходы**, образующиеся при производстве огнеупоров, а также природные дуниты, не соответствующие требованиям стандарта для огнеупорного сырья.

В настоящее время в отвалах горно-обогажительных, металлургических комбинатов, огнеупорных заводов накоплены

десятки млн. тонн магнезиальных силикатов в виде перидотитов, дунитов.

Химический состав дунитовых отходов, отобранных из отвалов Нижне-Тагильского металлургического комбината, представлен в таблице 7.

Таблица 7. Химический состав дунитовых отходов

Наименование проб	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Δm
Сырой дунит	34,70	0,71	7,81	42,63	0,28	13,19
Термообработанный дунит	36,89	1,85	8,70	48,49	0,42	0,28
Дунитовая пыль	35,01	1,60	8,63	50,50	0,35	5,20

Дунитовые отходы, образующиеся при переработке дунитовой породы, представлены оливином, серпентином и бруситом, либо форстеритом с примесью серпентина и брусита, либо форстеритом и клиноэнстатитом. Дунитовые отходы в исходном состоянии не проявляют вяжущих свойств. После помола в шаровой мельнице до удельной поверхности не менее 3,0 м<sup>2</sup>/г дунитовые отходы проявляют гидратационную активность, способны схватываться и твердеть. Прочность затвердевшего материала достигает 4,5-8,0 МПа.

Механическая активация в ПЦМ способствует значительной аморфизации оливина, серпентина, деструкции кристаллической решетки серпентина и брусита. Активированные дунитовые отходы обладают повышенной гидратационной активностью и могут использоваться в качестве активного компонента в составе композиционного магнезиального вяжущего.

Исследованы свойства техногенного сырья с содержанием MgO не более 15%.

Согласно классификации, приведенной во II главе, к низкомагнезиальному сырью относятся техногенные отходы в виде золы и шлака, образующиеся на ТЭС при сжигании каменных и бурых углей и содержащие не более 15 мас. % MgO. Ежегодный выход указанных отходов в России составляет более 120 млн. тонн. На ТЭС г. Новосибирска ежегодно их образуется более 500 тыс. тонн, в том числе 150 тыс. тонн золошлаковых отходов от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Эти **низкомагнезиальные отходы** (золы и шлаки) полиминеральны и отличаются повышенным содержанием высокотемпературных форм оксида магния и кальция. В исходном состоянии золы гидравлически активны, но присутствие пережога MgO и CaO при гидратации и твердении приводит к возникновению

напряжений в структуре и снижению механической прочности зольного камня.

Для активации процесса гидратации зол и получения стабильных продуктов гидратации применен краткосрочный помол золы в шаровой мельнице (20 минут) и введение добавок-активаторов. В качестве добавок для активации CaO опробованы CaCl<sub>2</sub> и портландцемент. Для активации MgO вводились добавки MgCl<sub>2</sub> и смесь MgCl<sub>2</sub>: CaCl<sub>2</sub>=1:1. Хлориды вводились с водой затворения в виде 3%-ных растворов, цемент добавляли в золу, смесь тщательно перемешивали в шаровой мельнице.

Использование помола золы одновременно с введением добавок-активаторов (MgCl<sub>2</sub>+ CaCl<sub>2</sub>) позволяет перевести CaO и MgO в активную форму и устранить деструктивные процессы. Зольный камень при нормальном твердении характеризуется прочностью 12,0-15,0 МПа, при пропаривании 23,0-33,0 МПа, при автоклавировании 33,0-45,0 МПа.

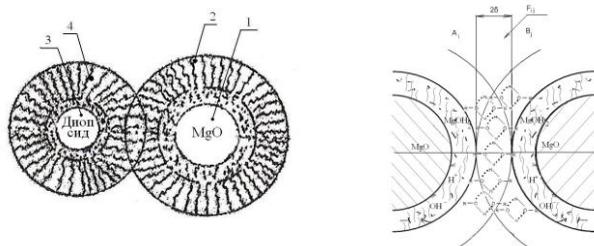
Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что гидратационная активность MgO определяется степенью кристалличности (дефектностью) структуры, дисперсностью материала и морфологией MgO, образующегося из природного или техногенного сырья.

Формирование водостойких (прочных) структур возможно при использовании композиционных магнезиальных вяжущих и определяется активностью MgO, формированием водостойких продуктов гидратации, природой и активностью микронаполнителя.

**В главе 4 (*Влияние минеральных наполнителей и добавок солей на гидратационное твердение и свойства композиционных магнезиальных вяжущих веществ*)** рассмотрены физико-химические основы выбора микронаполнителей магнезиальных вяжущих веществ, результаты исследования влияния добавок волластонита, диопсида, микрокремнезема, известняка на свойства таких вяжущих веществ,

Свойства композиционных материалов определяются как свойствами наполнителя и вяжущего вещества, так и результатами их возможного взаимодействия.

При смешивании частиц MgO с активированными частицами силиката магния, например, диопсида, и введении в смесь затворителя фронт реакции будет проходить в пограничной зоне между частицами MgO-MgO и MgO-(CaMg)[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. В первом случае процесс гидратации и оксохлоридообразования аналогичен протекающему в классической системе MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Во втором случае имеет место реакция гидратации и оксохлоридообразования на дефектной поверхности частиц диопсида (рисунок 3).



**Рисунок 3. Схема взаимодействия продуктов гидратации MgO с поверхностью силикатного наполнителя. 1-частица MgO; 2-адсорбционный слой продуктов гидратации; 3- частица диопсида; 4-адсорбционный слой продуктов гидратации.**

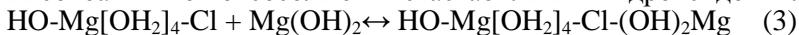
Начальным этапом в процессе образования оксохлоридов магния является реакция гидролиза  $MgO \cdot 6H_2O$  с образованием оксосоли:



При этом pH среды изменяется от 6,75 до 5,30 в пределах концентрации раствора  $MgCl_2$  1,5-3,5 моль/л. Слабокислотная среда способствует активации процесса гидратации MgO с образованием метастабильного гидроксида магния и оксосоли:



Образовавшийся на первом этапе оксохлорид магния представляет собой метастабильный продукт взаимодействия между высокоактивной оксосолью и метастабильным гидроксидом магния:



Затем продукты реакции димеризуются с образованием гидроксокомплекса стабильного оксохлорида магния:



либо метастабильный оксохлорид стабилизируется за счет взаимодействия с активированной поверхностью диопсида с образованием неорганического гетероцепного полимера:



При введении минерального наполнителя энергетическое воздействие его поверхности будет оказывать существенное влияние как на контактную зону, так и на само связующее вещество. Энергия кристаллической решетки минерального наполнителя определяет такие его свойства, как механическую прочность; термическую

стойкость; способность к растворению в воде; а также взаимодействие с вяжущим.

В качестве критериев при оценке эффективности микронаполнителей могут быть рассмотрены такие их характеристики, как удельные энтальпии образования соединений, энергия кристаллической решетки и энтропия (таблица 8).

Близкими к MgO значениями удельной энтальпии образования, энергии кристаллической решетки и энтропии обладают волластонит, диопсид. Эти материалы, а также микрокремнезем и CaCO<sub>3</sub> исследованы в данной работе в качестве наполнителей магниальных вяжущих веществ.

Для затворения композиций «MgO-микронаполнитель» использовали раствор хлорида магния с плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>. Соотношение MgO:MgCl<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O в тесте принималось таким, чтобы нормальная густота (НГ) теста была примерно одинаковой и равной 48-52%, что соответствует синтезу стабильных гидроксохлоридов магния. Из теста формовались образцы размером 2x2x2 см, которые твердели на воздухе и в воде в течение 1, 7, 28 и более суток. После

Таблица 8. Удельные термодинамические свойства веществ

Соединения	Энтальпия образования $\Delta H_f^0 (B)$ , кДж/г	Энергия решетки $E$ , кДж/г	Энтропия $S^0(B)$ , Дж/г·К
MgO	15,05	95,7	0,67
CaO	11,35	60,7	0,71
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	12,1	-	0,93
SiO <sub>2</sub>	15,18	216,2	0,70
CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> Диопсид	14,80	154,3	0,66
CaO·SiO <sub>2</sub> Волластонит	14,10	-	0,71
3MgO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O серпентинит	15,61	-	0,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,42	36,27	0,50

этого образцы испытывались для определения предела прочности при сжатии, плотности и водостойкости.

В качестве микронаполнителя в работе использовался измельченный волластонит Синюхинского месторождения (рудник «Веселый», республика Алтай). Его химический состав, мас. %: 53,4 SiO<sub>2</sub>; 34,7 CaO; 0,3 MgO; 3,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Δm - 6,4. Удельная поверхность порошка составляла 3550 см<sup>2</sup>/г, среднеобъемный размер частиц был равен 28,8 мкм.

Диопсидовый микронаполнитель представлял собой измельченную вмещающую породу-отход от переработки

флогопитовых руд Алданского месторождения. Химический состав диопсида, % мас.: 50,3 SiO<sub>2</sub>; 3,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 24,6 CaO; 15,6 MgO; 0,3 R<sub>2</sub>O. Его удельная поверхность составляла 2090 см<sup>2</sup>/г, среднеобъемный размер частиц – 38,6 мкм.

Порошок известняка, полученный от АО «Искитимский известняковый карьер» (Новосибирская область), имел состав, % мас.: 54,7 CaO; 0,5 SiO<sub>2</sub>; 0,5 MgO; 0,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Δm 40,4. Его удельная поверхность составляла 6440 см<sup>2</sup>/г, среднеобъемный размер зерен был равен 8,7 мкм.

Микрокремнезем, образующийся в производстве элементарного кремния и полученный от ОАО «Кузнецкие ферросплавы», имел химический состав, % мас.: SiO<sub>2</sub> 94,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02; MgO 0,3; CaO 0,08; R<sub>2</sub>O 0,30; C 0,2; Δm 0,80. Его удельная поверхность была равна 6600 см<sup>2</sup>/г, среднеобъемный размер зерен – 7,9 мкм. Таким образом, известняк и микрокремнезем были значительно более мелкодисперсными, чем волластонит и диопсид.

Волластонит (или диопсид, известняк, микрокремнезем) вводился в состав композиционного магниального вяжущего в количестве от 20 до 95 мас.%. Для оценки упрочняющего действия минеральной добавки в таблице 9 и далее значения прочности при сжатии (R<sub>сж</sub>) приведены как отношения к прочности контрольных (бездобавочных) образцов (R<sub>контр</sub>) – R<sub>сж</sub>/ R<sub>контр</sub>.

Таблица 9. Влияние волластонита на свойства магниального вяжущего после 28 суток твердения на воздухе

Содержание MgO, %мас.	Содержание волластонита, %мас.	В/Г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная прочность, R <sub>сж</sub> / R <sub>контр</sub>
5	95	0,375	1,85	0,52
10	90	0,44	1,74	1,65
15	85	0,51	1,71	2,79
20	80	0,81	1,82	2,70
30	70	1,06	1,63	2,79
40	60	1,01	1,79	2,83
60	40	1,35	1,48	1,70
80	20	1,85	1,52	1,79

Введение волластонита в количестве 60% и более приводит к увеличению плотности вяжущего до значений 1,7-1,8 г/см<sup>3</sup>. Максимальная механическая прочность образцов достигается при количестве вводимого волластонита 60-85%.

После длительного хранения в воде (90 суток) (таблица 10) образцы композиционного магниального вяжущего, содержащие волластонит, незначительно утрачивают прочность, а в ряде случаев увеличивают ее. Это может быть обусловлено образованием более

прочных структур твердения вследствие действия адсорбционного поля добавки в процессе гидратации  $MgO$ , а также некоторым проявлением вяжущих свойств волластонита в рассматриваемых условиях.

Таблица 10. Прочность образцов композиционного магнезиального вяжущего, содержащего волластонит, после 90 суток твердения в воде

Содержание волластонита, %мас.	95	90	85	80	70	60	40
Относительная прочность, $R_{сж}/R_{28}$	0,87	0,67	0,68	1,28	0,80	0,59	0,87

В таблице 10 приведено отношение прочности при сжатии образцов после 90 суток твердения в воде ( $R_{сж}$ ) и прочности образцов ( $R_{28}$ ) после 28 суток твердения на воздухе.

Аналогичные результаты получены при введении добавки диопсида.

Введение добавок измельченного известняка и микрокремнезема обеспечивает меньший эффект по сравнению с волластонитом и диопсидом (таблица 11).

Таблица 11. Свойства образцов магнезиального вяжущего, содержащего известняк

Содержание $MgO$ , %мас.	Содержание известняка, %мас.	Плотность, $г/см^3$	Относительная прочность при твердении			
			на воздухе, $R_{сж}/R_{контр}$		в воде, $R_{вода}/R_{возд}$	
			28сут	60сут	28сут	60сут
20	80	1,43	0,47	1,84	2,08	0,20
40	60	1,16	1,38	2,38	0,66	0,11
60	40	1,12	1,17	2,71	0,31	0,07
80	20	1,10	0,81	2,20	0,28	0,09

В таблице 11 приведены при твердении на воздухе отношение прочности при сжатии опытных образцов  $R_{сж}$  к прочности контрольных (бездобавочных) образцов, твердевших при тех же условиях. При твердении в воде приведено отношение прочности опытных образцов, твердевших в воде, к прочности таких же образцов, твердевших на воздухе.

При содержании известняка 80 %мас. значения прочности при сжатии достаточно низки, ниже чем у магнезиальных вяжущих без добавок. Однако, по мере уменьшения количества добавки до 40-60 %мас. прочность образцов в возрасте 28 суток увеличивается. Вместе с тем, эти значения прочности много ниже, чем в случае, когда в качестве наполнителей используется волластонит и диопсид. По-

видимому, оптимальное значение известняка составляет около 50 мас%. Следует отметить тот факт, что в случае введения известняка концентрация добавки, обеспечивающая наиболее высокое значение прочности, примерно в 2 раза меньше оптимальной концентрации волластонита или диопсида. Межфазное взаимодействие частиц минерального наполнителя с жидкостью затворения и продуктами гидратации развивается на поверхности частиц добавки. Так как удельная поверхность частиц известняка ( $6440 \text{ см}^2/\text{г}$ ) почти в 2 раза больше удельной поверхности волластонита ( $3550 \text{ см}^2/\text{г}$ ), то, естественно, равная величина суммарной поверхности частиц в случае известняка будет достигаться при вдвое меньшей их концентрации, что и фиксируется по результатам взаимодействия, определяющего прочность композиционного магниального вяжущего. Значения прочности при твердении в воде в данном случае значительно ниже соответствующих значений после твердения на воздухе, то есть водостойкость таких образцов невелика.

Плотность образцов, содержащих микрокремнезем существенно уменьшается, когда его количество составляет менее 60 %мас. Прочность образцов с микрокремнеземом несколько выше после 28 суток твердения на воздухе, чем образцов с известняком. Однако после 60 суток твердения прочность последних выше при равном количестве введенной добавки.

Полученные данные показывают, что из числа исследованных добавок в композиционное магниальное вяжущее, наиболее эффективными являются волластонит и диопсид. Оптимальное их содержание в составе такого вяжущего составляет 60-80%. При этом достигается значительное увеличение прочности образцов при твердении на воздухе и существенное повышение их водостойкости, в том числе при длительном (90 суток) твердении в воде.

При введении электролитов в воду затворения значительную роль может играть ионный обмен – замещение катионов в структуре MgO или наполнителя ионами из раствора.

При введении в состав композиционных магниальных вяжущих веществ в качестве наполнителей волластонита или диопсида основными ионами, входящими в состав как MgO, так и указанных добавок, являются  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . При протекании возможного ионного обмена предпочтителен более высокий заряд иона в растворе и равный или меньший его ионный радиус по сравнению с таковым обмениваемого иона твердой фазы ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ). Из числа трехзарядных ионов близкие или меньшие значения ионного радиуса имеют:  $\text{Al}^{3+}$  - 0,057;  $\text{Fe}^{3+}$  - 0,067;  $\text{Cr}^{3+}$  - 0,064 нм.

Для получения композиций «MgO-микронаполнитель» реактив MgO марки «Ч», прокаленный при температуре 450 °С, смешивали с измельченным минеральным наполнителем (70% волластонита или диоксида) и затворяли раствором хлорида магния с плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> (контрольный образец), либо в раствор затворения вводились хорошо растворимые соли алюминия, железа и хрома: AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Добавки солей вводились в количестве 10 мас%. В случае NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O расчет концентрации проведен по безводной форме. Соотношение жидкой и твердой фазы принималось таким, чтобы нормальная густота (НГ) теста была одинаковой и равной 80-85%. Образцы твердели на воздухе в течение 1, 7, 28 и более суток. После этого образцы подвергались испытанию для определения предела прочности при сжатии, плотности и водостойкости.

Результаты исследования влияния растворов солей на свойства композиционного магниезального вяжущего, содержащего 70 мас% волластонита, представлены в таблице 13. Для оценки упрочняющего действия солей приведено отношение прочности опытных образцов к прочности аналогичных (контрольных), твердевших без введения солей в затворитель (коэффициент упрочнения).

Таблица 13. Свойства композиционного магниезального вяжущего, содержащего 70 мас% волластонита с 10% добавками солей в жидкость затворения

Соль	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>		Относительная прочность, R <sub>оп</sub> /R <sub>контр</sub>	
	7сут	28сут	7сут	28сут
-	1,46	1,45	1	1
AlCl <sub>3</sub>	1,48	1,43	1,50	0,60
FeCl <sub>3</sub>	1,44	1,41	2,75	1,05
CrCl <sub>3</sub>	1,46	1,42	3,60	2,13
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1,41	1,37	1,50	1,75

Значительное влияние введенные соли оказывают на прочность образцов, особенно в ранние сроки гидратационного твердения (7 суток). Так, при введении в воду затворения солей железа и хрома (FeCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>) прочность после 7 суток твердения увеличивается в 1,5-3,7 раза. В случае солей CrCl<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O этот эффект сохраняется и к 28 суткам твердения. В этом случае увеличение прочности по сравнению с образцами без солей составляют 70%.

Таким образом, введение в жидкость затворения солей CrCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O способствует значительному увеличению прочности композиционного вяжущего, содержащего 70%

волластонита, как в возрасте 7, так и 28 суток при твердении на воздухе.

В случае композиционных магнезиальных вяжущих, содержащих 70 мас% диопсида, как и в предыдущем случае, прочность при сжатии образцов в возрасте 7 суток увеличивается при введении исследованных солей в воду затворения. Наиболее существенно это увеличение в случае введения  $AlCl_3$ ,  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Оно составляет 40-80%.

Определенное влияние вводимые соли могут оказывать и на минеральные добавки (наполнители) – волластонит и диопсид. Возможно их ионообменное взаимодействие с катионами солей, а также проявление гидравлической активности минеральных добавок.

Для интенсификации взаимодействия минеральных добавок (волластонита и диопсида) с растворами солей, усиления эффекта ионного обмена минералов добавок с растворами солей, что может приводить к появлению дефектов их микроструктуры, образцы порошков волластонита и диопсида кипятились в течение 1 часа в 5%-ных водных растворах рассматриваемых солей, затем высушивались и вводились в состав композиционного вяжущего при соотношении  $MgO$ : наполнитель=30:70 %мас. При этом соли в воду затворения дополнительно не вводились. В контрольной партии образцов использовались порошки волластонита и диопсида, не подвергавшиеся кипячению в растворах солей. Эффект упрочнения оценивали по отношению прочности образцов, содержащих обработанные в растворах солей минеральные добавки, к прочности таких же образцов, содержащих добавку в исходном состоянии.

Рассмотренная выше обработка порошка волластонита в растворах солей обеспечивает повышение механической прочности образцов на начальной стадии твердения, кроме обработки в растворе  $AlCl_3$  (таблица 14). Это увеличение составляет от 70 до 130%, однако оно меньше, чем в случае, когда соли вводились непосредственно в воду затворения.

В возрасте 28 суток более высоким по сравнению с контрольным значением уровнем прочности обладают образцы, обработанные в растворе  $CrCl_3$  и  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . В последнем случае увеличение прочности составляет от 30 до 20%. Значение механической прочности образцов в возрасте 28 суток примерно одинаковые, как при введении солей в воду затворения, так и при обработке минералов

Таблица 14. Свойства композиционного магниезиального вяжущего, содержащего 70% волластонита, обработанного кипящими 10%-ными растворами солей

Соль	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>		Относительная плотность, R <sub>оп</sub> /R <sub>контр</sub>	
	7сут	28сут	7сут	28сут
-	1,44	1,41	1	1
AlCl <sub>3</sub>	1,47	1,47	0,07	0,7
FeCl <sub>3</sub>	1,43	1,39	2,09	1,08
CrCl <sub>3</sub>	1,46	1,42	1,72	1,60
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1,45	1,42	2,31	2,13

в кипящих растворах солей, однако последний способ значительно более трудоемок и энергозатратен. При этом после твердения в воде в течение 90 суток значение прочности образцов, содержащих добавку, обработанную в растворах солей, существенно меньше, чем у контрольных составов, в которых соли вводились в воду затворения.

Как и в случае введения добавки волластонита, при использовании в составе композиционного магниезиального вяжущего диоксида, обработанного в кипящих водных растворах солей, после 7 суток твердения на воздухе во многих случаях прочность повышается по сравнению с контрольными образцами. Однако, это увеличение меньше, чем в случае использования волластонита.

После твердения в течение 28 суток на воздухе прочность у образцов, содержащих обработанный в растворах солей диоксид, во всех случаях меньше, чем у контрольного состава.

Таким образом, действие солей, содержащих многозарядные катионы (Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>) оказывают упрочняющее действие при твердении композиционных магниезиальных вяжущих, содержащих 70 мас% измельченного волластонита или диоксида, особенно в начальные (7сут) сроки гидратации. Преобладающее влияние в процессе твердения композиционных магниезиальных вяжущих вводимые из раствора трехзарядные катионы оказывают на само магниезиальное связующее и в меньшей мере на минеральный наполнитель. Это воздействие может быть обусловлено гетеровалентным обменом ионов Mg<sup>2+</sup> на ионы Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> из растворов, в результате чего образуются вакансии ионов в структуре твердых тел, приводящие к повышению гидратационной активности магниезиальных вяжущих, особенно в ранние сроки твердения.

В главе 5 (*Составы и технология композиционных магнезиальных вяжущих веществ с использованием природного и техногенного сырья*) приведены результаты исследования свойств композиционных магнезиальных вяжущих веществ с введением диопсида, дунита, серпентинита. Эти материалы, как указано в главах 2 и 3, являются многотоннажными отходами производства и в соответствии с критериями оценки микронаполнителей могут проявлять достаточно высокую эффективность в составе композиционных магнезиальных вяжущих веществ.

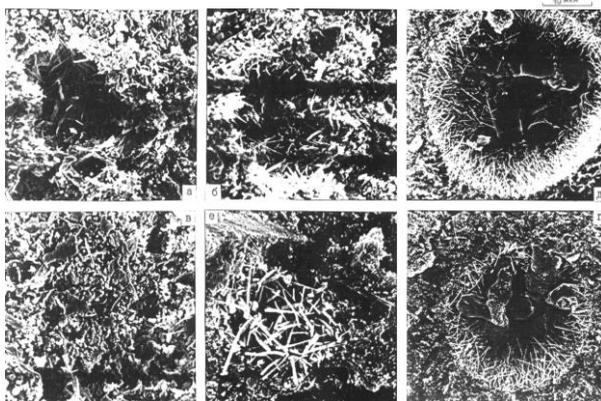
Исследованы композиционные магнезиальные вяжущие, в которых соотношение **диопсид: MgO** составляло от 50:50 до 95:5. Удельная поверхность диопсида составляла 4,5 м<sup>2</sup>/г. Затворение образцов производилось раствором хлорида магния с плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>. Соотношение **MgO:MgCl<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O** в тесте составляло от 6,59:1:2,41 до 1,31:1:2,95, т.е. так, чтобы нормальная густота (НГ) теста была примерно одинаковой и равной 48-52%, что соответствует синтезу стабильных гидроксохлоридов магния.

Физико-химические и технологические исследования композиционных магнезиальных вяжущих на основе смеси MgO-диопсид показали, что тонкоизмельченный диопсид является не только микронаполнителем, что способствует повышению плотности искусственного камня, но и активным компонентом, участвующим в образовании прочной кристаллизационной структуры. Активированный диопсид вступает во взаимодействие с метастабильным гидроксохлоридом магния с образованием смешанного гетероцепного полимера с более прочной связью. Игольчатые и плоско-призматические кристаллы силиоксаноксохлорида магния заполняют свободный объем микропор, либо покрывают сплошным слоем внутреннюю поверхность пустот.

В композиционном магнезиальном вяжущем состава диопсид:MgO=70:30 количество активного составляющего MgO и основного составляющего (диопсида) оптимально. Процессы гидратации и оксохлоридообразования интенсифицируются, причем частиц диопсида достаточно для формирования и кристаллизации оксохлоридной фазы на силикатной подложке - поверхности частиц диопсида (таблица 10).

Основную массу новообразований камня представляют хорошо сформированные игольчатые и плоско-призматические кристаллы  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . В полостях и пустотах размером 100 мкм и менее игольчатые кристаллы формируются на внутренней поверхности пустот, образуя сплошной слой мелких иголок размером 0,01-0,06 мкм – «шубу». На их основе прорастают вторичные призматические

кристаллы. Размер их достигает 0,10-0,13 мкм. Такая кристаллизация характерна для большинства микропор, в которых свободный объем заполняется кристаллами оксохлоридной фазы (рисунок 4).



*Рисунок 4 -  
Электронные  
микроснимки  
продуктов 7-  
суточного  
твердения на  
воздухе  
композиционного  
магнезиального  
вяжущего состава  
диопсид:MgO=70:30,  
x2000.*

У образцов после хранения в воде и в 3%-ных растворах хлорида и сульфата магния наблюдается понижение плотности и прочности камня (таблица 10).

В образцах состава диопсид: MgO=70:30 хорошо закристаллизованный  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  сохраняется. Часть  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  гидролизуеться, другая его часть подвергается перекристаллизации до состава  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , о чем свидетельствует появление рефлексов на рентгенограмме с  $d=0,444; 0,234\text{нм}$ .

Композиционные магнезиальные вяжущие материалы, содержащие 70-80 мас.% диопсида, обладавая высокой механической прочностью и нормальными сроками схватывания, характеризуются высокой стойкостью к воде и агрессивным растворам хлоридов и сульфатов.

При использовании **серпентинитовых** отходов в составе композиционного вяжущего необходима их предварительная подготовка. Серпентинитовые отходы необходимо доизмельчить в шаровой мельнице или подвергнуть механической активации в ПЦМ для повышения гидратационной активности серпентина. Серпентинит проявляет вяжущие свойства, если порошок имеет высокую дисперсность (удельная поверхность не менее  $3,0\text{ м}^2/\text{г}$ ) с долей активных частиц (10-45 мкм) 30-60%. Использование тонкомолотого серпентинита совместно с MgO обеспечивает достижение высокой

Таблица 10. Физико-механические свойства композиционных магнезиальных вяжущих материалов, содержащих диопсид

Состав, %мас. диопсид:MgO	MgO/MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/MgCl <sub>2</sub>	Средняя твердения	Плотность, г/см <sup>3</sup>	R <sub>сж</sub> , МПа,	K <sub>ст</sub> .
50:50	6,59	2,41	Воздух	2,06	42	-
			Вода	2,01	39	0,92
			3% MgCl <sub>2</sub>	2,05	46	1,09
			3%MgSO <sub>4</sub>	2,02	34	0,80
70:30	3,95	2,42	Воздух	2,14	52	-
			Вода	2,14	49	0,94
			3% MgCl <sub>2</sub>	2,14	55	1,12
			3%MgSO <sub>4</sub>	2,10	46	0,88
80:20	2,63	2,52	Воздух	2,10	38	-
			Вода	2,08	38	1,0
			3% MgCl <sub>2</sub>	2,10	42	1,11
			3%MgSO <sub>4</sub>	2,06	35	0,92
90:10	2,31	2,53	Воздух	2,12	34	-
			Вода	2,10	32	0,94
			3% MgCl <sub>2</sub>	2,11	38	1,12
			3%MgSO <sub>4</sub>	2,10	27	0,79
95:5	1,31	2,95	Воздух	2,20	25	-
			Вода	2,18	22	0,88
			3% MgCl <sub>2</sub>	2,20	28	1,27
			3%MgSO <sub>4</sub>	2,18	20	0,80
0:100	6,59		Воздух	1,87	40	-

механической прочности камня, до 25-56 МПа (табл. 11). При прямом воздействии воды, агрессивных растворов хлоридов и сульфатов коэффициент химической стойкости составляет соответственно: 0,96-1,03; 0,92-1,08; 0,85-1,0.

Тонкомолотый **дунит** является микронаполнителем и одновременно активным компонентом, участвующим в образовании прочной кристаллизационной структуры в системе оксохлоридного твердения. При гидратации и твердении композиционного магнезиального вяжущего наряду с образованием гидроксохлоридов магния, имеет место стабилизация гидроксохлоридов магния на активной оливиновой (форстеритовой) подложке. Композиционные магнезиальные вяжущие, содержащие 70-80 мас.% дунита, характеризуются механической прочностью 46-69 МПа, коэффициент водостойкости соответственно равен 0,9-0,95; 0,88-1,09 (таблица 12).

Таблица 11. Физико-механические свойства композиционных магниезальных вяжущих материалов, содержащих серпентинит.

Состав вяжущего, серпентинит: MgO, мас. %	MgO/MgCl <sub>2</sub>	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сроки схватывания, час-мин		Среда твердения	R <sub>сж</sub> , МПа, в возрасте, суток		
			начало	конец		7	28	90
50:50	3,14	1000	0-38	1-45	Воздух	26	30	34
					Вода	26	25	25
					3% MgCl <sub>2</sub>	26	27	27
					3% MgSO <sub>4</sub>	26	24	22
60:40	3,20	1100	0-40	2-00	Воздух	29	32	35
					Вода	29	28	27
					3% MgCl <sub>2</sub>	29	29	30
					3% MgSO <sub>4</sub>	29	27	26
70:30	3,14	1190	0-45	2-25	Воздух	39	56	62
					Вода	39	40	40
					3% MgCl <sub>2</sub>	42	43	45
					3% MgSO <sub>4</sub>	39	38	37
70:30	2,43	1200	0-55	2-35	Воздух	33	36	40
					Вода	33	33	32
					3% MgCl <sub>2</sub>	35	35	35
					3% MgSO <sub>4</sub>	33	32	30

Таблица 12. Физико-механические свойства композиционных магниезальных вяжущих материалов, содержащих дунит

Состав вяжущего, дунит: MgO, мас. %	MgO/MgCl <sub>2</sub>	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сроки схватывания, час-мин		Среда твердения	R <sub>сж</sub> , МПа, в возрасте, суток		
			начало	конец		7	28	90
Сырой дунит, 60:40	3,70	1140	1-00	1-25	Воздух	35	42	45
					Вода	35	35	32
					3% MgCl <sub>2</sub>	35	36	35
					3% MgSO <sub>4</sub>	35	29	28
70:30	3,83	1250	1-14	1-35	Воздух	46	60	62
					Вода	46	45	43
					3% MgCl <sub>2</sub>	47	48	50
					3% MgSO <sub>4</sub>	46	45	42
80:20	3,25	1350	1-25	2-00	Воздух	40	52	56
					Вода	40	37	37
					3% MgCl <sub>2</sub>	41	42	41
					3% MgSO <sub>4</sub>	40	38	34
Дунитовая пыль, 70:30	2,43	1200	0-50	1-10	Воздух	48	67	69
					Вода	48	45	45
					3% MgCl <sub>2</sub>	48	50	51
					3% MgSO <sub>4</sub>	48	46	42
80:20	2,25	1360	1-05	1-20	Воздух	42	55	58
					Вода	42	38	37
					3% MgCl <sub>2</sub>	43	45	46
					3% MgSO <sub>4</sub>	42	38	37

**В главе 6 (Составы и технология строительных материалов на основе композиционных магниезальных вяжущих веществ с использованием природного и техногенного сырья)** приведены данные о реализации результатов, полученных в работе.

В результате исследований предложены составы композиционных магниезальных вяжущих веществ с использованием промышленных отходов. Они включают оксид магния, полученный из бруситовых отходов или магниезального шлама от переработки природных хлоридных рассолов, обожженных при 450-550<sup>0</sup>С, или на основе бруситовой пыли. В качестве минеральных наполнителей используются измельченные отходы производства: диопсид, волластонит, дунит, серпентинит. Установлено оптимальное соотношение минеральный наполнитель: MgO, равное 70:30; 80:20 при удельной поверхности наполнителя 2,5-4,0 м<sup>2</sup>/г. Композиционное вяжущее такого состава имеет высокую механическую прочность и водостойкость.

На разработанные составы композиционных магниезальных вяжущих веществ и технологию их изготовления получены авторские свидетельства № 1756298, С04В 9/00, №1807026 А1, С04В 9/00, патент РФ №2006110101/03 С04В9/02, патент РФ 2386597 С1 С04В 9/00. Укрупненные лабораторные испытания, проведенные в ИХТТИМС СО РАН совместно с центральной лабораторией «Сибкакадемстрой», опытно-промышленные испытания в условиях цеха производства пресованного бруса НПО «Катон» г. Новосибирска, подтвердили стабильность физико-механических свойств, повышенную водостойкость композиционных магниезальных вяжущих веществ с использованием магниесодержащих техногенных отходов.

В результате проведенных исследований предложены технологические схемы получения композиционных магниезальных вяжущих материалов. При использовании диопсидовых, серпентинитовых, дунитовых отходов необходимо их дробление, помол и рассев до прохождения через сито №008 не менее 85 мас.% материала. Для производства композиционных магниезальных вяжущих материалов может быть использована схема получения с термической активацией (при необходимости) или без нее.

Рекомендованы составы ксилолита, в котором в качестве магниезального вяжущего использован магниезальный шлам от переработки хлоридных рассолов, обожженный при 450-550<sup>0</sup>С; бруситовые пыли, измельченные до удельной поверхности 2,5-3,0 м<sup>2</sup>/г, или магниезильнодиопсидовое вяжущее состава 70:30. Органическим заполнителем являются опилки хвойных пород

фракции менее 5 мм. Предложенные составы ксилолита при использовании в качестве микронаполнителя диоксида обеспечивают повышенную водостойкость (коэффициент водостойкости 0,87-0,92) с достижением прочности при сжатии 26-35 МПа при плотности 1300-1460 кг/м<sup>3</sup>.

Предложены составы пеномагнезита, в котором в качестве вяжущего применена бруситовая пыль с удельной поверхностью 2,5 м<sup>2</sup>/г. В качестве органического заполнителя использованы древесные опилки фракции 1-2 мм, полиуретан фракции 0,2-0,3 мм. Предложенные составы пеномагнезита при использовании дунитовой пыли с удельной поверхностью 3,0 м<sup>2</sup>/г или золы с удельной поверхностью 1,5 м<sup>2</sup>/г обеспечивают повышенную водостойкость с достижением прочности при сжатии 8-10 МПа, плотности 540-800 кг/м<sup>3</sup>, коэффициента теплопроводности 0,09-0,13 Вт/м·град. Рекомендованы составы декоративных облицовочных плиток на основе магнезильного шлама, диоксида и стеклобоя; с повышением водостойкости ( $K_{ст.}$  до 0,9), рекомендованные составы одновременно обеспечивают достижение прочности при сжатии 23-30 МПа, плотности 1620-1870 кг/м<sup>3</sup>.

Предложены составы грунтозолобетонов с использованием низкомагнезильного отхода – золы от сжигания бурых углей с удельной поверхностью 1,5 м<sup>2</sup>/г (30-70 мас.%). Составы грунтозолных композиций обеспечивают повышение морозостойкости и достижение прочности при сжатии 12-15 МПа. Предложенные грунтозолобетоны опробованы для укрепления спортивных площадок и дорожных покрытий.

На основе результатов проведенных исследований составлены рекомендации по использованию магнийсодержащих промышленных отходов в производстве композиционных магнезильных вяжущих материалов и технологический регламент на производство магнезильных и композиционных магнезильных вяжущих материалов.

## **Выводы**

1. Гидратационная активность магнезильного сырья определяется содержанием MgO, степенью кристалличности (дефектностью) структуры; дисперсностью; морфологией образующегося оксида магния, что является следствием кристаллохимической природы исходного сырья и способа его переработки, что положено в основу предложенной классификации сырья: высокомагнезильное с содержанием MgO не менее 65% (I класс); магнезильное с

содержанием MgO 45-65% (II класс); среднемагнезиальное с содержанием MgO 15-45% (III класс); низкомагнезиальное с содержанием MgO не более 15% (IV класс).

2. Высокомагнезиальные отходы производства, такие как отсеvy при обогащении брусита, пыли при обжиге брусита, высокомагнезиальные шламы от переработки хлоридных рассолов, могут быть использованы в качестве самостоятельных вяжущих веществ. При этом необходима их механическая активация измельчением, а в случае бруситовых отходов и высокомагнезиальных шламов также предварительная термическая обработка при температуре 450-500<sup>0</sup>С. Продукты гидратации в системе MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O представлены в основном гидроксохлоридами магния. Присутствие в системе хлоридов натрия (3 мас.%) или кальция (6 мас.%) замедляет процесс образования и кристаллизации оксохлоридных фаз, снижает механическую прочность и водостойкость образующегося камня. Присутствие карбоната кальция (9 мас.%) оказывает положительное влияние.

3. Формирование прочных водостойких структур в композиционном магнезиальном вяжущем определяется активностью MgO, формированием при гидратационном твердении преимущественно тригидроксохлорида магния, природой модифицирующих ионов в жидкости затворения, природой и активностью микронаполнителя. Эффективность действия веществ, составляющих микронаполнитель, определяется близостью их удельной энтальпии образования, энтропии, энергии кристаллической решетки к аналогичным характеристикам оксида магния. К числу эффективных микронаполнителей композиционных вяжущих веществ относятся диопсид, волластонит, кремнезем.

4. Влияние микронаполнителей на свойства композиционного вяжущего обусловлено их кристаллохимической природой и дисперсностью. При среднеобъемном размере зерен заполнителя, равном 30-40 мкм (волластонит, диопсид), оптимальная концентрация его составляет 70-80 мас.%. При среднеобъемном размере зерен 10 мкм и менее (известняковая мука, микрокремнезем) оптимальная концентрация заполнителя снижается до 40 мас.%. Введение в раствор хлорида магния, используемого при затворении вяжущего, 10% солей с трехзарядными катионами (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) способствует ускорению набора прочности при твердении. Наиболее эффективно действие CrCl<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O.

5. Среднемагнезиальные отходы с содержанием 15-45 мас.% MgO, образующиеся при добыче, обогащении и переработке диопсидов, серпентинитов, дунитов, после измельчения до удельной поверхности

2,6-3,0 м<sup>2</sup>/г и введения активатора твердения в виде концентрированного раствора хлорида магния проявляют незначительную гидратационную активность 2,5-8,0 МПа. Высокой механической прочностью до 60 МПа и водостойкостью обладают композиционные вяжущие вещества, в которых соотношение этих силикатов магния и MgO составляет (по массе) 70:30 или 80:20. При этом тонкоизмельченные силикаты магния выполняют в системе с магнезиальным (оксохлоридным) твердением роль как микронаполнителя, способствующего повышению плотности, прочности, водостойкости образующегося камня, так и активного компонента, участвующего в образовании прочной кристаллизационной структуры.

6. Механическая активация среднемагнезиального сырья в планетарно-центробежных мельницах приводит к аморфизации кристаллических фаз и деструкции кристаллических решеток, что способствует повышению их активности в процессе гидратационного твердения. Механическая активация серпентина вызывает структурные нарушения в октаэдрическом слое решетки с ослаблением и разрывом связи Mg – OH, нарушением связи Mg – O – Si. Механическая активация диопсида способствует разупорядочению кристаллической структуры с разрывом связей Ca – O – Si, Mg – O – Si. Механическая активация дунита приводит к аморфизации оливина и форстерита и механической деструкции серпентина и брусита.

7. Предложенные составы композиционных магнезиальных вяжущих веществ с использованием промышленных отходов являются новыми и включают оксид магния, или магнезиальный шлак от переработки хлоридных рассолов, обожженный при 450-550<sup>0</sup>С, или бруситовую пыль. В качестве минеральных наполнителей используются измельченные отходы производства: диопсид, волластонит, дунит, серпентинит. Установлено оптимальное соотношение минеральный наполнитель: MgO, равное: 70:30; 80:20 при удельной поверхности наполнителя 2,5-4,0 м<sup>2</sup>/г; композиционное вяжущее такого состава обеспечивает одновременно высокую механическую прочность (52-60 МПа), водо- ( $K_{ст}$  0,94-1,00) и солестойкость ( $K_{ст}$  0,92-1,27).

8. Предложенные составы ксилолита при использовании в качестве микронаполнителя диопсида обеспечивают достижение прочности при сжатии 26-35 МПа, коэффициента водостойкости 0,87-0,92 при плотности 1300-1460 кг/м<sup>3</sup>. Предложенные составы пеномагнезита при использовании дунитовой пыли с удельной поверхностью 3,0 м<sup>2</sup>/г или золы с удельной поверхностью 1,5 м<sup>2</sup>/г обеспечивают повышенную водостойкость с достижением прочности при сжатии 8-10 МПа, плотности 540-800 кг/м<sup>3</sup>, коэффициента теплопроводности 0,09-0,13

Вт/м·град. Рекомендованные составы декоративных облицовочных плиток на основе магнезиального шлама, диопсида и стеклобоя, с повышением водостойкости ( $K_{ст}$  до 0,9) обеспечивают достижение прочности при сжатии 23-30 МПа, плотности 1620-1870 кг/м<sup>3</sup>. Предложены составы грунтозолобетонов, в которых в качестве вяжущего использован низкомагнезиальносиликатный отход – зола от сжигания бурых углей. В качестве активаторов твердения рекомендованы 3%-ные растворы  $MgCl_2$  или  $CaCl_2$ , либо их смеси в соотношении 1:1. Составы грунтозольных композиций обеспечивают повышение морозостойкости и достижение прочности при сжатии 12-15 МПа. Предложенные составы грунтозолобетонов опробованы для укрепления спортивных площадок и дорожных покрытий.

**Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:**

1. **Зырянова В.Н.** Магнезиальные вяжущие вещества из отходов брусита / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов // Строительные материалы. -2006. - №4. –С.61-64.
2. **Зырянова В.Н.** Физико-химические процессы и технология получения композиционных магнезиальных вяжущих материалов с использованием магнезийсиликатных наполнителей/В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин//Техника и технология силикатов. -2010. №1, –С.12-19.
3. **Зырянова В.Н.** Влияние минеральных наполнителей на свойства магнезиальных вяжущих/В.Н. Зырянова, Е.В. Лыткина, Г.И. Бердов// Техника и технология силикатов/ 2010. №2, -С 15-17.
4. **Зырянова В.Н.** Влияние электролитов, вводимых в воду затворения, на свойства композиционных магнезиальных вяжущих веществ/ В.Н. Зырянова, Е.В. Лыткина, Г.И. Бердов// Техника и технология силикатов/ 2010. №3, - С.20-23.
5. **Зырянова В.Н.** Отходы производства огнеупоров – эффективное сырье для получения вяжущих веществ / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин//Огнеупоры и техническая керамика. -2008. №1, –С.41-45.
6. Коцупало Н.П. Магнезиальные вяжущие материалы из природных высокоминерализованных поликомпонентных рассолов/Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, **В.Н. Зырянова**, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин//Химия и химическая технология. -2009, Т.11, №2, –С.65-72.
7. Бердов Г.И. Нанопроцессы в технологии строительных материалов / Г.И. Бердов, **В.Н. Зырянова**, А.Н. Машкин, В.Ф. Хританков // Строительные материалы. – 2008. -№7. –С.2-6.
8. **Зырянова В.Н.** Получение химически стойких магнезиальных вяжущих материалов на основе промышленных отходов и нетрадиционного сырья / В.Н. Зырянова, В.И. Верещагин, О.Я. Исакова, А.Т. Логвиненко//Неорганические материалы. -1995. Т.31. -№2. –С.270-273.
9. **Зырянова В.Н.** Магнезиально-диопсидовое вяжущее на основе диопсидовых отходов / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин, С.В. Эрдман //Известия Вузов. Строительство. -2007. -№4. –С.48-51.

10. **Зырянова В.Н.** Магнезиальные вяжущие вещества из высокомагнезиальных отходов / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов //Известия Вузов. Строительство. - 2005. -№10. –С.46-53.
11. **Зырянова В.Н.** Магнезиальное вяжущее из шламов магнийхлоридных рассолов/В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин// Известия вузов. Строительство. 2009. № 8. –С.21-25.
12. Бердов Г.И. Пути совершенствования технологии и свойств строительных материалов/Г.И.Бердов, **В.Н. Зырянова**/Известия вузов. Строительство.2010. №4, –С.51-62.
13. **Зырянова В.Н.** Повышение механической прочности и водостойкости магнезиальных вяжущих веществ при введении минеральных наполнителей/В.Н. Зырянова, Е.В. Лыткина, Г.И. Бердов/Известия Вузов. Строительство. 2010. №3, –С.21-26.
14. **Зырянова В.Н.** Влияние примесей на формирование структур твердения и свойства магнезиального вяжущего/ В.Н. Зырянова, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко, М.И. Татаринцева//Известия СО РАН, серия химических наук, вып.3, 1992. –С.116-119.
15. Савинкина М.А. Прогнозирование направления использования зол твердых топлив в строительстве / М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко, **В.Н. Зырянова**, Н.З. Ляхов//Химия твердого топлива. -1990. -№5. –С.107-110.
16. А.с. 1807026 А1 СССР, МПК С 04 В 9/00. Вяжущее / В.И. Верещагин, С.В. Филина, **В.Н. Зырянова**. -№4866154/33; заявл.19.06.90; опубл.07.04.93, Бюл. №13.
17. А.с. 1756298 А1 СССР, МПК С04 В 9/00. Вяжущее /**В.Н. Зырянова**, В.И. Верещагин, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко. -№4725371/33; заявл.31.07.89; опубл.23.08.92, Бюл. №31.
18. Патент РФ 2306284 С04В9/02. Вяжущее / В.И. Верещагин, С.В. Эрдман, В.Н. Смирнская, **В.Н. Зырянова**. -№2006110101/03; заявл. 2006.03.09; опубл.2007.09.20.
19. Патент RU 2386597 С1 С04В 9/00. Вяжущее/**В.Н. Зырянова**, Г.И. Бердов, Е.В. Лыткина, В.И. Верещагин/Заявка 2008143041/03, 29. , опубл. 20.04.2010, бюл. №11.
20. **Зырянова В.Н.** Влияние механической активации диоксида на свойства композиционного магнезиально-диоксидового вяжущего материала/ В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин// Материалы и изделия для ремонта: Международный сборник трудов. – Новосибирск: НГАУ-РАЕН. -2006. – С.24-27.
21. **Зырянова В.Н.** Магнезиальное вяжущее на основе продуктов переработки магнийхлоридных рассолов/ В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин//Материалы и изделия для ремонта: Международный сборник трудов. – Новосибирск: НГАУ-РАЕН. -2006. –С.96-101.
22. Berdov G.I Influence of natural mineral aggregates on structure and propeties of composition materials/ Berdov G.I, Parikova E.N., **Zyryanova V.N.**//Building and finishing materials. Standards of XXI century. XIII APAM international seminar, Novosibirsk, 19-21 September 2006. –Vol. 1. -P. 32-34.
23. **Zyryanova V.N.** Magnesian cementing materials on the base of industrial wastes/ Zyryanova V.N., Berdov G.I. // Building and finishing materials. Standards of XXI century. XIII APAM international seminar, Novosibirsk, 19-21 September 2006. –Vol. 2. -P.74-75.
24. Кучерова Э.А. Композиционные материалы из техногенного и природного некондиционного сырья/Э.А. Кучерова, **В.Н. Зырянова**, Е.В.

- Лыткина//Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве. Международный сборник трудов. - Новосибирск: НГАУ-РАЕН. -2007. -С.99-101.
25. **Зырянова В.Н.** Магнезиальные вяжущие вещества на основе запечных пылей / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин//Экология и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении: Международный сборник научных трудов. – Новосибирск. -2005.-С.88-90.
  26. Бородина И.А. Влияние силикатных наполнителей на структуру и механическую прочность композиционных материалов /И.А. Бородина, В.В. Козик, Г.И. Бердов, **В.Н. Зырянова**, Е.В. Парикова// Экология и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении: Международный сборник научных трудов. – Новосибирск. -2005.-С.49-54.
  27. **Зырянова В.Н.** Магнезиальные вяжущие вещества из отходов обогащения брусита / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин/ Экология и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении: Международный сборник научных трудов. – Новосибирск. -2005.-С.85-87.
  28. **Зырянова В.Н.** О влиянии дефектности структуры силикатов магнезия на их физико-химические свойства / В.Н. Зырянова, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко, В.И. Верещагин// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -1992. -№6. –С.97-105.
  29. **Зырянова В.Н.** Влияние механического воздействия на гидравлическую активность силикатов магнезия/ В.Н. Зырянова, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко, В.И. Верещагин//Материалы IX Симпозиума по механоэмиссии и механохимии. - Чернигов. -1990. –С.37-38.
  30. **Зырянова В.Н.** Влияние примесей на формирование структур твердения магнезиальных вяжущих / В.Н. Зырянова, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко, В.И. Верещагин//Труды научно-технической конференции НИСИ. – Новосибирск. -1990.-С.54-55.
  31. **Зырянова В.Н.** Исследование химической стойкости магнезиального вяжущего активированными силикатами магнезия / В.Н. Зырянова, М.А.Савинкина, А.Т. Логвиненко, В.И.Верещагин//Дезинтеграторная технология: Труды VIII Всесоюзного семинара по механоэмиссии и механохимии. – Киев.-1991.-С.38.
  32. Верещагин В.И. Создание водостойкого магнезиального вяжущего на основе магнезийсодержащих силикатов и цемента Сореля / В.И. Верещагин, М.А. Савинкина, **В.Н. Зырянова**, С.В. Филина// Материалы Всесоюзного совещания по химии цементов. – Москва.-1991.-С.76.
  33. **Зырянова В.Н.** Магнезиальное вяжущее на основе высокомагнезиального техногенного сырья / В.Н. Зырянова, В.И. Верещагин// Труды НГАСУ. – Новосибирск. -2003. –С.23-24.
  34. **Зырянова В.Н.** Композиционные вяжущие и строительные материалы на основе промышленных отходов и нетрадиционного сырья / В.Н. Зырянова, В.И. Верещагин//Ресурсо- и энергосберегающие технологии в производстве строительных материалов: Материалы Международной конференции. – Новосибирск. -1997. Ч.2. –С.35-36.
  35. **Зырянова В.Н.** Создание водостойкого композиционного магнезиального вяжущего / В.Н. Зырянова, В.И. Верещагин, С.В. Эрдман//Труды НГАСУ. – Новосибирск. -2003. –С.12-14.
  36. **Зырянова В.Н.** Композиционные магнезиальные вяжущие материалы/ В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, Н.И. Тюленева/ Актуальные проблемы в

- строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Самара. -2007. –С.189.
37. **Зырянова В.Н.** Физико-химические процессы при гидратационном твердении композиционных магниальных вяжущих веществ / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин//Современные проблемы производства и использования композиционных строительных материалов: Материалы Всероссийской конференции. – Новосибирск.-2009. –С.50-52.
  38. Бердов Г.И. Нанопроцессы в технологии композиционных строительных материалов / Г.И. Бердов, **В.Н. Зырянова**, А.Н. Машкин, В.Ф. Хританков// Современные проблемы производства и использования композиционных строительных материалов: Материалы Всероссийской конференции. – Новосибирск. -2009.–С. 10-12.
  39. **Зырянова В.Н.** Магнезиальное вяжущее из шламов магниихлоридных рассолов / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин// Современные проблемы производства и использования композиционных строительных материалов: Материалы Всероссийской конференции. – Новосибирск. -2009. –С.168-170.
  40. **Зырянова В.Н.** Физико-химические процессы получения композиционных магниальных вяжущих материалов с использованием магниисиликатных наполнителей/В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов//Материалы III Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 80-летию НГАСУ(Сибстрин). – Новосибирск. -2010. –С.20-26.
  41. **Зырянова В.Н.** Водостойкие композиционные магниальные вяжущие вещества с использованием природного и техногенного сырья /В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин// Материалы III(XI) Международного Совещания по химии цемента. Москва, 27-29 октября, 2009. –С.97-100.