

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет
промышленных технологий, электро-
энергетики и транспорта
(наименование)

Направление подготовки

Профиль

Кафедра
Сварочное, литейное производство
и материаловедение
(наименование)

22.04.01 «Материаловедение и
технологии материалов»
(код и наименование)

«Материаловедение и технологии
новых материалов»
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему:

«Разработка магниезиального вяжущего из доломитов и материалов на его
основе»

Студент

Симаков Алексей
Александрович
(подпись, дата) (ФИО полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент

Батрашов В.М.
(подпись, дата) (фамилия, инициалы)

Рецензент
к.т.н., инженер-технолог
АО ФНПЦ «ПО «Старт» им.
М.В. Проценко»

Чижова Е.В.
(подпись, дата) (фамилия, инициалы)

Нормоконтролёр
к.т.н., доцент

Хорин А.В.
(подпись, дата) (фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 26.05.21 № 10)

Заведующий кафедрой

Розен А.Е.
(подпись) (фамилия, инициалы)

Работа защищена с отметкой отлично (протокол заседания ГЭК от 18.06.21 № 3)

Секретарь ГЭК
к.т.н., доцент

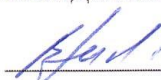
Гуськов М.С.
(подпись) (фамилия, инициалы)

Пенза 2021

ФГБОУ ВО «ПЕНЗНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

«Утверждаю»

Руководитель ВКР

к.т.н., доцент  В.М. Батрашов

« 26 » сентября 2019 г.

ЗАДАНИЕ

На магистерскую диссертацию

Магистранту гр. 19МТм1 Факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Симакову Алексею Александровичу

Научный руководитель работы: к.т.н., доцент Батрашов В.М.

Время выполнения ВКР: с 26.09.2019 г. по 18.06.2021 г.

Место проведения преддипломной практики: кафедра «Контроль и испытания материалов» ПГУ.

Тема работы: «Разработка магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе».

Тема утверждена приказом ректора ПГУ № 1033/о от 26.09.2019 г.

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): *выполнить литературное и патентное исследование способов получения магнезиального вяжущего и материалов на его основе, исследовать разложение доломита*

при обжиге и определение параметры обжига доломита, получить материалы на основе магнезимального вяжущего, произвести его исследование и определить физико-механических свойства.

Объём и содержание основной части работы

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- введение с обоснованием актуальности темы исследования, установления объекта и предмета, постановкой цели и задач исследования;
- анализ способов получения магнезимального вяжущего и материалов на его основе;
- выбор исходных компонентов для проведения исследований, методов исследования и необходимого оборудования;
- разработка магнезимального вяжущего из доломитов: исследование разложения доломита при обжиге и определение параметров обжига доломита;
- получение материалов на основе разработанного магнезимального вяжущего, его исследование и определение физико-механических свойств.

Презентация магистерской работы (перечень и содержание плакатов)

- тема магистерской диссертации 1 л А4;
- цель, задачи, исследования выпускной работы 1 л А4;
- получение магнезимальных вяжущих 1 л А4;
- исходные материалы 2 л А4;
- оборудование для проведения исследования 6 л А4;
- исследование разложения доломита при обжиге 4 л А4;
- определение параметров получения магнезимального вяжущего из доломита 2 л А4;
- особенности взаимодействия продуктов гидратации магнезимального вяжущего с заполнителем 3 л А4;

- механические свойства материала на основе магниального вяжущего 4л
А4;

- заключение 1 л А4;

Рекомендуемая литература:

1. Микульский, В.Г. Строительные материалы [Текст]: учеб. для вузов / В.Г. Микульский, В.Н. Куприянов, Г.П. Сахаров. – Москва: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004 – 536 с.

2. Бутт, Ю.М. Технология вяжущих веществ [Текст]: учеб. для вузов / Ю.М. Бутт – М.: изд – во Высшая школа, 1965 – 472 с.1.

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

4. Носов, А.В. Магнезиальные вяжущие из доломитов и материалов на его основе [Текст] / дисс. ... канд. техн. наук / А.В. Носов. - Челябинск, 2014 – 171 с.

Руководитель ВКР:

к.т.н, доцент

 В.М. Батрашов

Задание к исполнению принял студент

гр. 19МТм1

 А.А. Симаков

26 сентября 2019 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта

Политехнического института ПГУ

 С.Ю. Киреев

ОПОП освоена в полном объеме.
К государственной итоговой
аттестации допустить

ФГБОУ ВО «ПЕНЗНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

«Утверждаю»

Руководитель ВКР

к.т.н., доцент В.М. Батрашов

«26» сентября 2019 г.

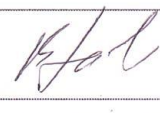
**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
на магистерскую диссертацию**

Магистранту гр. 19МТм1 Факультета промышленных технологий, электро-энергетики и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Симакову Алексею Александровичу

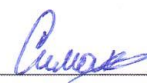
Тема работы: «Разработка магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе».

Наименование этапа работы	Срок исполнения		Отметка о выполнении
	Начало	Окончание	
1. Получение задания, его уяснение, беседа с руководителем. Подготовка к выполнению магистерской диссертации.	26.09.19	30.09.19	<u>В.М. Батрашов</u>
2. Подбор и изучение рекомендованной литературы.	30.09.19	20.12.19	<u>В.М. Батрашов</u>
3. Изучение объекта исследования, постановка цели и задачи работы. Написание введения.	20.12.19	01.02.20	<u>В.М. Батрашов</u>
4. Литературный поиск по теме иссле-	01.02.20	01.03.20	

дования. Теоретический анализ способов получения магнезиального вяжущего и материалов на его основе.			
5. Выбор исходных компонентов для проведения исследований, методов исследования и необходимого оборудования	01.03.20	01.04.20	
6. Разработка магнезиального вяжущего из доломитов: исследование разложения доломита при обжиге и определение параметров обжига доломита	01.04.20	01.11.20	
7. Получение материалов на основе разработанного магнезиального вяжущего, его исследование и определение физико-механических свойств.	01.11.20	16.05.21	
8. Завершение оформления пояснительной записки, таблиц, рисунков, схем.	16.05.21	20.05.21	
9. Предоставление завершенной магистерской диссертации нормоконтролеру.	20.05.21	27.05.21	
10. Представление магистерской диссертации руководителю на просмотр и проверку на плагиат.	27.05.21	04.06.21	
11. Предварительная защита магистерской диссертации.	04.06.21	08.06.21	
12. Полное завершение всех работ и представление зав. кафедрой на подпись пояснительной записки (совместно с графической частью, протоколом проверки на плагиат и отзывом руководителя).	04.06.21	18.06.21	
13. Защита магистерской диссертации.	18.06.21	08.07.21	

Прохождение каждого этапа подготовки магистерской диссертации подтверждается подписью руководителя.

Студент учебной группы 19МТм1



Симаков А.А.

«26» сентября 2019г.

Ректору Пензенского
государственного университета
А. Д. Гулякову
студента 2 курса магистратуры
ФПТЭТ очной формы обучения
Симакова А. А.

(фамилия, имя, отчество)

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Симаков Алексей Александрович, студент 2 курса магистратуры очной формы обучения направления подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», магистерская программа «Материаловедение и технологии новых материалов», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат» магистерской диссертации на тему «Разработка магнетиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе», выполненной мной самостоятельно на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры» СТО ПГУ 3.12-2018, согласно которому обнаружение плагиата является основанием для не допуска ВКР к защите и отчисления из университета.



(подпись студента)

(дата)

ВКР представлена на проверку _____
(дата)

Руководитель ВКР


(подпись)

Р. М. Битрагов
(И.О. Фамилия)



АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

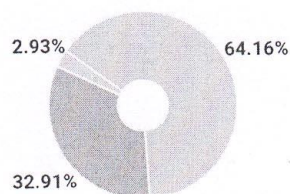
ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Симаков Алексей Александрович
Самоцитирование
рассчитано для: Симаков Алексей Александрович
Название работы: Разработка магниезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: каф. "Сварочное, литейное производство и материаловедение"

РЕЗУЛЬТАТЫ

ЗАИМСТВОВАНИЯ	32.91%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	64.16%
ЦИТИРОВАНИЯ	2.93%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 12.06.2021



Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования издательства Wiley (RuEn); eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ; Медицина; Диссертации НББ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по Интернету; Патенты СССР, РФ, СНГ; Модуль поиска "ПГУ"; СМИ России и СНГ; Шаблонные фразы; Кольцо вузов; Издательство Wiley; Переводные заимствования

Работу проверил: Батрашов В. М.

ФИО проверяющего

Дата подписи:

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Пензенский государственный университет»

ОТЗЫВ

РУКОВОДИТЕЛЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ МАГИСТРА

Студент: Симаков Алексей Александрович

Тема: «Разработка магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе»

Направление подготовки – 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Магистерская программа – «Материаловедение и технологии новых материалов».

Целью работы является разработка магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе.

Объект исследования: магнезиальное вяжущее на основе доломитов и материалов на его основе.

Предмет исследования: температура обжига, структура и свойства материалов на основе магнезиального вяжущего из доломита.

Задачи:

1. провести аналитический обзор в области получения магнезиальных вяжущих;
2. выбор исходных материалов и оборудования для проведения исследований;
3. исследование процесса обжига доломита;
4. разработка магнезиального вяжущего из доломита и исследование его механических свойств;
5. разработка материалов из магнезиального вяжущего на основе доломита и исследование их механических свойств.

Магнезиальными вяжущими веществами являются тонкомолотые порошки, которые состоят в основном из MgO , полученных путём обжига магнезиальных пород. Наиболее качественные вяжущие получают из магнезита и брусита. Однако эти породы используются в основном в более рентабельных производствах — производстве огнеупорных материалов, пластмасс и так далее. Кроме этого их месторождения распределены не равномерно по территории РФ. Использование доломита в качестве исходного материала сдерживается худшими свойствами вяжущего и материалов на его основе. Это связано с присутствием CaO в вяжущем после обжига доломита. В связи, с чем магистерская работа Симакова А.А. посвящена актуальному направлению, а именно исследованиям получения магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе.

Симаковым А.А. в результате квалифицированного решения поставленных пред ним задач проведения комплексных исследований процесса обжига доломитовой породы, влияния интенсификаторов обжига разработано магнезиальное вяжущее, на основе которого в дальнейшем получены материалы с высокими физико-механическими свойствами.

В процессе работы Симаков А.А. проявил достаточную степень самостоятельности на всех этапах, грамотный подход в отборе теоретического материала, его анализа, проведения экспериментальных работ, оформления результатов экспериментов, написания диссертации и научных статей.

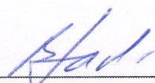
Симаков А.А. относится к числу дисциплинированных магистров, умеющих планировать время выполнения работы и способных самостоятельно принимать рациональные инженерные решения. Отличается спокойным и уравновешенным характером, пользуется уважением среди однокурсников и преподавателей.

Выполненная работа соответствует требованиям, предъявленным к магистерской диссертации.

Считаю, что магистерская диссертация может быть допущена к защите в ГАК, а ее автор Симаков А.А. заслуживает присвоения степени магистра по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» и магистерская программа «Материаловедение и технологии новых материалов».

Отзыв составил доцент каф. «КиИМ»

ФГБОУ ВО «ПГУ» к. т. н., доцент



Батрашов В.М.

РЕЦЕНЗИЯ

на мастерскую диссертацию студента группы 19МТм1
ФГБОУ ВУ «Пензенский государственный университет»

Симакова Алексея Александровича

Тема выпускной квалификационной работы: «Разработка магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе».

Пояснительная записка Симаков А.А. выполнена в соответствии с заданием на магистерскую диссертацию и содержит следующие разделы: введение; общие сведения о магнезиальных вяжущих, где приводится технология получения магнезиальных вяжущих и материалы на основе магнезиальных вяжущих; исходные материалы и методы проведения исследований в которой приводятся материалы используемые в работе, оборудование и методы проведения исследований; разработка магнезиального вяжущего из доломитов, исследование разложения доломита при обжиге, в данном разделе приводится исследование влияния температуры обжига на свойства доломита и разложения доломита на две составляющих, параметры необходимые для получения магнезиального вяжущего из доломитов; получение материалов на основе магнезиального вяжущего в данном разделе приводятся получаемые материалы на основе магнезиального вяжущего, описываются особенности взаимодействия продуктов гидратации магнезиального вяжущего с заполнителем, исследуются физико – механические свойства материалов на основе магнезиального вяжущего из доломита.

На сегодняшний день наблюдается активное развитие всех отраслей промышленности, в том числе и строительной. Работа является актуальной в связи с тем, для сохранения в дальнейшем активного развития промышленности необходимы материалы, для получения которых требуется меньшее количество ресурсных и энергетических затрат. В связи с чем во всём мире

всё большее внимание уделяется материалам на основе магнезиальных вяжущих.

Пояснительная записка и презентация выполнены в соответствии с ГОСТ и ЕСКД. В презентации магистерской диссертации автор приводит: актуальность выбранной области исследования; исследование влияния температуры обжига на свойства доломита; процесса разложения доломита при обжиге и влияние добавки – интенсификатора на температуру обжига; особенности взаимодействия продуктов гидратации магнезиального вяжущего с заполнителем; физико – механические свойства материала на основе магнезиального вяжущего из доломитов.

Замечания по выпускной квалификационной работе: в разработке магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе следует использовать рисунки без закрашенного фона.

Магистерская диссертация Симакова А.А. выполнена на требуемом уровне, соответствует заданию, содержит необходимый наглядный материал. Считаю, что магистерская диссертация может быть допущена к защите в ГАК, а ее автор заслуживает присвоения квалификации магистра по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов».

К.т.н., инженер-технолог

АО ФНЦП «ПО «Старт» им. М.В. Проценко»



(подпись, дата)

Чижова Е.В.

Оглавление

Введение.....	4
1 Технология магнезиального вяжущего и материалов на его основе.....	7
1.1 Общие сведения о магнезиальном вяжущем.....	7
1.2 Технология получения магнезиального вяжущего.....	11
1.3 Материалы на основе магнезиального вяжущего: получение, свойства и применение.....	19
1.4 Патентный поиск.....	22
2 Исходные материалы и методы проведения исследований.....	37
2.1 Исходные материалы.....	37
2.2 Методы проведения испытаний.....	40
3 Разработка магнезиального вяжущего из доломитов.....	58
3.1 Исследование разложения доломита при обжиге.....	58
3.2 Определение параметров получения магнезиального вяжущего из доломитов.....	63
4 Получение материалов на основе магнезиального вяжущего.....	70
4.1 Особенности взаимодействия продуктов гидратации магнезиального вяжущего с различными заполнителями.....	72
4.2 Физико – механические свойства материалов на основе магнезиального вяжущего.....	78
Заключение.....	81

Список литературы.....	84
Приложение А.....	88

Введение

Производственная отрасль в настоящий момент времени быстро развивается, используются новые материалы, применяются новые технологии их производства, которые способствуют снижению энергетических, ресурсных затрат, при этом позволяют получать материалы с высокими физико - механическими свойствами, что необходимо для дальнейшего развития, что в свою очередь приводит к расширению номенклатуры магнезиальных вяжущих [1].

Магнезиальные вяжущие вещества являются тонкомолотыми порошками, состоящие из оксида магния, для производства магнезиальных вяжущих используются высокомагнезиальные породы, такие как: брусит, магнезит и доломит. Брусит и магнезит распространены на территории России, однако не в таком количестве как доломит, поэтому они полностью востребованы в другой отрасли, в производстве огнеупорных материалов на их основе [2].

Месторождений доломита в России более 100, так же доломит является побочным продуктом при добыче магнезита и брусита, а так отходом огнеупорного производства, поэтому является не востребованным материалом для производства огнеупоров [3].

Магнезиальные вяжущие обладают такими свойствами как: быстрым набором прочности, высокой прочностью на сжатие и изгиб, высокая прочность сцепления с поверхностью. Так же магнезиальные вяжущие обладают следующими преимуществами: стойкость к трещинам, отсутствие усадки при твердении, так же обладают высокой пластичностью и «оздоравливающим эффектом». Так же имеются и недостатки: высокая коррозионная активность, агрессивность к стальным частям арматуры [4].

Обладая такими свойствами, магнезиальные вяжущие применяются для производства теплоизоляционных материалов, искусственного мрамора,

промышленных и бытовых полов, а так же для изготовления кислотоупорных бетонов и бетонов предназначенных для защиты от радиации.

Таким образом, цель работы – разработка магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе. Для достижения поставленной цели, необходимо решить ряд задач:

- а) провести аналитический обзор в области получения магнезиальных вяжущих;
- б) выбор исходных материалов и оборудования для проведения исследований;
- в) исследование процесса обжига доломита;
- г) разработка магнезиального вяжущего из доломита исследование его механических свойств;
- д) разработка материалов из магнезиального вяжущего на основе доломита исследование их механических свойств.

Научная новизна данной работы заключается в исследовании обжига доломита, определение влияния добавки – интенсификатора на процесс обжига, исследование прочностных свойств материалов на основе магнезиального вяжущего из доломита Пензенской области.

Практическая значимость.

В ходе исследований доломита, выявлено, что на его основе возможно получение магнезиального вяжущего и материалов, обладающих полученными свойствами.

Методология и методы исследования.

Процесс исследования включал в себя теоретический анализ научно – технической информации и экспериментальную проверку выдвинутых предложений. В процессе анализа теоретических сведений, нормативно – технической и патентной информации выдвинуто предложение о получении магнезиального вяжущего из доломита. Для изготовления опытных образцов проводился обжиг, для определения прочностных свойств, применялись ис-

пытания на сжатие и изгиб. Для выявления структурных изменений использовался метод электронной микроскопии.

Степень достоверности и апробация результатов.

Исследования проводились на поверенном оборудовании в соответствии с ГОСТ, количество образцов для проведения исследования выбиралось согласно ГОСТ для каждой методики. Что обеспечивает достоверность результатов.

Согласно данным исследованиям были сделаны соответствующие публикации представленные в секции №1 Сборника трудов по материалам III Всероссийского конкурса научно – исследовательских работ «Инновации в науке и практике 2020», в секции №3 сборника статей XXIV Международной научно – технической конференции «Современные технологии в машиностроении 2020». Журнал «Известия ВолГТУ», серия Сварка взрывом и свойства сварных соединений № 11 2020.

Процесс исследования проводился следующим методами: анализ литературы, анализ патентной информации, анализ нормативно – правовой документации по теме работы, обобщение полученной информации, теоретический анализ и синтез.

Структура работы состоит из введения, четырёх глав и заключения. Введение раскрывает актуальность работы, объект и предмет исследования, поставленные цели и задачи, предполагаемый результат, методы исследования и краткое описание структуры работы. В первой главе рассмотрены общие сведения, технология магниезиальных вяжущих, патентный обзор. Во второй главе рассмотрен выбор исходных материалов, применяемое оборудование, методика исследования. В третьей главе рассмотрен процесс обжига доломита при различных температурах и сделан вывод по каждому температурному интервалу обжига, в четвёртой главе показаны результаты получения материалов на основе магниезиального вяжущего из доломита.

1 Технология магнезиального вяжущего и материалов на его основе

1.1 Общие сведения о магнезиальном вяжущем

Магнезиальными вяжущими веществами являются тонкомолотые порошки, которые состоят в основном из MgO , полученных путём обжига магнезиальных пород. В настоящее время активно развивается строительная отрасль, используются современные энерго- и ресурсосберегающие технологии получения строительных материалов, а основные материалы, которые в ней применяются: цементно-песчаная смесь, специализированные составы на основе клея и так далее, дорогие и затратные в производстве. Поэтому всё большее внимание уделяется строительным материалам, на основе магнезиальных вяжущих [1].

Высокомагнезиальное сырьё природного происхождения делится на несколько групп: первая группа кристаллические магнезиты, ко второй группе относятся бруситы и гидромагнезиты, к третьей группе относятся доломиты.

Магнезиальные вяжущие получают из магнезитов и бруситов, а так же доломита. Однако магнезиты и бруситы используется в производстве огнеупорных материалов, пластмасс и так далее. Месторождения их распределены не равномерно по территории России. Доломит более распространён по сравнению с магнезитами и бруситами, насчитывается коло 100 месторождений на территории России а суммарный запас составляет коло 9 млрд тонн, является либо невостребованным сырьём, является отходами огнеупорного производства. Из-за не востребованности в производстве, скопившееся доломитовое сырьё наносит вред окружающей среде, поэтому это делает его ещё более актуальным для производства магнезиальных вяжущих на его основе.

Доломитом является двойной карбонат кальция состав и имеет кристаллическую решётку показанную на рисунке 1.

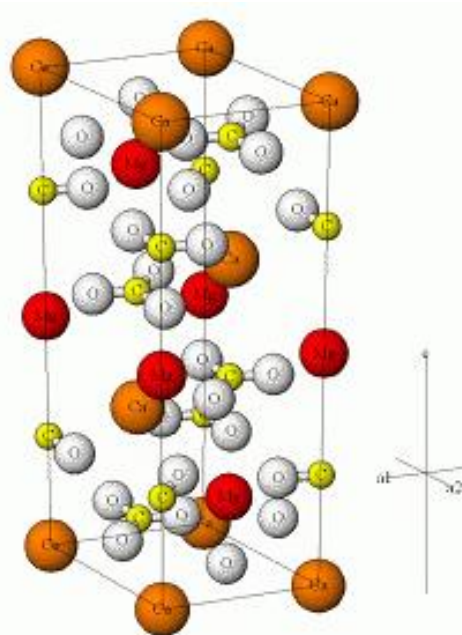


Рисунок 1 – Кристаллическая решетка доломита

Доломиты являются сопутствующей породой во время добычи магнетитов, а затем полностью складывается в отвалах, из-за большого скопления доломита в отвалах он оказывает большую нагрузку на окружающую среду. Основной особенностью во время обжига доломитовой породы, является разложение доломита на две стадии. Во время первой стадии образуется оксид магния, который необходим для магнезиального вяжущего. На второй стадии образуется оксид кальция, он оказывает негативное влияние на свойства и качество вяжущего.

В момент разложения две стадии накладываются друг на друга, и протекают практически одновременно, что затрудняет в промышленном объёме получить качественный порошок вяжущего. Для получения качественного вяжущего требуется точно соблюдать режимы обжига. Основной проблемой является то, что на большей части существующего обжигового оборудования соблюдать точный режим обжига невозможно, что и является причиной отсутствия массового производства магнезиальных вяжущих из доломитов.

Так же к магнезиальным вяжущим относят каустический магнезит MgO который состоит из оксида магния. Каустический магнезит получают из горной породы магнезит, данная порода состоит из углекислой соли магния MgCO_3 , которая может быть либо в кристаллическом, либо в аморфном состоянии и в зависимости от процентного содержания примесей в составе, цвет кристаллического магнезита может варьироваться от белого до жёлтого, а аморфный магнезит в основном обладает белым цветом. Для затворения каустического магнезита используют растворы хлористого магния, сернокислого магния, реже применяют хлорид цинка и дисульфид железа [2].

Брусит представляет собой гидроксид магния Mg(OH)_2 , состав брусита следующий: Mg 69,1 % , H_2O 30,9 %, так как содержания MgO в брусите высокое, а CO_2 отсутствует, то переработка брусита является более экологичной, чем магнезита, но месторождения брусита в России редки, самое крупное месторождение это Кульдурское, его запасы составляют около 4 млн. тонн. Так же в бруситовой породе в виде примесей находятся: доломит, магнезит, кальцит и другие, что сказывается на сырье и может приводить к снижению его качества.

Кристаллические магнезиты представляют собой древние осадочные толщины. В России месторождения данных магнезитов располагаются в Приволжском, Уральском и дальневосточном округах. Данные породы имеют кристаллическую структуру и набором примесных минералов, что так же сказывается на их свойствах. В составе таких магнезитов находятся следующие примеси: кальцит, доломит, карбонат, железо. Карбонаты не равномерно распределены в породе, они изменяют скорость течения процессов при термообработке в отдельных кусках, что приводит к снижению характеристик, например огнеупорной продукции, данные примеси переходят в активные оксиды. Так же на конечные свойства влияют такие примеси как: углисто – хлоритовое вещество, данное вещество является полиминеральной примесью, состоит из магнезиального хлорита, пирита, мусковита, графита и биотита. Оно располагается между зёрнами магнезита в виде плёнок, а затем ло-

кализируется в микротрещинах породы. Если данная примесь присутствует в составе кристаллического магнезита в значительных количествах, то она оказывает существенное влияние на процесс разложения породы.

Так же данная примесь имеет не равномерное распределение в породе, что приводит к не равномерному обжигу и получению не активного магнезального вяжущего.

Пелитоморфный магнезит имеет скрытокристаллическую структуру. Основные запасы пелитоморфного магнезита находятся в Приволжском округе. Основной примесью, которая находится в большом процентном отношении в составе, является гидросиликаты магния, а так же серпентины, антофиллиты, тальк. Данные магнезиальные минералы имеют ступенчатую дегидратацию при температурах от 1000 до 1100 °С, это в свою очередь затрудняет выделению из них оксида магния. Кроме этого присутствует и другой процесс, а именно выделение воды из гидросиликатов, он препятствует кристаллизации периклаза, который образуется из магнезита. Всё это приводит к повышению энергозатрат на производство порошков вяжущих.

Кроме магнезиальных вяжущих в строительной отрасли используются другие материалы такие как: известковые вяжущие, гипсовые вяжущие, строительный гипс и его разновидности, ангидритовое вяжущее, жидкое стекло и так далее [3].

Магнезиальное вяжущее можно получить не только из доломита, брусита и магнезита, но и из серпентина, дунита, оливины из них можно получить низкомарочные магнезиальные вяжущие. Однако, затраты которые идут на получение вяжущих из данных материалов не окупаются, так как полученный материал имеет низкую прочность и качество, такие вяжущие могут применяться для неответственных строительных объектов.

Магнезиальные вяжущие имеют ряд преимуществ, а именно: высокая технологичность, быстрый набор прочности при твердении в естественных условиях, энергоэффективность за счет отказа от тепло-влажностной обработки, высокая биостойкость, высокая стойкость к истирающим нагрузкам,

не пылят, не искрят, пожаробезопасны. Основным их преимуществом является то, что затраты энергии на их производство тратиться меньше, чем на портландцемент.

Отсюда можно сделать вывод, что высокомагнезиальные породы такие как: магнезитовая, бруситовая, доломитовая имеют основное отличие, это минералогический состав и своим происхождением. Что в свою очередь влияет на процесс обжига и получение магнезиальных вяжущих.

1.2 Технология магнезиального вяжущего

Одним из важных условий при получении магнезиального вяжущего высокого качества является подготовка сырья к обжигу, за счёт измельчения и классификации свойства материала, который будет обжигаться, усредняются. Однако проблема в том, что на многих предприятиях не прибегают к классификации, то есть в печь поступают как крупные, так и мелкие куски сырья, что приводит к тому, что обжиг сырья будет распределяться не равномерно, будет неравномерно разложение сырья. Не равномерная скорость разложения приводит к недожогу в более крупных фракциях, либо к пережогу в мелких фракциях. Решением данной проблемы может быть следующим: для того чтобы усреднить качество сырья перед обжигом, необходимо тонкое измельчение горной породы, а затем формировать гранулы определённого размера. Данной решение увеличивает затраты на предварительную подготовку, это является основным недостатком, положительные стороны следующие: получается однородный продукт, возможность добавления модифицирующих добавок, снижение пылеуноса [3].

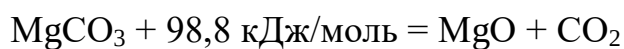
Основным и наиболее ответственным этапом в получении магнезиальных вяжущих является обжиг.

Производство магнезиального вяжущего из магнезитов и бруситов в настоящее время очень развито, помимо бруситов и магнезитов в высокомаг-

незиальному сырью относят и доломит. Так разрабатываются технологии для снижения энергозатрат при производстве. Магнезиальное вяжущее получают с помощью термической обработки исходного магнезиального сырья.

Наиболее изученным является производство магнезиальных вяжущих из магнезита и брусита, их получают путём умеренного обжига в температурном диапазоне от 800 до 1000 °С, производство магнезиальных вяжущих из доломита развито в меньшей степени, связано это с тем, что в доломите примеси распределены не равномерно, что приводит к не равномерному обжигу.

Магнезит – это карбонат магния MgCO_3 состав магнезита следующий: MgO – 47,62 % и CO_2 – 52,38 %. Температура обжига магнезита находится в диапазоне от 1500 до 1650 °С, плотность обожжённого порошка составляет 10 % для плотных зёрен, 30 % для пористых. В процессе обжига магнезита происходит диссоциация карбоната магния. Обжиг магнезитовой породы осуществляется либо в шахтных печах, либо во вращающихся печах. Разложение магнезита во время обжига происходит по следующему уравнению.



Для получения окиси магния, которая предназначена для хлорирования, чтобы получения безводный хлористый магний, обжиг проводится при температуре от 700 до 800 °С. Если обжиг проводить при более высокой температуре происходит снижение химической активности, что ухудшает показатели хлорирования [4].

Температура в шахтных печах находится в диапазоне от 700 до 800 °С, в вращающихся от 900 до 1000 °С, более высокую температуру по сравнению с шахтными печами можно объяснить тем, что материал во вращающихся печах по времени находится меньше. Шахтные печи имеют производительность, от 20 до 30 тонн в сутки, у вращающихся печей производительность от 50 до 120 тонн в сутки. Длину вращающейся печи условно делят на несколько зон: зоны подогрева и декарбонизации, зоны спекания и охлаждения.

После обжига материал дробят в мельницах, помол магнезита должен быть очень малым, от 5 до 25 % и затем упаковывают в металлические барабаны. Шахтная печь показана на рисунке 2, вращающаяся печь на рисунке 3.

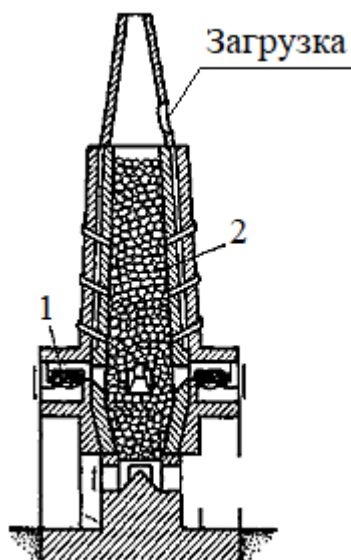


Рисунок 2 – Шахтная печь с выносными топками: 1– топливо; 2 – сырье

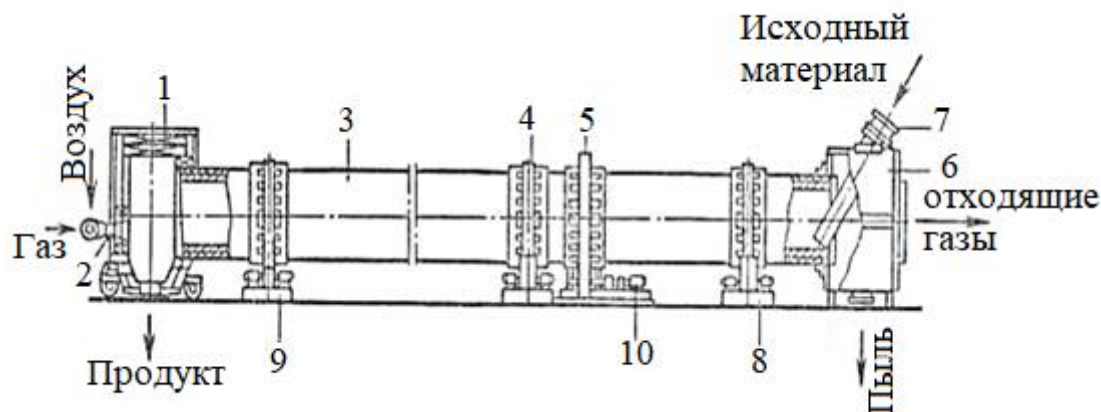
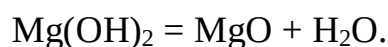


Рисунок 3 – Вращающаяся печь: 1–откатная головка; 2–горелка; 3–барабан; 4–бандаж; 5–венцовая шестерня; 6–пыльная камера; 7–наклонная течка; 8–опорная станция; 9–опорно – упорная станция; 10–механизм привода

В свою очередь магнезит делиться 4 марки: ПКМ – 88, ПКИ – 87,

ПКМ – 83, ПКМ – 75, содержания магния в данных вяжущих составляет, 88, 87, 83, 75 % соответственно. Основным при обжиге магнезита является высокий процент уноса пыли, который составляет от 20 до 25 %, так же не менее важным недостатком является высокая температура отходящих газов, которая составляет около 900 °С.

Брусит является гидроксидом магния $Mg(OH)_2$ состав брусита следующий: Mg – 69,1 % , H_2O – 30,9 %. Брусит в зависимости от примесей может иметь различные цвета: белый, серый, зеленоватый. При температуре обжига от 400 до 550 °С брусит разлагается по уравнению.



Средний минеральный состав породы по сортам приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Минеральный состав

Сорт	Содержание минералов, %		
	Брусит	магнезит	доломит
1	не менее 94	1,0...1,5	2,0...3,0
2	не менее 90	1,5...2,0	4,0...5,0
3	не менее 80	2,0...3,0	6,0...7,0
4	не менее 60	7,0...8,0	7,0...9,0

Повышение температуры обжига до 1000 °С брусит переходит в периклаз, так же формируются огнеупорные свойства. Так же температура обжига оказывает влияние на активность, склонность к кристаллизации полученного MgO . При температуре обжига 500 °С дисперсность продуктов обжига приближается к максимальным значениям, при температуре выше 900 °С снижается активность получаемого продукта, что объясняется кристаллизацией MgO . Оптимальной температурой обжига брусита находится в диапазоне от 900 до 1000 °С.

Получение вяжущего из доломита, путем обжига доломитовой породы проводят при температуре от 700 до 830 °С, в течение 10 или 30 минут. Содержание оксида магния и кальция в обожжённой доломитовой породе опре-

деляется по потерям во время прокаливания, такие потери могут составлять от 8,8 до 28,3 % при температурном интервале от 700 до 830 °С.

При температуре 800 °С образуется известь CaO , образование извести объясняется резким повышением густоты вяжущих, а так же на её гашение уходит значительное количество затворителя. Известь негативно сказывается на прочности, а так же на формировании структуры камня. Большое содержание оксида магния влияет на скорость схватывания, иными словами, чем больше активного магния, тем выше скорость схватывания, при этом процентное содержание активного магния зависит от температуры обжига. Процентное содержание активного оксида магния от температуры обжига, показан на рисунке 4.

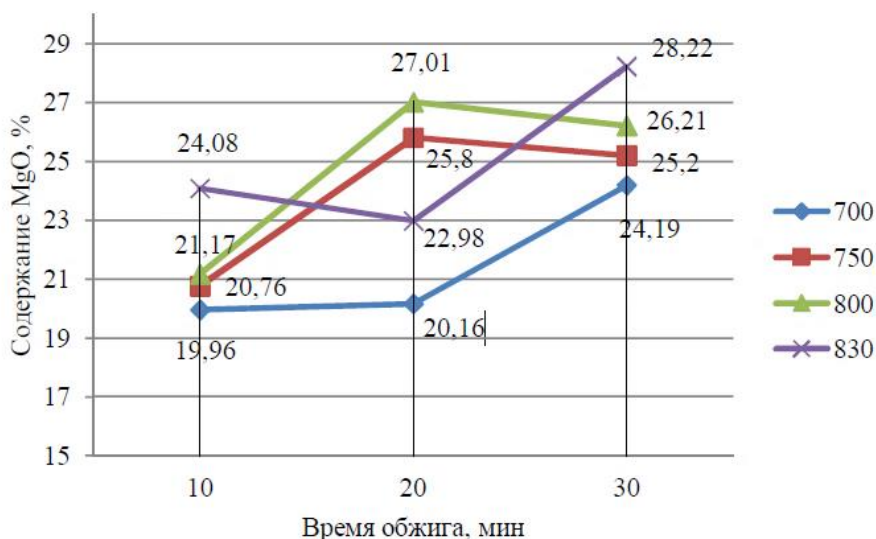


Рисунок 4 – Зависимость процентного содержания активного оксида магния MgO от времени обжига полученного при температурах обжига 700, 750, 800, 830 °С

Для снижения доломита к гидратации и улучшения спекания трудно-спекимых доломитов используется добавка не молотой железной окалины в количестве до 3 %. Так же хорошо спечённый доломит получается при температуре обжига примерно 2000 °С с добавкой малозольного кокса.

Так же для того, чтобы получить качественный порошок вяжущего, трудноспекаемый доломит обжигают с предварительной активацией, для этого необходимо проводить обжиг природного доломита при температуре от 1200 до 1400 °С, при этом происходит превращение в каустик. После чего каустик размалывают в порошок, данный порошок содержит около 70 % зёрен размером менее 0,075 мм [5].

Магнезиальные вяжущие затворяют растворами хлорида магния и сульфата магния, в таком случае процесс гидратации протекает быстрее, в результате чего образуется гидрат оксид хлорид магния, который в свою очередь уплотняет, данные затворители сообщают наибольшую прочность, однако если затворение производить водой, это приводит к ухудшению свойств. Доломит затворяют водными растворами хлористого и сернокислого магния. При затворении данными растворами повышается растворимость оксида магния и ускоряется процесс твердения, повышается прочность до 30 МПа, твёрдость доломита составляет от 3,5 до 4 и плотность составляет от 2,8 до 3 г/см³.

Для затворения магнезиальных вяжущих на основе доломита используются растворы концентрированных солей: хлорида магния и сульфата магния, сернокислого магния.

Сульфат магния так же используется в качестве затворителя, является бесцветным кристаллическим веществом, температура плавления составляет 1140 °С, плотность 2,6 г/см³, растворимость в воде при 20 °С составляет 35,5%, при 100 °С составляет порядка 70 %.

Данная соль присутствует в составе различных минералов таких как: кизерит, эпсомит, астраханит и другие. В основном месторождения сульфата магния находятся в озёрах, добывают вместе с поваренной солью.

Получают сульфат магния, путём упаривания раствора до плотности от 1,2 до 1,3 г/см³ из данного раствора выделяется $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в составе которого присутствует примесь хлорида натрия. Содержание семиводного сульфата составляет от 30 до 95 %.

Так же есть ещё один способ получения сульфата магния, данный способ основан на вымораживании растворов в предназначенных для этого открытых бассейнах, процесс протекает при температуре минус 5 °С.

Сульфат магния имеет обширную область применения, он используется в медицине, применяется в дорожных работах и обустройстве дорог, используется в качестве затворителя магнезиального вяжущего, применяется текстильной промышленности, также используется в качестве пропитки для изготовления огнестойких составов.

Для получения магнезиального вяжущего высокого качества из доломита при обжиге используют добавки – интенсификаторы такие как: нитрат калия, хлорид калия, нитрат натрия, хлорид натрия и другие.

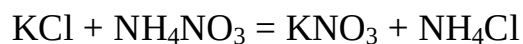
Суть данных добавок сводится к снижению температуры разложения MgCO_3 , при этом, не оказывая особого влияния на CaCO_3 , влияния интенсификаторов определяется влиянием сочетанием анионов и катионов добавок.

Нитрат калия KNO_3 представляет собой неорганическое вещество, бесцветное, в природе встречается в виде минерала нитрокалита, самое крупное его месторождение находится в Индии, образуется в ходе разложения азотсодержащих веществ, затем происходит связывание с аммиаком, который выделяется нитробактериями.

Нитрат калия хорошо растворяется в воде, при нормальной температуре порядка 25 °С, его растворимость составляет около 38 г, так же поддаётся очистке путём перекристаллизацией, потери при этом не велики, что связано с высокой растворимостью в воде при нагревании.

Также является очень сильным окислителем, вступает в реакцию с горючими веществами.

Нитрат калия получают путём взаимодействия нитрата аммония и хлорида калия, в ходе данной реакции образуется нитрат калия и хлорид аммония, реакция проходит по уравнению:



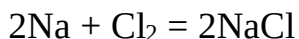
Область применения нитрата калия довольно большая, в пиротехнике, в качестве удобрения, так же применяется в электровакуумной промышленности и оптическом стекловарении, так же применяется в качестве сильного окислителя в металлургии и используется в качестве добавки при разложении доломита [6].

Нитрат натрия или натриевая селитра, это бесцветные кристаллы, встречается в виде минеральной чилийской селитры, данная селитра гигроскопична. Температура плавления составляет порядка 310 °С, плотность около 2,3 г/см³, хорошо растворяется в воде, при температуре 20 °С растворимость составляет примерно 88 г. Самое крупное месторождения нитрата натрия находится в Чили, получают нитрат натрия при взаимодействии с медью при нагревании и в присутствии концентрированной кислоты, получают нитрат натрия по уравнению.



Область применения так же обширна, применяют в сельском хозяйстве в качестве удобрения, используется в металлургии, в медицине, в текстильной промышленности, используется в качестве добавок при получении магниальных вяжущих.

Так же в качестве добавки – интенсификатора используется хлорид натрия NaCl, хлорид натрия в значительном количестве содержится в морской воде, так же встречается в виде минерала галита или каменной соли. Крупнейшие месторождения среди озёр в России являются Эльтонское, Кучукское и другие, в основном эти месторождения находятся в Сибири. Получить хлорид натрия так же можно и химическим способом, путём взаимодействия натрия и хлора, согласно уравнению.



Хлорид натрия применяется в пищевой промышленности как поваренная соль, так же используется в медицине, в коммунальном хозяйстве в качестве технической соли, в химической промышленности.

Таким образом, производство магнезиального вяжущего из брусита и магнезита осуществляется при температурах свыше 1000 °С, а доломит при температурах от 700 до 830 °С, при этом оптимальная температура обжига является 750 °С отсюда можно сделать вывод, что получение магнезиальных вяжущих из доломита является менее энергозатратным по сравнению с бруситом и магнезитом.

1.3 Материалы на основе магнезиального вяжущего: получение, свойства и применение

Магнезиальные вяжущие применяются не только в промышленности, но и используется для получения материалов на их основе, такие как: магнезиальные бетоны, стекломagneзиальные листы.

Сырьём для получения магнезиального цемента, с помощью которого и получают магнезиальный бетон, используются некоторые отходы производства: магнезиально-каустическую пыль и электрошлаки магниевых сплавов. Магнезиально – каустическая пыль образуется при производстве пиромагнезита, его получают во вращающихся печах при температуре обжига порядка 1600 °С, мелкие частицы полубожжённого и каустического магнезита при разложении в зоне нагрева, до зоны спекания не доходят и выносятся из печи с помощью отходящих газов. Процентное количество уносимой пыли достигает от 10 до 12 %, основным недостатком данного сырья является непостоянный химический состав, это в свою очередь приводит к нестабильным показателям механических свойств [6].

Магнезиальные бетоны это композиционные, безобжиговые огнеупорные материалы, которые состоят в основном из каустического магнезита, солей магния и имеют различные наполнители такие как: опилки, древесная стружка, резиновая крошка и другие. Магнезиальные бетоны приобретают

свойства в несколько случаях таких как: при затвердевании, при нормальной температуре или при нагреве до температуры не выше 600 °С.

Магнезиальный бетон отличается от цементного, высокой технологичностью во время укладки, быстрым набором прочности при изгибе и сжатии, низким коэффициентом теплопроводности и истираемости.

У магнезиальных бетонов свойства зависят от свойств магнезиального вяжущего, а так же зависят от того какой применяется жидкий затворитель и от добавок.

Есть возможность получения магнезиальных бетонов с достаточной твёрдостью, при использовании в качестве затворителя воду, однако прочность при растяжении будет не высокой от 10 до 12 кг/см². В зависимости от того, какой наполнитель используется при получении магнезиальных бетонов, они подразделяются на ксилолиты, где в качестве заполнителя используются органические опилки, фибролиты здесь в качестве заполнителя применяется длинноволокнистая органическая масса, кремнелиты в качестве наполнителя используется кремниевая мука.

Используемый для получения магнезиальных бетонов цемент, который должен содержать от 75 до 87 % оксида магния, удельный вес должен находиться в пределах от 3,1 до 3,4 г/см³. Магнезиальные бетоны применяются для изготовления полов в различных помещениях, в цехах с большой нагрузкой. Так же материалы на основе магнезиальных вяжущих применяются в качестве облицовочных материалов.

Недостатками магнезиальных бетонов является то, что они обладают низкой стойкостью к воздействию кислот, некоторых солей, обладают коррозионной агрессивностью к изделиям из алюминия и стали и теряют прочность и длительном хранении в воде.

Ксилолит изготавливается на основе магнезиального вяжущего с использованием древесных опилок в качестве заполнителя, применяется для монолитных полов. Данный материал негорючий, обладает низкой теплопровод-

ностью, при невысокой плотности имеет хорошую прочность и малую истираемость.

Пеномагнезит это материал на основе магнезиальных вяжущих, является аналогом неавтоклавногo пенобетона. Пеномагнезит обладает высокой прочностью и прочностью, данный свойства имеют регулируемые значения в достаточно широком диапазоне, что в свою очередь позволяет получать теплоизоляционные изделия плотностью до 500 кг/см^3 и прочностью примерно 3,5 МПа.

Стекломагнезиальные листы или магнезитовая плита, получают на основе магнезиальных вяжущих, в качестве добавки используется древесная стружка и стекловолокно, перлит [7].

Является отделочным материалом, применяется практически во всех сферах строительства. В процессе изготовления не применяются формальдегидные смолы, и другие вредные вещества. Технология производства стекломагнезиальных листов следующая: все компоненты, которые входят в состав, перемешиваются в смесители в сухом виде, затворение осуществляется хлоридом магния, данный раствор готовится отдельно и затем подаётся в смеситель и производится формовочная смесь.

Далее смесь укладывается в опалубку, которая находится на вибростолe и затем уплотняется до нужных значений, данные значения зависят оттого, какое используется магнезиальное вяжущее, после опалубка с формовочной смесью отправляется в зону набора прочности, в данной зоне температура составляет не менее 150°C .

После набора прочности, листы разрезаются на определённые размеры, замачиваются для удаления остатков соли, затем сушатся до 7 дней при температуре до 500°C .

Стекломагнезиальные листы имеют плотность от 0,8 до $1,05 \text{ г/см}^3$, прочность на изгиб от 10 до 22 МПа которая зависит от толщины листа.

Основными достоинствами стекломагнезиальных листов является: высокая огнеупорность, водостойкость благодаря этому листы не разбухают и

подходят для отделки в помещениях с высокой влажностью, обладают хорошей звуковой изоляцией и теплоизоляцией, так же имеют высокую морозостойкость.

Недостатки зависят от качества магнезиального вяжущего, в основном наиболее частыми недостатками являются: снижение огнеупорности вследствие добавления асбеста или извести и мела, так же высокое выделение солей приводит к более быстрому окислению различных металлоконструкций из стали и алюминия и приводит к гниению дерева. Основным недостатком стекломагнезиальных листов является высокая цена.

1.4 Патентный поиск

Патентное исследование представляет собой исследование технического уровня и тенденций развития объектов техники, а так же их патентоспособности и патентной чистоты и уровень компетентности фирмы или частного лица в данной области.

Цель данного исследования – магнезиального вяжущего из доломита и материала на его основе, поиск патентной информации.

В таблице 1 приведены элементы регламента поиска, в частности индексы МПК (международная патентная классификация), широта поиска, глубина поиска, предмет поиска, источник информации.

Исследуемый объект: получение магнезиальных вяжущих из доломита.

Вид исследований и вид поиска: патентные исследования, тематический поиск.

Наименование информационной базы (фонда): Патентные фонды: ФИПС (федеральный институт промышленной собственности).

Таблица 1 – Регламент поиска

Предмет поиска	Индекс МПК	Широта поиска	Глубина поиска	Источник поиска
1	2	3	4	5
Получение магнетиальных вяжущих из доломита.	C04B28/30	Россия	10 лет	Реестр изобретений РФФИПС
	C04B9/00	Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
		Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
		Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
		Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
		Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС

C04B28/30 – Составы строительных растворов, бетона или искусственных камней, содержащие неорганические связующие или реакционный продукт из неорганических и органических связующих.

C04B9/00 – Магнезиальные или аналогичные цементы

В ходе поиска были отобраны несколько патентов для анализа. В таблице 2 представлены отобранные патенты.

Таблица 2 – Отобранные для анализа патенты

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс МПК	Заявитель (патентообладатель), номер заявки, страна, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)
1	2	3	4
Получение магнезиальных вяжущих из доломита	Россия, <i>RU</i> 2603112 C1, C04B 28/30, C04B 9/00, Россия, <i>RU</i> 2681746 C1, C04B 9/00,	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (<i>RU</i>), 2015144943/03, Россия 19.10.2015 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». (<i>RU</i>), 2018116510, Россия 12.03.2019	Магнезиальное вяжущее на основе отходов доломитового и пеностеклового производства [8] Магнезиальное вяжущее [9]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Получение магнезиальных вяжущих из доломита	Россия, <i>RU</i> 2525390 C1, C04B40/00, C04C28/30,	Федеральное государ- ственное автономное об- разовательное учрежде- ние высшего профессио- нального образования «Волгоградский госу- дарственный универси- тет» (<i>RU</i>), 2013100561/03, Россия, 09.01.2013	Способ изготовления строительных материа- лов на магнезиальном вяжущем [11]
	Россия, <i>RU</i> 2389700 C1, C04B9/04	Никитенко А. А, Вилесов А. Д.(<i>RU</i>) 2009120704/03, Россия, 01.06.2009	Магнезиальное вяжу- щее [12]
	Россия, <i>RU</i> 0619689 C1, C04B9/20, C04B11/05	ООО «ТВЭЛЛ» (<i>RU</i>), 2016123009, Россия, 09.06.2016	Способ переработки доломита [13]
	Россия, <i>RU</i> 2506235 C1, C04B9/20	ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ», (<i>RU</i>), 2012134868/03, Россия, 14.08.2012	Способ получения до- ломитового вяжущего [14]

Краткое содержание отобранных патентов представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Краткое содержание отобранных патентов

Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс МПК	Краткое содержание (реферат)
Россия, RU 2603112 C1, C04B 28/30, C04B 9/00,	<p>Изобретение относится к строительной индустрии, а именно к получению модифицированного экономически выгодного вяжущего вещества на основе отходов доломитового производства. Технический результат заключается в повышении механической прочности, адгезионной прочности, стойкости к высолообразованию. Магнезиальное вяжущее на основе отходов доломитового и пеностекольного производства содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: обожженные отходы доломита от 75 до 80, фибра от 7,0 до 7,5, песок пеностекла от 6,5 до 8,0, затворитель от 6,5 до 10. Настоящее изобретение относится к строительным материалам и может быть использовано для получения различных изделий на основе магнезиального вяжущего. Известна сырьевая смесь для получения магнезиального цемента (SU 1560501, C04B 9/00, 1990). Она содержит каустический магнезит, раствор хлористого магния или бишофита, обработанный в автоклаве фосфогипс в смеси с доломитом и доломитовой известью в соотношении от 3:1:1 до 2:1:1 и дополнительно молотый доломит при следующем соотношении компонентов, мас. %: каустический магнезит от 45 до 50; раствор хлористого магния или бишофита от 4 до 6; обработанный в автоклаве фосфогипс в смеси с доломитом и доломитовой известью в соотношении от 3:1:1 до 2:1:19-26; молотый доломит от 25 до 35.</p> <p>Недостатком сырьевой смеси является усадка при отверждении, что снижает ее качество. Кроме того, недостатком смеси является низкая воспроизводимость ее физико-механических</p>

Продолжение таблицы 3

	<p>характеристик вследствие недостаточно определенного химического состава природных компонентов, использованных для приготовления смеси, также для приготовления необходим помол сырья до нужной фракции.</p> <p>Наиболее близким к данному изобретению является патент РФ N 2104979. Магнезиальное вяжущее включает порошкообразные компоненты - каустический магнезит как основу, смесь кальция сульфата, аморфной кремниевой кислоты и древесной муки как расширяющую добавку и дополнительно структурирующую тиксотропную добавку - аэросил гидрофобизированный при следующем их соотношении, мас. %: каустический магнезит от 76,2 до 80,7, кальция сульфат от 12,1 до 13,2, аморфная кремниевая кислота от 2,2 до 3,4, древесная мука от 4,8 до 6,3, аэросил гидрофобизированный от 0,2 до 0,9 и отвердитель - водный раствор магния хлорида или бишофита с плотностью 1200-1220 кг/м³ при соотношении порошкообразных компонентов и отвердителя, мас. %: от 55 до 60, от 40 до 45. Удельная поверхность аэросила от 300 до 380 м²/г. Недостатком является высокая себестоимость, за счет энергоемкости помола. Задачей настоящего изобретения является снижение себестоимости, повышение механических характеристик вяжущего, увеличение адгезионной прочности, стойкости к высолообразованию и утилизация отходов доломитового и пеностеклового производства. Поставленная цель достигается тем, что вяжущие получают путем обжига доломита на каустический и добавления к нему песка пеностекла и неорганической фибры при следующем соотношении, мас. %: Технический результат состоит в повышении прочности на сжатие, увеличении адгезионной прочности, стойкости к высолообразованию, дешевизне получаемой продукции (за счет использования изначально размолотых отходов доломита), экологичности, т.к. в качестве затворителя используются соли бишофита, выделяющихся в окружающую среду веществ и микроэлементов, типичных для морской воды</p>
--	---

Продолжение таблицы 3

	<p>Согласно формуле к обожженным отходам доломита добавляют песок пеностекла и волокна органической фибры с последующим затворением водным раствором бишофита.</p> <p>При затворении компонентов водным раствором бишофита интенсивно протекают процессы гидротации: на начальном уровне образуется пентооксигидрохлорид магния по следующей реакции</p> $5\text{MgO} + \text{MgCl}_{12} + 12\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_{12} \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O},$ <p>затем происходит перекристаллизация, этот процесс сопровождается выделением гидроксида магния:</p> $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mg}(\text{OH})_2.$ <p>Было установлено, что данное соединение кристаллизуется в виде игл и волокон, что придает повышенную прочность.</p> <p>В растворе образуется пленка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которая более растворима, и активный оксид магния вовлекается в процесс твердения.</p> <p>Полученный на таком вяжущем раствор обладает способностью удерживать влагу. Экспериментальным путем установлено, что такое соотношение компонентов вяжущего приводит к достижению технического результата. Кроме того, соотношение компонентов обеспечивает возрастание механической прочности, таким образом, изобретение имеет изобретательский уровень. Оптимальное содержание компонентов подтверждено испытаниями, проведенными в лабораторных условиях.</p> <p>Способ получения вяжущего осуществляется следующим образом: сырые доломитовые отходы размерами частиц (от 10 до 100 нм) обжигали на каустический доломит при температуре до 750 до 800 °С, добавляя песок пеностекла и волокна органической фибры, смесь затворяем водным раствором MgCl_2.</p>
--	--

Продолжение таблицы 3

Россия, RU 2681746 C1, C04B 9/00	Изобретение относится к области строительных материалов и может быть использовано для получения магнезиального цемента и различных изделий на его основе. Магнезиальное вяжущее содержит от 90 до 95 мас. % порошка каустического магнезита, полученного или из кристаллического/аморфного магнезита, или из гидромагнезита, или из брусита, или из их смеси, от 5 до 10 мас. % трилона Б в виде сухого порошка и жидкость затворения. При этом в качестве жидкости затворения вводят воду при водотвердом отношении 0,5. Техническим результатом является: упрощение технологии получения вяжущего.
Россия, RU 94015785 A1, C04B9/20	Изобретение относится к промышленности строительных материалов, преимущественно к производству магнезиальных цементов. Сущность изобретения заключается в том, что частичную нейтрализацию оксида магния, содержащегося в магнезите, осуществляют при обжиге магнезита, который ведут при от 500 до 700 °С, преимущественно от 570 до 620 °С, до обеспечения содержания оксида магния в обожженном магнезите в количестве от 24 до 35 мас.%, а выдержку смеси, полученной после добавления раствора магнийсодержащей соли, производят при от 90 до 120 °С. Достижимый технический результат заключается в повышении прочностных свойств магнезиального цемента и изготавливаемых строительных материалов при эксплуатации в условиях повышенной влажности, а также в снижении энергоемкости и длительности процесса.
Россия, RU 2525390 C1, C04B40/00, C04C28/30	Изобретение относится к области производства строительных материалов и может быть использовано для производства облицовочных плит (для внутренней и наружной отделки зданий) черепицы, полов, монолитных строительных элементов. Технический результат заключается в улучшении физико-механических характеристик строительных изделий при облегчении веса конструктивных строительных элементов, улучшении декоративных качеств готовых изделий (отсутствие высолов и стабилизация яркости цвета). Способ изготовления строительных материалов на магне-

	<p>зиальном вяжущем включает активацию магнезиального вяжущего, модифицированного заполнителя, пластификатора, пигмента методом механохимической модификации в твердом состоянии в условиях совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций. В активированную смесь добавляют водный раствор хлорида магния (водный раствор бишофита) и заполнитель. В качестве магнезиального вяжущего используют каустический магнезит с добавлением электропечного магнезита. В качестве модифицированного заполнителя сырьевая смесь содержит комплексный алюмосиликатный заполнитель, включающий SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Fe_2O_3, FeO, SO_3 в различных комбинациях и соотношениях, модифицированный в твердом состоянии оксидом или солью переходного металла методом механохимической модификации в условиях совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций, а также сырьевая смесь может содержать дополнительно слюду и фибры (натуральные, полимерные, металлические, стеклянные), причем отверждение смеси ведут при температуре от 10 до 90 °С в течение 1÷14 ч, а макромолекулярные структуры готовых изделий подвергают диффузионному процессу введения эмульсии масло/вода в присутствии поверхностно-активного вещества.</p>
--	---

Продолжение таблицы 3

<p>Россия, RU 2389700 C1, C04B9/04</p>	<p>Изобретение относится к составам вяжущего и может быть использовано при изготовлении уплотняющих и строительных материалов, в том числе в судостроении для уплотнения проходов кабельных трасс, в атомной и нефтеперерабатывающей промышленности, в производстве художественно-декоративных изделий.</p> <p>Магнезиальное вяжущее включает порошкообразные компоненты - каустический магнезит как основу, смесь кальция сульфата, аморфной кремниевой кислоты и древесной муки как расширяющую добавку и дополнительно структурирующую тиксотропную добавку - аэросил гидрофобизированный при следующем их соотношении, мас. %: каустический магнезит – 76,2, кальция – 80,7 сульфат – 12,1, аморфная кремниевая кислота – 2,2, древесная мука – 4,8, аэросил гидрофобизированный – 0,2, и отвердитель - водный раствор магния хлорида или бишофита с плотностью от 1200 до 1220 кг/м³ при соотношении порошкообразных компонентов и отвердителя, мас. %: от 55 до 60: от 40 до 45. Удельная поверхность аэросила от 300 до 380 м²/г. Технический результат - возможность регулирования реологических характеристик вяжущего в широком диапазоне от вязкотекучего до тиксотропного состояния, улучшение его герметизирующих свойств</p>
<p>Россия, RU 2506235 C1, C04B9/20</p>	<p>Изобретение относится к области строительных материалов, а именно к получению вяжущего из доломита, доломитизированного магнезита, и может быть использовано при изготовлении тяжелых бетонов, стеновых, теплоизоляционных, отделочных изделий, ячеистых бетонов, ксилолитовых и других материалов для гражданского и промышленного строительства. Технический результат заключается в повышении прочности и равномерности изменения объема материала при одновременном снижении температуры обжига и, соответственно, энергозатрат на получение вяжущего. Доломитовое сырье измельчают до фракции 0,5 мм, затем затворяют водным раствором шлама карналлитового хлоратора с содержанием сухого шлама от 1 до 1,7 % от массы сырья, формируют гранулы, обжигают их при температуре от 550 до 700 °С, охлаждают и раз-</p>

малывают до остатка на сите 008 не более 15 %.1 табл. Изобретение относится к области строительных материалов, а именно к получению вяжущего из доломита, доломитизированного магнезита, и может быть использовано при изготовлении тяжелых бетонов, стеновых, теплоизоляционных, отделочных изделий, ячеистых бетонов, ксилолитовых и других материалов для гражданского и промышленного строительства.

Известно, что вяжущими свойствами обладает материал, полученный в результате обжига доломитовых пород при температуре от 750 до 850 °С, его называют каустическим доломитом или доломитовым вяжущим. Недостатком производства такого вяжущего вещества является узкий температурный интервал между разложением магнезитовой и кальцитовой составляющих при обжиге. Снижение температуры обжига ниже критической для разложения магнезитовой составляющей (750 °С) резко снижает активность вяжущего и, соответственно, прочность камня, получаемого на его основе, а также вызывает неравномерность изменения объема камня и появление трещин. При температуре обжига доломита выше критической (850 °С) ухудшается качество вяжущего из-за появления в нем оксида кальция в результате начинающегося разложения кальцита, который приводит к образованию в камне также трещин при твердении, что недопустимо.

Известен способ получения извести (CaO), при котором для снижения температуры обжига пористый известняк пропитывают солевым раствором, природным рассолом, в количестве от 0,9 до 1,6 % от массы обжигаемого материала. Рассол включает: CaCl_2 , NaCl , MgCl_2 , KCl , SrBr_2 , Na_2SO_4 (RU 2098369, заявл. 04.03.1996, опубл. 10.12.1997). Пропитанное рассолом сырье обжигают при температуре от 850 до 900 °С и получают высококачественную известь. Но этот прием дает хороший результат, во-первых, при использовании высокопористых пород, а во-вторых, при получении извести из карбоната кальция, а мы рассматриваем возможность получения вяжущего из доломитовых пород. Известен способ получения обжигового магнезиальнохлоридного цемента, за-

ключающийся в высокотемпературной обработке магнезита с размером кусков от 3 до 5 мм на металлическом теплоносителе и с добавкой хлорида магния, вводимой в количестве от 1 до 3 % от массы исходной породы.

Недостатком предлагаемого способа является отсутствие данных по равномерности изменения объема образцов магнезиального камня, полученных из такого вяжущего, и в трудности воспроизведения в промышленных условиях этого способа.

Известна интенсификация процесса декарбонизации доломита при использовании добавки содового плава или кальцинированной соды), позволяющих снизить разложение MgCO_3 от 100 до 150 °С относительно температуры, при которой разлагается кальцитовая составляющая доломита, и получить активное доломитовое вяжущее с прочностью при сжатии уже в возрасте 7 суток твердения от 64 до 67 МПа. Однако равномерность изменения объема такого камня при твердении и возможность появления в нем трещин не контролируются.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является способ получения каустического доломита (*RU 2158241, C04 B9/00*, заявл. 15.01.98; опубл. 27.10.00), в котором исходное доломитовое сырье подвергают дроблению до размеров от 5 до 20 мм, затем орошают раствором хлорида магния плотностью от 1,2 до 1,3 г/см³ в количестве от 0,5 до 3,0 % от массы сырья. После этого осуществляют его термообработку нагреванием сначала от 450 до 550 °С в течение от 20 до 100 минут, а затем от 600 до 720 °С в течение от 5 до 25 минут. Далее полученное доломитовое вяжущее охлаждают и размалывают.

При использовании этого способа повышается качество доломитового вяжущего за счет интенсификации процесса обжига, увеличения доли химически активного оксида магния и уменьшения содержания в вяжущем материале свободного оксида кальция.

Однако такое вяжущее получается дорогостоящим из-за введения добавки хлорида магния и недостаточно технологичным при обжиге.

Изобретение решает задачу повышения прочности и равномерности изменения объема при одновременном снижении температуры обжига и, соответственно, энергозатрат на получение вяжущего. Это достигается тем, что доломитовое сырье измельчают до фракции 0,5 мм, затворяют водным раствором шлама карналлитовых хлораторов с содержанием сухого шлама от 1 до 1,7 % от массы сырья, формуют гранулы, обжигают их при температуре от 550 до 700 °С, охлаждают и размалывают в порошок с остатком на сите 008 не более 15 %.

Шлам карналлитового хлоратора является модифицирующей добавкой-минерализатором, которая на стадии нагрева активизирует процесс декарбонизации карбоната магния, не влияя на температуру декарбонизации карбоната кальция, благодаря дестабилизирующему действию ионов магния на кристаллическую решетку доломита через образование жидкой фазы в интервале температур, а при охлаждении способствует формированию кристаллов оксида магния за счет наличия зародышей кристаллизации в минерализаторе.

Обжиг при температуре от 550 до 700 °С, с добавкой от 1,0 до 1,7 % шлама карналлитового хлоратора, позволяет получить вяжущее, обладающее равномерностью изменения объема и марочной прочностью (в 28 суток твердения) не менее 70 МПа.

При введении в доломитовую шихту шлама карналлитового хлоратора менее 1 % обжиг при температуре от 550 до 700 °С не позволяет получить качественное вяжущее. Такой обжиг обеспечивает получение вяжущего с большим содержанием инертного карбоната магния, а камень, получаемый после его затворения водным раствором бишофита с плотностью 1,2 г/см³ (ГОСТ 1216 Порошки магнезитовые каустические) и затвердевания, имеет низкую прочность. Введение добавки в количестве более 1,7 % и обжиг от 550 до 700 °С приводит к образованию на поверхности изделий высолов. Обжиг исходной породы при температуре до 550 °С, с введением шлама карналлитового хлоратора от 1,0 до 1,7 %, приводит к получению вяжущего с большим содержанием

	<p>инертной части и, соответственно, с низкой прочностью.</p> <p>Вязущее, обожженное при температуре более 700 °С с добавкой шлама карналлитового хлоратора от 1,0 до 1,7 %, содержит значительное количество оксида кальция, что ведет к образованию трещин в получаемом камне.</p> <p>Доломитовое сырье измельчают до фракции 0,5 мм, затворяют раствором шлама карналлитовых хлораторов с содержанием сухого шлама от 1 до 1,7 % от массы сырья, формуют гранулы, обжигают их при температуре от 550 до 700 °С, охлаждают и размалывают в порошок с остатком на сите 008 не более 15 %.</p> <p>Доломит подвергали помолу до остатка на сите 05 не более 5 %, брали навеску в количестве 1000 г. Порошок затворяли водным раствором шлама карналлитового хлоратора, полученного путем растворения 10 г шлама карналлитового хлоратора (выпускающегося по ТУ 1714-457-05785388-99 «Шлам карналлитового хлоратора») в 150 г воды. Из полученной смеси формовали гранулы диаметром от 3 до 4 см, затем их помещали в печь и производили нагрев до 550 °С, далее гранулы выдерживали при этой температуре 1,5 часа и охлаждение проводили на воздухе в течение 3 часов. Затем гранулы измельчали до остатка на сите 008 не более 15 %. Из полученного порошка, путем его затворения водным раствором бишофита с плотностью 1,2 г/см³ изготавливали образцы-кубики с ребром 2 см для определения прочности и образцы-лепешки для определения равномерности изменении объема.</p> <p>Твердение происходило при влажности воздуха от 60 до 80 % и температуре воздуха 20±2 °С в течение 28 суток.</p>
--	---

В ходе анализа патентной информации, было сделано несколько выводов. Во-первых, использование доломита для получения вязущих связано со снижением затрат на производство и уменьшение себестоимости вязущего, а так же утилизации доломитовых отходов.

Во-вторых, повышение качества вяжущего на основе доломита является включение добавок, дробление доломита на мелкие фракции, а так же обжиг при температурах от 750 до 850 °С.

Обобщая информацию о получении магнезиального вяжущего из доломита, можно сказать, что магнезиальное вяжущее имеет большой спектр применения, а так же являются перспективным направлением в развитии строительных материалов.

Выводы по главе 1

Произведён аналитический обзор в области получения магнезиальных вяжущих из доломита и материалов на его основе, произведена классификация вяжущих веществ. Рассмотрены высокомагнезиальные породы такие как: брусит, магнезит, доломит, а так же процесс получения вяжущих из них. В результате аналитического обзора обоснован выбор доломита в качестве исходного материала, для магнезиального вяжущего.

Проведено патентное исследование в области получения магнезиального вяжущего из доломита. В результате было отобрано 6 патентов. В ходе анализа уделялось внимание процессу обжига доломита. Анализ показал, что доломит обжигается при определённой температуре, так же возможен вариант добавления различных добавок с целью улучшения его свойств.

2 Исходные материалы и методы проведения исследований

2.1 Исходные материалы

В качестве исходного материала для получения магнезиального вяжущего применяют доломит, доломит это карбонатная порода, которая состоит из карбонатов кальция и магния, присутствуют примеси кварцита, кальцита и гипса. Большая часть доломитов образовались экзогенным путём в морях и солёных озёрах [15].

Чистый доломит имеет следующий состав: MgO содержится около 22 %, CaO содержится 30,4 %, CO₂ содержится примерно 46 %. Полученный вяжущий цемент из доломита, обладает низкими свойствами по сравнению с вяжущим цементом, полученным из чистого магнезита. Основная причина, по которой используется доломит для получения магнезиального сырья широкая распространённость, насчитывается более 100 месторождений доломита, суммарные запасы его составляют примерно 9 млрд. тонн. Так же доломит по сравнению с магнезитом и бруситом является не востребованным сырьём, так же они практически полностью используются в огнеупорной промышленности.

Недостатком доломита является его непостоянный химический состав, неоднородность химического состава наблюдается даже в пределах одного месторождения.

Доломит находит применение в строительстве, металлургии, сельском хозяйстве и некоторых других отраслях промышленности. Простота обработки и высокая прочность делают применение доломита доступным для строительных и отделочных работ. Камень легко принимает любую форму. Из него изготавливаются плиты, обладающие хорошими фильтрационными свойствами, что позволяет улучшать микроклимат в отделанных помещениях. Доломит имеет следующий состав, который приведён в таблице 4.

Таблица 4 – Минералогический состав доломита

Месторождение	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, %	MgCO_3 , %	CaCO_3 , %	SiO_2 , %	Al_2O_3 , %	остальное, %
Пензенская область	87,1... 93,2	1,5...4,1	0,9... 2,3	2,0...3,1	0,3...0,8	до 6
Саратовская область	77,5...83,9	9,8...14,0	до 2	3,0...3,8	0,5...1,6	до 4
Нижегородская область	83,1...88,0	5,1...10,2	до 3	1,5...2,7	0,6...1,1	до 6
Пермский край	74,3...79,7	13,1...16,8	до 1	2,7...4,1	0,5...1,5	до 5
Республика Башкортостан	70,7...75,5	15,9...19,5	до 1	2,1...3,0	0,7...1,4	до 5

Доломит обладает устойчивостью к высоким и низким температурам и их перепадам, имеет долговечность и прочность, имеет низкую теплопроводность и не агрессивен к металлическим конструкциям.

Применяют доломит в строительстве, из него изготавливают мастики, штукатурки, облицовочные и тротуарные плитки. Помимо применения в строительной отрасли, его применяют и других отраслях промышленности, например, в огнеупорной промышленности для изготовления огнеупорного кирпича, так же применяют для изготовления стекла и керамики, посуды, пестицидов и другого [16].

В России есть три региона, где добывают доломит, а именно: Поволжский, Кавказский и Урал.

Карналлит минерал, состоящий из соединений калия, магния и хлора, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлит встречается в залежах зернистых масс, состав карналлит приведён в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав карналлита

Вид карналлита	Содержание, %				
	KCl	MgCl_2	NaCl	H_2O	Нерастворимый остаток
Природный карналлит	19,7	26,1	23,9	28,5	1,8
Искусственный карналлит	18,5	28,7	21,3	31,5	-

Карналлит обладает сильной гигроскопичностью, так же легко разлагается на воздухе на KCl и $MgCl_2$, в момент растворения в воде карналлит издаёт сильный треск, данное явление объясняется большим количеством пузырьков газа, после растворения в воде образуется густой рассол. Месторождение карналлита находится в Верхнекамском калиеносном бассейне на Урале [17].

Карналлит имеет плотность $1,6 \text{ г/см}^3$, температура плавления около 265°C , применяется в производстве металлического, так же применяется при получении магниезиальных вяжущих в качестве затворителя, так же применяется в пищевой промышленности.

Бишофит, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, является магниевой солью, а так же источником водного хлорида магния, месторождение бишофита в основном солеродные бассейны, в которых бишофит находится в смеси с другими минералами, например карналлит – бишофитные породы [20].

Так же есть чистые залежи бишофита, в Волгоградской области, легко растворяется в воде, его добывают при помощи подземного выщелачивания, на глубине залегания минерала осуществляют растворение сухого подземного пласта артезианской водой. Плотность бишофита составляет от $1,30$ до $1,32 \text{ г/см}^3$, имеет обширную область применения, используется в дорожном хозяйстве как противоголёрный реагент, в строительстве при получении ксилолита, так же применяется в получении магниезиальных вяжущих.

Для получения материалов на основе магниезиальных вяжущих использовались пески, месторождения которых находятся в Пензенской области, песок используется в качестве заполнителя, при получении композиционных магниезиальных материалов, которые находят применение в различных отраслях производства.

Таким образом, в качестве исходных материалов были выбраны: доломит, так как это самое распространённое магниезиальное сырьё, в качестве затворителя выбран бишофит, так как при затвердевании данный затворитель

обеспечивает высокую прочность, карналлит был выбран в качестве добавки – интенсификатора, данная добавка позволяет снизить температуру обжига.

2.2 Методы проведения испытаний

Испытания на изгиб и на сжатие проводят в соответствии с ГОСТ 310.4 – 81. Для определения прочности при сжатии образцов используется разрывная машина ИР 5145-500 предельная нагрузка до 500 кН, что обеспечивает нагружение образца в режиме чистого сжатия [18].

Для того чтобы компенсировать пространственные отклонения от не параллельности опорных граней образца, используется войлочная проставка. Разрывная машина может оснащаться специальным приспособлением для центрированной установки нажимных пластин, которые в свою очередь передают нагрузку образцу. Нажимные пластины должны изготавливаться из стали, твёрдость которой находится в диапазоне от 56 до 61 HRC₃. Пластины для передачи нагрузки на образец показаны на рисунке 5.

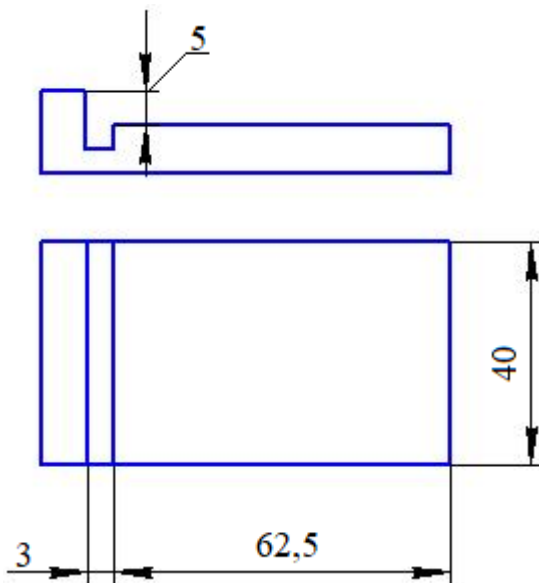


Рисунок 5 – Пластины для передачи нагрузки на образец

Пластинки допускается изготавливать без упоров в том случае если присутствуют приспособления обеспечивающие фиксацию данных пластин, на верхних и нижних опорных плитах разрывной машины, и так же обеспечивающие отцентрированное и совпадающем при прижиме по периметрам плоскостей.

Допускается взаимное смещение вертикальных граней, однако данное смещение не должно превышать 0,5 мм, упор должен, находится на расстоянии около 3 мм от одной из торцевых граней нижней или верхней пластинки, данный упор определяет положение испытываемого образца и не должен препятствовать деформации образца при испытании. Для проведения испытания изготавливают три образца.

Образцы устанавливают между пластинами таким образом, чтобы грани, которые в процессе изготовления прилегали к поверхностям формы, оказались на плоскостях пластинок, при этом упоры пластинок должны плотно прилегать к гладкой торцевой плоскости образца, затем образец совместно с пластинами центрируют на опорной плите разрывной машины.

Наращение нагрузки должны быть плавным, средняя скорость нарастания должна составлять примерно $2,0 \pm 0,5$ МПа/с. Так же рекомендуется использовать специальное приспособление, которое автоматически удерживает стандартную скорость нагружения образцов. Положение образца между нажимными пластинами показано на рисунке 6.

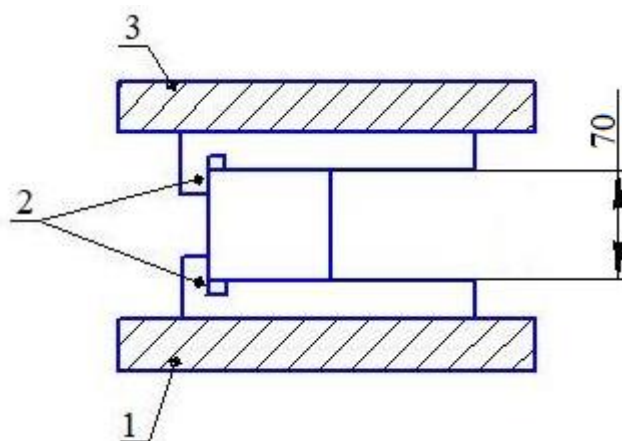


Рисунок 6 – Положение образца между нажимными пластинами:
1 – нижняя плита пресса, 2 – пластинки, 3 – верхняя плита пресса

После того, как образцы были установлены на плиты пресса, совмещают верхнюю плиту пресса с верхней опорной гранью образца, таким образом, чтобы их плоскости прилегали друг к другу, после чего образец нагружают, это осуществляется при постоянной скорости нарастания нагрузки до полного разрушения, скорость нарастания нагрузки составляет примерно $0,6 \pm 0,2$ МПа/с.

Предел прочности при сжатии для всех образцов вычисляют как среднее значение двух наибольших значений для трёх образцов.

В соответствии с ГОСТ 10180 – 2012 проводят испытания по контрольным образцам магнезиального бетона. В зависимости от метода определения прочности бетона, определяется форма образцов [19].

Для проведения испытания на сжатие изготавливают образцы в форме куба, в нашей работе использовались образцы в форме куба размером $70 \times 70 \times 70$ мм. При испытании на сжатии образцы устанавливают следующим образом, выбирается одна из граней и устанавливается на нижнюю плиту разрывной машины, относительно продольной оси, при этом используя риски, которые нанесены на плиту разрывной машины и специальное центрирующее приспособление.

Для нахождения величины предела прочности при сжатии, данное значение вычисляют как частное от деления величины нагрузки на рабочую площадь пластинки, это вычисление характерно для каждого образца и рассчитывается индивидуально. Предел прочности при сжатии для всех образцов вычисляют как среднее значение двух наибольших значений для трёх образцов.

Изгиб – это вид деформации объекта, под действием приложенной нагрузки к образцу, а так же под действием высоких и низких температур. Данный вид деформации встречается в строительных конструкциях, ИР 5145-500 с приспособления для изгиба приспособления для испытания на изгиб ПР-500-И, которая показана на рисунке 7.



Рисунок 7 – Разрывная машина ИР 5145-500

Машина модели ИР 5145-500-11 позволяет дополнительно программными методами определить: предел текучести условный, физический; а модуль упругости и предел пропорциональности – с ИДН-0,5/50.

Машины выдают протокол результатов испытаний. Сертификат ГОССТАНДАРТА РОССИИ № 8656. Разрывные машины ИР 5145-500 вне-

сены в Госреестр РФ под номером 20229-00. Характеристики разрывной машины ИР 5145-500 приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики разрывной машины ИР 5145-500

Параметры	Значение
Наибольшая предельная нагрузка, кН	500,0
Пределы допускаемой погрешности измерения нагрузки, % (в диапазоне нагрузок, кН)	±1(от 20,0 до 500,0)
Скорость перемещения активного захвата, мм/мин	от 0,5 до 200,0
Номинальная цена единицы наименьшего разряда: при индикации нагрузки, Н	10,0
при измерении перемещения активного захвата, мм	0,01
Ход подвижной траверсы без захватов, мм	800,0
Ширина рабочего пространства, мм	750,0
Максимальная мощность разрывной машины ИР 5145-500-1, кВт (питание)	5,3 (3N, 380В, 50 Гц)
Габаритные размеры (ширина x длина x высота), мм установка испытательная стойка приборная	1340×1175×2710 1500×750×895
Масса, кг установка испытательная стойка приборная	1840,0 260,0

Испытание проводится при температуре 20 °С, образец подготавливают соответствующим образом. Перед изготовлением образцов, стенки формы и дно смазывают машинным маслом, для того чтобы в момент застывания не было склеивания с поверхностями формы, а стыки промазывают герметикам

или солидолом чтобы не было протекания, затем загружают смесь и создают форму образца, образец получается в форме призмы.

Форму призмы придают образцам, которые испытываются на изгиб, испытание на изгиб могут проводиться на любой конструкции и отвечать определённым требованиям. При определении прочности при изгибе, формой образца является призма квадратного сечения с размерами от $100 \times 100 \times 400$ до $300 \times 300 \times 1200$ мм, в нашей работе использовался образец, размер которого составляет $100 \times 100 \times 400$ мм.

Скорость нарастания нагрузки, которая оказывает давление на образец должна быть от $0,6 \pm 0,2$ МПа/с. Для установки образца захват снабжается элементами цилиндрической форм, которые изготавливаются из стали твёрдостью от 56 до 61 HRC₃.

Опорные элементы находящиеся внизу, должны иметь возможность поворота относительно горизонтальной оси. Схема расположения образца показана на рисунке 8.

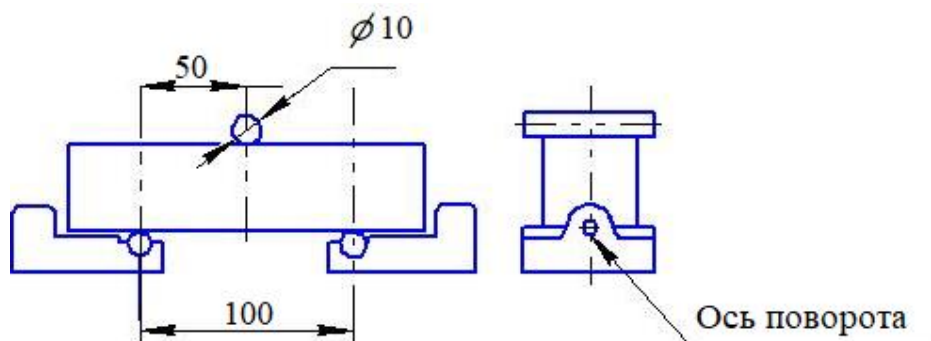


Рисунок 8 – Схема расположения образца при испытании на изгиб

Для уплотнения приготовленного раствора, форму призмы вместе с залитым раствором, устанавливают и закрепляют в центре специальной площадки и уплотняют путём воздействия вибрации. Так же на данной площадке допускается установление двух форм, с симметричным расположением относительно центра, при условии, что заполнены они будут одновременно.

Форму наполняют по высоте примерно на 1 см приготовленным раствором и включают виброплощадку. Гнёзда в течение первых 2 минут запол-

няют равномерно небольшими порциями раствора. Затем после 3 минут виброплощадку отключают, после чего форму снимают с площадки и излишки раствора удаляют с помощью ножа, который располагается под небольшим углом, заглаживая под небольшим давлением вровень с краями формы, перед этим нож необходимо протереть влажной тканью. После, образцы маркируют и затем хранят в форме в течение 24 часов в ванне с гидравлическим затвором либо в шкафу, с обеспечением влажности воздуха не менее 90 %.

По истечению срока хранения, образцы извлекают из формы и после укладывают в ванны с питьевой водой, обеспечив горизонтальное положение таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом. Покрытие образцов водой не менее чем на 2 см, смену воды проводят каждые 14 суток, при этом температура воды не должна превышать 20 °С.

Образцы, которые после хранения имеют недостаточную прочность для извлечения их без повреждения, допускается хранить их в форме в течение 48 часов. Затем образцы после окончания срока хранения извлекают из воды, после чего приступают к проведению испытаний не позднее чем через 30 минут, перед проведением испытаний образцы вытирают сухой тканью, для удаления влаги.

Прочность при изгибе определяют следующим образом: на опорные элементы устанавливается образец, таким образом, чтобы при его изготовлении грани, которые являются горизонтальными, оказались в вертикальном положении, образец располагается согласно рисунку 8 и испытывают согласно инструкции, которая приложена к прибору. Значение прочности при изгибе определяется как среднее арифметическое значение двух наибольших величин полученных при испытании трёх образцов.

Однако допускается использование и других образцов таких как: куб с длинной ребра 70 мм, призмы диаметром 50 мм или половинки призмы, которые получены после проведения испытания на растяжение при изгибе.

Для изготовления образцов необходимой формы использовались формы, которые изготовлены из стали Ст3 любой степени раскисления, так же

можно изготавливать из алюминиевых сплавов, согласно ГОСТ 22685 – 89, данные формы показаны на рисунке 9 [20].

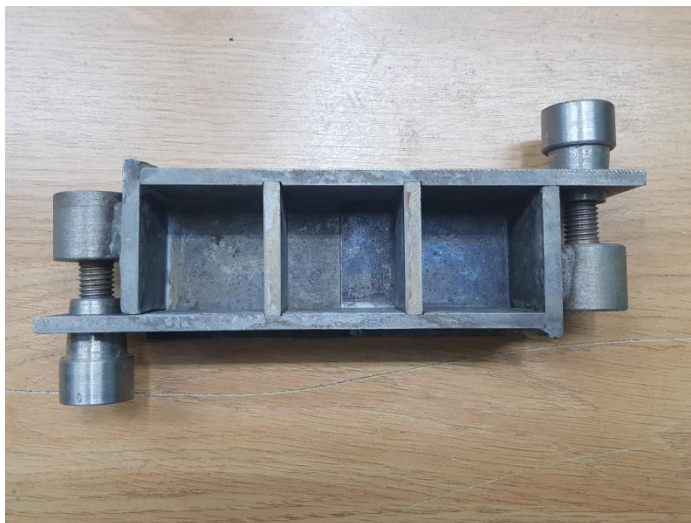


Рисунок 9 – Форма для изготовления образцов в виде куба

Перед использованием форм, внутреннюю поверхность необходимо покрыть тонким слоем смазки, смазка не должна оставлять пятна на поверхности образцов и влиять на их свойства. Затем производится укладка магнезиального бетона, укладку необходимо проводить не позднее чем через 20 минут после изготовления и отбора проб.

Для определения различных свойств магнезиального бетона, образцы необходимо изготавливать из одной пробы, производить их уплотнение в одинаковых условиях, допускается среднее отклонение по плотности среди образцов не более 50 кг/м^3 , при не соблюдении данных требований, результаты испытаний не будут учитываться.

При подготовке испытаний в помещении необходимо поддерживать температуру около 20°C . При этом относительная влажность воздуха должна быть не менее 55 %.

Перед испытаниями образцы необходимо выдержать в распалубленном виде, в течение 24 часов если они твердели в воде, если твердение проходило в воздушной среде, то 4 часа и в условиях тепловой обработки.

Перед испытанием все образцы визуально осматриваются, на наличие дефектов таких как: трещин, сколов, раковин, так же инородных включений. Если образцы имеют трещины, глубина которых более 10 мм, раковины диаметром более 100 мм и глубиной более 5 мм или следы расслоения, то такие образцы признаются дефектными и не допускаются до испытаний.

Если на рёбрах опорных поверхностей имеются наплывы бетона, то их необходимо удалить абразивным камнем, затем на образце выбираются и отмечают опорные грани, к которым впоследствии прикладываются усилия в момент нагружения. У образцов в форме куба, опорные грани выбирают таким образом, чтобы в процессе сжатия, приложенные усилия были направлены параллельно слоям укладки бетонной смеси в формы.

У образцов в форме призмы, которые предназначены для проведения испытаний на изгиб, плоскость изгиба, должна быть параллельна слоя укладки, отклонения смежных граней от перпендикулярности образцов в форме куба и призмы, определяют с помощью специального образца, погрешность измерений не должна превышать значение 0,01 на 100 мм длины опорной грани образца.

При проведении испытаний образцов одной серии, все образцы должны быть испытаны в течение одного часа, перед тем как установить образцы на испытательную машину, необходимо удалить части бетона, которые остались с предыдущих испытаний. Нагружение образцов осуществляют с постоянной скоростью увеличения нагрузки, однако время нагружения до его разрушения должна быть не менее 30 секунд, максимальное усилие которое достигнуто в ходе испытаний принимают за разрушающую нагрузку.

Образец в форме призмы устанавливают в испытательную машину для проведения испытания на изгиб, по схеме, которая показана на рисунке 10, затем осуществляют нагружение образца до полного разрушения, скорость нарастания нагрузки составляет $0,6 \pm 0,2$ МПа/с.

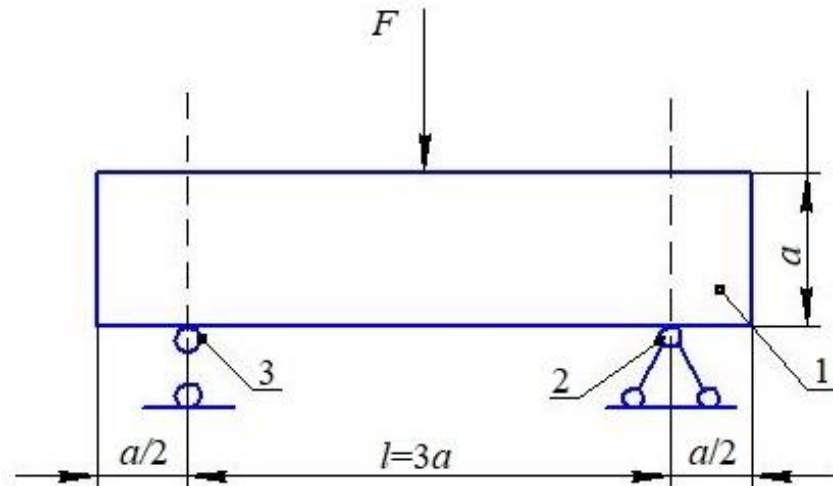


Рисунок 10 – Схема испытания на изгиб: a – размеры образца; F – нагрузка; l – пролет; 1 – образец; 2 – шарнирно – неподвижная опора; 3 – шарнирно-подвижная опора

Результат испытаний не будет учитываться в том случае, если разрушение произошло не на средней трети пролёта или наклон плоскости разрушения к вертикальной плоскости составляет более 15° .

Для исследования микроструктуры образцов использовался сканирующий электронный микроскоп *PHENOM proX* показанный на рисунке 11.

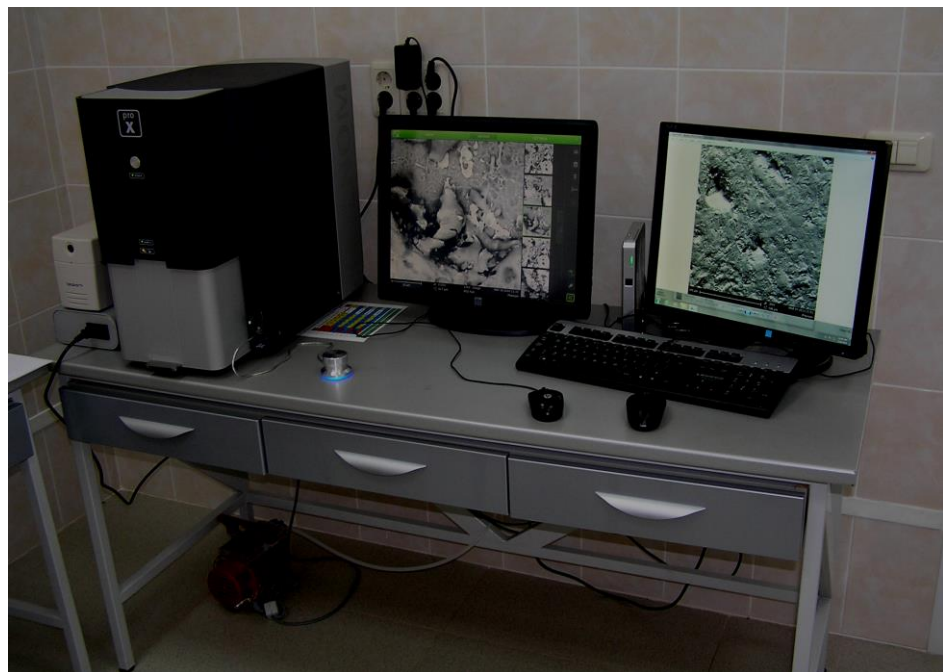


Рисунок 11 – Электронный микроскоп *PHENOM proX*

Данный микроскоп обладает конструкцией, которая позволяет использовать его для решения многих задач, например при контроле, качества на производстве, криминалистике [21].

Управление микроскопом осуществляется с помощью поворотной кнопки, что обеспечивает быструю и удобную работу, в электронный режим микроскоп переходит автоматически. Для получения изображения используется четырёхсегментный детектор, который позволяет получать как стандартное изображение, так и топографическое, то есть снимки с рельефом поверхности. Микроскоп обладает компактными размерами, что даёт возможность установить его в небольших помещениях.

Так же с помощью данного микроскопа можно проводить химический анализ образцов, это проводится с помощью энергодисперсной спектроскопии.

Для описания процессов происходящих при обжиге в нашей работе использовался дериватограф *Netzsch TG 209 F1* показан на рисунке 12.



Рисунок 12 – Дериватограф *Netzsch TG 209 F1*

Данный аппарат используется для исследования различных материалов, от неорганических до полимерных, как в научных, так и в промышленных лабораториях [22].

Так же используются в таких областях как: анализ процессов разложения, анализ состава, анализ процессов старения и другие.

Для измерения плотности водного раствора хлорида магния использовался ареометр, который показан на рисунке 13.



Рисунок 13 – Ареометр

Представляет собой поплавок, который утяжеляется с помощью груза или ртути, для достижения определённой массы.

Сроки схватывания и нормальная густота определяются по ГОСТ 310.3 – 76, используется прибор Вика с иглой и пестиком, а так же кольцо к прибору Вика, мешалка для приготовления магнезимального теста, прибор вика показан на рисунке 14.

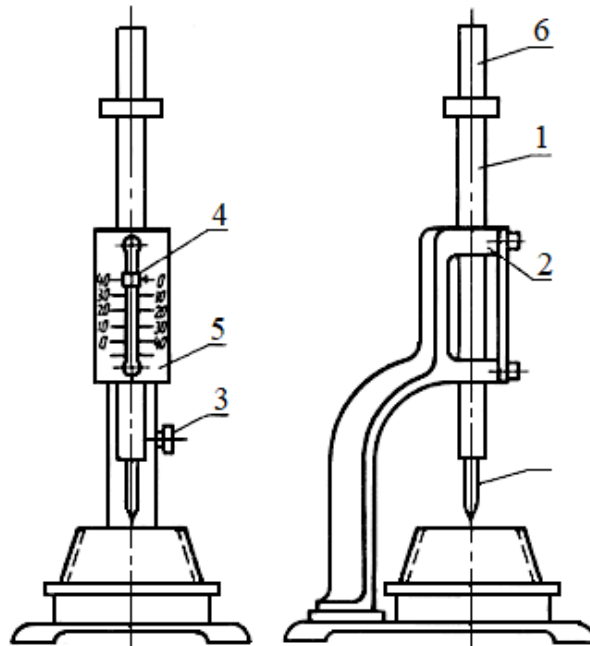


Рисунок 14 – Прибор Вика: 1 – цилиндрический металлический стержень; 2 – обойма станины; 3 – стопорное устройство; 4 – указатель; 5 – шкала; 6 – пестик; 7 – игла

Для определения нормальной густоты магнезимального теста, используется металлический пестик, который вставляется в нижнюю часть стержня, а для определения сроков схватывания используется игла [23].

Кольцо у прибора Вика и пластина изготавливаются из нержавеющей стали или пластмассы, однако пластмасс не должен впитывать воду, кольцо для прибора Вика показано на рисунке 15.

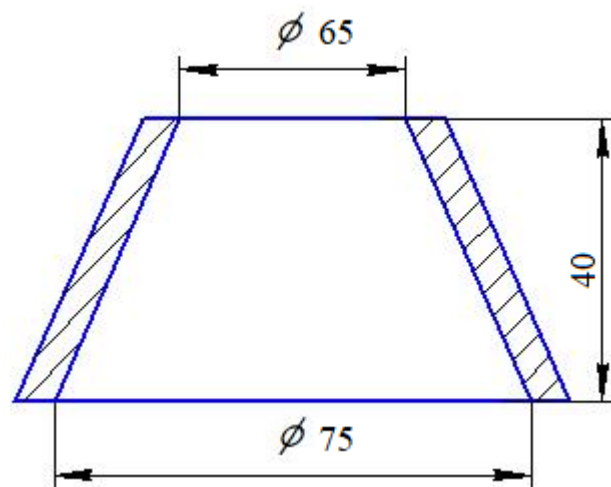


Рисунок 15 – Кольцо для прибора Вика

Нормальная густота магнизального теста является такое значение, на которое не доходит до пластика пестик, погружённый в кольцо. Данное значение находится в диапазоне от 5 до 7 мм, перед началом испытаний необходимо проверить, свободно ли опускается стержень, так же нулевое показание прибора, нулевое значение проверяется соприкосновением пестика с пластиной, на которой расположено кольцо, в случае отклонения от нуля, шкалу прибора передвигают.

Перед проведением испытаний кольцо смазывается машинным маслом, наносится тонкий слой. Затем изготавливают магнизальное тесто, отвешивается 400 грамм магнизального вяжущего, затем добавляется затворитель, затем перебивается. После окончания перемешивания, кольцо Вика быстро наполняется тестом и после встряхивается, постукивая пластину о твёрдое основание, после чего поверхность теста выравнивают с краями кольца Вика, избыток срезается ножом, после чего приводят пестик прибора в соприкосновение с поверхностью теста.

После этого стержень закрепляют стопорным устройством, а затем быстро освобождают, пестик начинает свободно двигаться, после освобождения стержня проводится отсчёт погружения по шкале, кольцо при этом не должно подвергаться каким либо воздействиям.

Перед определением сроков схватывания необходимо проверить свободно ли перемещается стержень прибора Вика и нулевое отклонение прибора как описано ранее. Так же необходимо проверить чистоту поверхности и отсутствие деформаций иглы. Метод определения сроков схватывания проводится, так же как и определение нормальной густоты, иглу, необходимо подвести до соприкосновения с поверхностью магнизального теста, затем стержень в котором находится игла, закрепляют стопором и затем освобождают, в свою очередь игла погружается в тесто. Однако в начале испытания, тесто находится ещё в жидком состоянии, поэтому чтобы в момент освобождения игла не ударила о пластину, допускается её задерживать при погру-

жении. Момент начала схватывания определяется при свободном опускании иглы. Для того чтобы избежать попадания иглы в одно и то же место кольцо необходимо передвигать после каждого погружения.

За начало схватывания магнезиального теста принято считать время, прошедшее от начала затворения до того момента, когда игла не доходит до пластинки от 2 до 4 мм. А концом схватывания считается, когда игла не опускается в магнезиальное тесто более чем от 1 до 2 мм.

Так же магнезиальное вяжущее проверяют на истираемость, в соответствии с ГОСТ 13087 – 2018, данное испытание с целью выявления изменения в объёме и массе по воздействию истирающих усилий, оно показывает срок службы магнезиального вяжущего под действием различных нагрузок, соответственно, чем выше истираемость, тем дольше срок службы [24].

Испытание на истираемость проводится на воздушно – сухих образцах, при температуре 20 °С, влажность воздуха должна составлять не менее 55%, так же проводится испытание на образцах насыщенных водой, перед этим их выдерживают в воде при температуре 20 ± 5 °С не менее 48 часов, после извлекают из воды и убирают промокания.

При проведении испытания, выбирается та грань, которая воспринимает эксплуатационную нагрузку, то есть нижнюю. Перед испытанием, образцы необходимо взвесить, точность взвешивания должна составлять 0,1 г, так же измеряют каждую грань образца куба или высоту, если используется образец в форме цилиндра, точность измерений должна составлять 0,1 мм. Оборудование применяемое, при испытании на истираемость показано на рисунке 16.

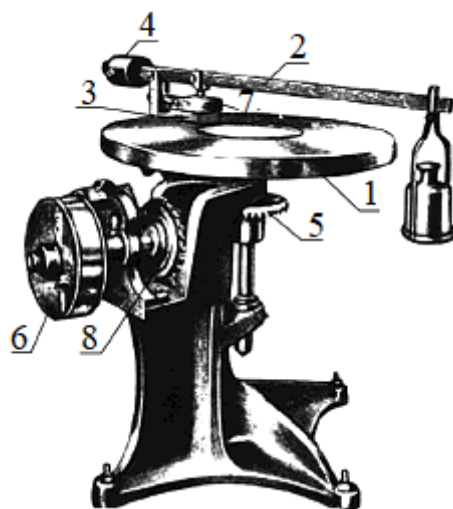


Рисунок 16 – Круг истирания: 1 – стирающий диск; 2 – двуплечий рычаг; 3 – образец; 4 – противовес; 5 – зубчатая передача; 6 – шкив; 7 – держатель; 8 – счётчик оборотов

Образец устанавливается в специальные гнёзда круга истирания, образцы в форме куба 70×70 мм, прикладывается сосредоточенное усилие около 300 ± 5 Н или 60 кПа.

Истираемость магнезиального вяжущего G_i г/см² характеризуется потерей массы образца, вычисляется по формуле [24]:

$$G_i = \frac{m_1 - m_2}{F},$$

где m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 – масса образца после испытания, г;

F – площадь истираемой грани образца, см².

Для получения качественного магнезиального вяжущего, необходимо произвести обжиг, обжиг проводится при температуре от 700 °С, для проведения обжига применялась печь с регулятором температуры модель ПТ 200, которая представлена на рисунке 17.



Рисунок 17 – Электродуховка СНОЛ 12/16 с регулятором температуры модель ПТ 200

В нашей работе использовался доломит, чтобы получить вяжущее из доломита обжиг доломитовой породы проводят при температуре от 700 до 830 °C [25].

СНОЛ 12/16 представляет собой камерную печь с рабочей температурой до 1650 °C. Так же могут продолжительно работать при высоких температурах в воздушной среде. Регулятор температуры ПТ 200 предназначен для регулирования температуры в электрических печах сопротивления и других объектах. Прибор рассчитан на эксплуатацию в закрытых невзрывоопасных помещениях при следующих условиях:

- а) рабочая температура воздуха при эксплуатации от плюс 5 до плюс 40 °C;
- б) верхний предел относительной влажности воздуха 80 % при плюс 35 °C и при более низких, без конденсации влаги;
- в) вибрация мест крепления и коммутации амплитуда не более 0,1 мм, частота не более 25 Гц;

г) напряженность внешнего магнитного поля частотой питания не более 400 А/м;

д) амплитуда напряжения продольной помехи (помехи, действующей между корпусом регулятора и входной цепью) переменного тока частотой питания не более 220 В;

е) отсутствуют примеси агрессивных паров и газов в окружающем воздухе.

Вывод к главе 2

Рассмотрены исходные материалы для получения магниезиальных вяжущих, а именно: доломит, добавки – интенсификаторы, затворители. Приведены, а так же рассмотрены свойства доломита, добавок – интенсификаторов, затворителей, приведено обоснование выбора материалов.

Рассмотрена методика проведения испытаний на прочность при сжатии и изгибе, рассмотрено необходимое оборудование для исследования, в частности испытание на прочность при сжатии и изгибе проводилось на разрывной машине ИР 5145-500с ГОСТ 310.4 – 81 и ГОСТ 10180 – 2012.

Так же рассмотрено необходимое оборудование для исследования микроструктуры и написания дериватограмм, для определения нормальной плотности и сроков схватывания магниезиального теста согласно ГОСТ 9000 – 85, рассмотрено оборудование необходимое для проведения испытания на истираемость в соответствии с ГОСТ 13087 – 2018 и оборудование для проведения обжига.

3 Разработка магнезиального вяжущего из доломитов

3.1 Исследование разложения доломита при обжиге

Самой распространённой высокомагнезиальной породой является доломит, так же большая часть доломитовой породы уже добыта и находится в отвалах, то это делает доломитовую породу перспективным сырьём для получения магнезиальных вяжущих из доломита и материала на его основе. Обжиг доломита проводится при температурах от 650 до 900 °С с повышением температуры на 50 °С. Однако перед этим исходную породу измельчают, далее гранулы помещали в печь СНОЛ 12/16 затем гранулы выдерживали в течение 2 часов, процесс охлаждения проходил на воздухе, после охлаждения вяжущее затворяли водным раствором хлорида магния составляет около 2,3 г/см³ [26].

Далее проводились испытания на сжатие полученного вяжущего, та же определялись сроки схватывания, нормальная густота, испытания на сжатие, испытания проводились при температуре 20 °С, влажность воздуха составляет порядка 60 ± 5 %, результаты испытаний приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты испытаний

Температура обжига, °С	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа	
		начало	конец	R ₁ ^{сж}	R ₂₈ ^{сж}
650	22,5	50	230	3,2	10,5
700	22,8	30	320	7,3	19,1
750	24,3	20	240	7,7	21,6
800	37,7	40	120	0,4	10,1
850	68,6	30	40	0,0	2,3
900	85,7	20	30	0,1	1,9

И результатов видно, что при увеличении температуры обжига, возрастает нормальная густота, а так же происходит увеличение прочности, плав-

ное повышение значений нормальной густоты является нормальным, так как в процессе обжига происходит разложения составляющих доломитовой породы. Однако резкий скачок повышения нормальной густоты, свидетельствует, согласно исследованиям о том, что происходит увеличение CaO в составе, что приводит к снижению прочностных свойств, это происходит при температурах обжига от 800 до 900 °С.

Для получения вяжущих из доломитовой породы, так же к способу подготовки сырья нужно подходить более тщательно, по сравнению с магнезитом.

Такой процесс как декарбонизация у доломита проходит в два этапа, так на первом этапе образуется оксид магния по формуле.



Затем на втором этапе образуется оксид кальция по формуле.:



Однако оксид кальция оказывает отрицательное влияние на свойства магнезимального вяжущего, это приводит к тому, что при гидратации происходит растрескивание камня, растрескивание может привести к разрушению. Для того чтобы этого не допустить отклонения от заданной температуры обжига должна быть минимальной, однако эту задачу выполнить практически не возможно в промышленном производстве.

Для получения качественного вяжущего из доломита, обжиг необходимо проводить при температуре менее 750 °С, согласно таблице, в которой описаны результаты, вяжущие полученные при данной температуре, обладает наивысшими прочностными характеристиками, вяжущее полученное при данной температуре показано на рисунке 18.



Рисунок 18 – Вяжущее полученное при температуре 750 °С

Как видно из рисунка образец имеет разрушения, это может говорить о том, что в структуре может присутствовать недожог MgO , а так же образование CaO .

Дальнейшее повышение температуры до 800 °С приводит к тому, что происходит резкое повышение густоты, так же снижается прочность при сжатии, на образцах при погружении в воду появляются небольшие трещины, появление трещин обусловлено повышением процентного содержания CaO , характер растрескивания показан на рисунке 19.



Рисунок 19 – Трещины на образце, полученные при температуре 800 °С

Дальнейшее повышение температуры до 850 и 900 °С обжига вяжущих приводит к тому, что образцы имеют низкую прочность, а так же резкое повышение густоты, а так же к разрушению. Образец, полученный при температуре 900 °С, показан на рисунке 20.



Рисунок 20 – Образец, полученный при температуре 900 °С

Таким образом, проанализировав приведённые данные, можно сделать вывод о том, что в процессе обжига при температуре менее 750 °С, получается вяжущее, которое имеет наибольшее значение прочности при сжатии, как в первые, так и по истечению 28 суток.

В процессе нагрева доломита, составляются дериватограммы, на данных дериватограммах, приведенные на рисунке 21, показаны эндоэффекты, которые появляются при температуре 835 °С и 905 °С.

Данные эффекты соответствуют разложению двум составляющим, магнезитовой и кальцитовой, из графика видно, что площадки между эффектами не образуется, из этого можно сделать вывод о том, что процессы разложения магния и кальция при обжиге доломита, накладываются друг на друга.

Проанализировав данные, можно сказать, что из такой породы после обжига получить продукт, в котором полностью разложившийся магний без разложившегося кальция, является невозможным. При выборе доломита в качестве сырья для магнезиальных вяжущих, следует учитывать, что обжиг

необходимо вести при температуре примерно равной 700 °С. При этой температуре начинается процесс разложения, до первого эндоэффекта, который наступает при 835 °С, тем самым предотвратив образование оксида кальция. Однако в данном случае весь карбонат магния перевести в оксид магния не удастся, а при стремлении получить большое количество оксида магния, приведёт к тому, что температурный интервал обжига станет уже, на рисунке 21 показан обжиг доломита.

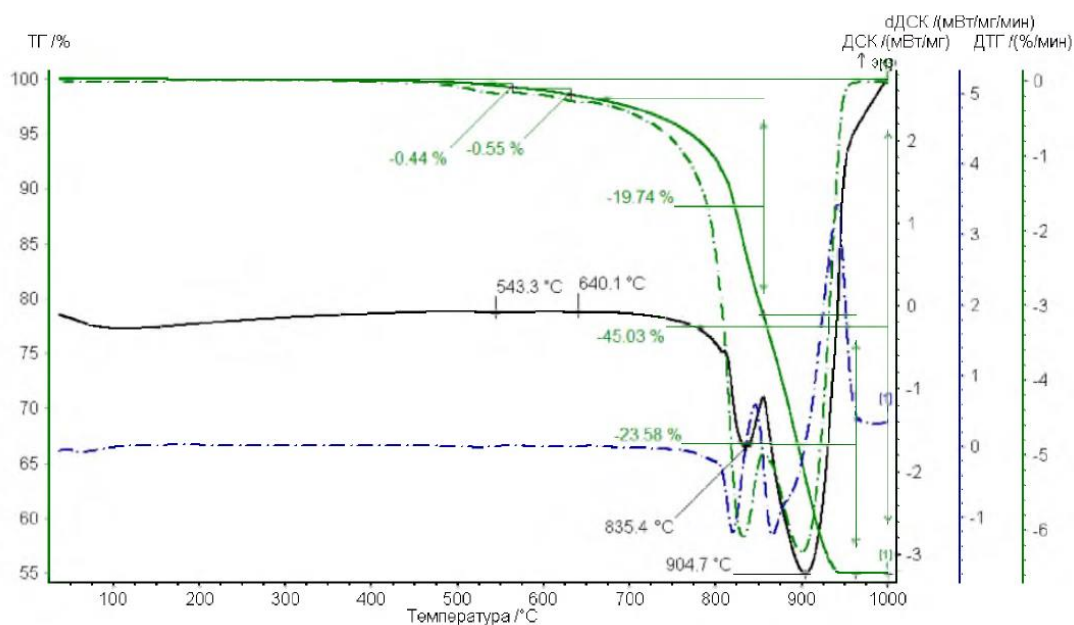


Рисунок 21 – Обжиг доломита

Получить качественное вяжущее на основе доломита в процессе обжига используют добавки – интенсификаторы, они предназначены для максимального разложения карбоната магния, при этом необходимо сохранить кальциевую составляющую доломита. Для того, чтобы это обеспечить, нужно подобрать наиболее эффективную добавку, которая способна значительно снизить температуру декарбонизации MgCO_3 при это не оказывая значительного влияния на декарбонизацию CaCO_3 . В качестве добавки - интенсификатора, был выбран карналлит, при температуре около 150 °С из карналлита удаляется кристаллизованная вода $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, далее при температуре около 400 °С, происходит плавление безводного карналлита, плавление кар-

наллита начинается до температуры декарбонизации MgCO_3 , процесс диссоциации добавки происходит при температуре более 770°C обжиг доломита с добавлением добавки показан на рисунке 22.

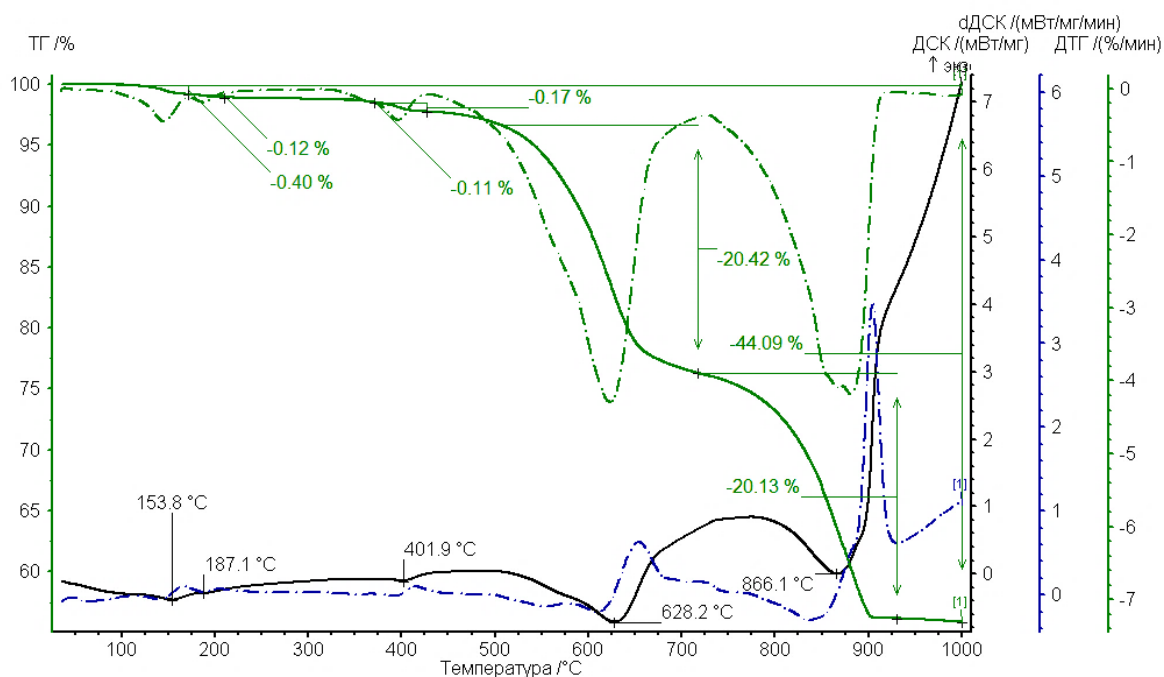


Рисунок 22 – Обжиг доломита с применением добавки

Жидкая фаза, которая образуется при низкой температуре и её существование длительный промежуток времени позволяет снизить максимум декарбонизации MgCO_3 более чем на 200°C

3.2 Определение параметров получения магнезимального вяжущего из доломитов

Для того чтобы определить влияние добавки – интенсификатора, на физико – механические свойства вяжущего, в качестве данной добавки использовался карналлит, проводилось исследование в ходе которого определялось влияние температуры обжига и оптимальное количество добавки, необходимое для дозировки в процессе обжига [27].

Исследование проводилось, при температурах обжига 500, 600 и 700 °С. Дозировка добавки – интенсификатора составляла 1, 2, 3 %.

Основными свойствами, по которым определяли влияние температуры обжига и добавки являются: нормальная густота, сроки схватывания, предел прочности при изгибе и сжатии, для исследования прочности при сжатии и изгибе использовался магнезиальный камень в возрасте 1 и 28 суток.

Для проведения исследований, необходимо подготовить доломитовую породу вместе с карналлитом, для этого необходимо их измельчить, важно чтобы параметры помола были одинаковы. Тонкость помола должна соответствовать остатку на сите №008 и быть не более 15 %, после чего гранулы выдерживали в печи в течение 2 часов при заданных температурах. После обжига, гранулы измельчали, и остаток на сите №008 составил не более 15%.

После вяжущее затворяли при помощи водного раствора хлорида магния, плотность которого составляет 1,2 г/см³. Затем перед получением теста нормальной густоты, определяли сроки схватывания, для определения прочностных характеристик, производились образцы в виде куба для испытания на изгиб, так же образцы в форме куба испытывались на сжатие, все испытания проводились в соответствии с ГОСТ, результаты испытаний приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты испытаний образцов

Температура обжига, °С	Дозировка добавки карналлит, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа		
			начало	конец	R ₁ ^{сж}	R ₂₈ ^{сж}	R ₂₈ ^{из}
500	1	19,9	225	490	4,6	28,8	4,2
600	2	26,9	90	330	24,5	82,9	12,3
700	3	30,0	50	450	3,2	48,9	7,9
500	2	20,0	110	250	8,7	40,4	7,4
600	1	23,4	170	240	21,6	71,2	11,4
700	2	30,6	60	470	11,0	64,0	10,5

Нормальная густота полученного вяжущего зависит от температуры обжига, а так же от количества добавки – интенсификатора, согласно данным из таблицы видно, что с ростом температуры обжига и количества добавки – интенсификатора, нормальная густота возрастает, так же это свидетельствует о том, что содержание активного MgO возрастает с увеличением температуры.

При изучении микроструктуры порошков магнезиальных вяжущих из доломита с добавлением карналлита видна зависимость от температуры обжига и количества добавки, частицы вяжущего могут иметь различный вид.

Вяжущее полученное при температуре обжига $500\text{ }^{\circ}C$ и добавкой карналлита равной 2 % которое показано на рисунке 23.

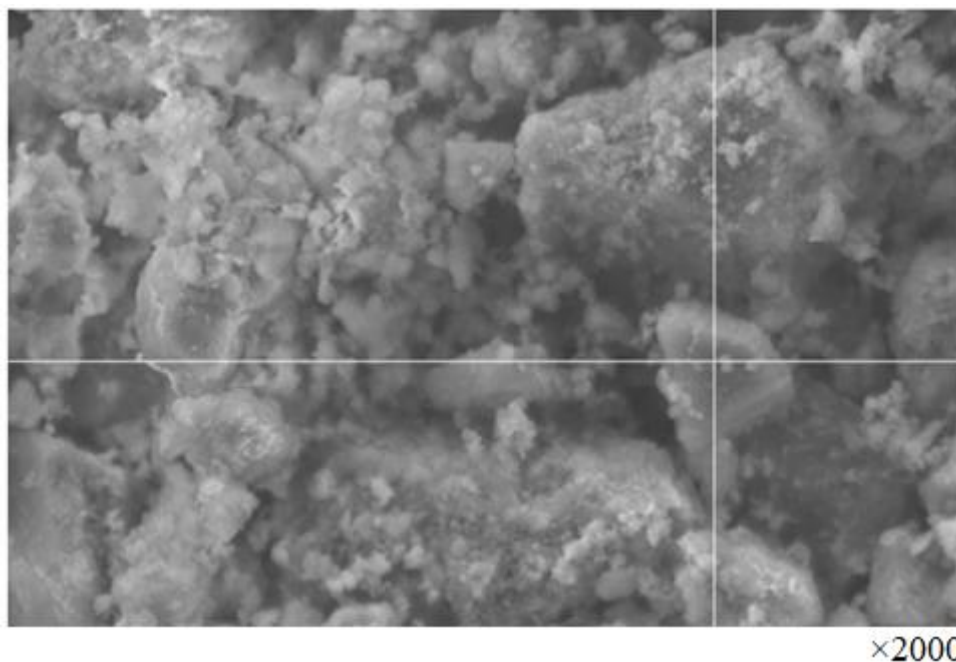


Рисунок 23 – Микроструктура вяжущего полученного при температуре обжига $500\text{ }^{\circ}C$ и добавкой карналлита 1 %

Как видно из рисунка, микроструктура состоит из крупных блоков неразложившегося доломита и мелких частиц активного MgO .

Вяжущее, полученное при температуре обжига $600\text{ }^{\circ}C$ и с добавлением карналлита показано на рисунке 24.

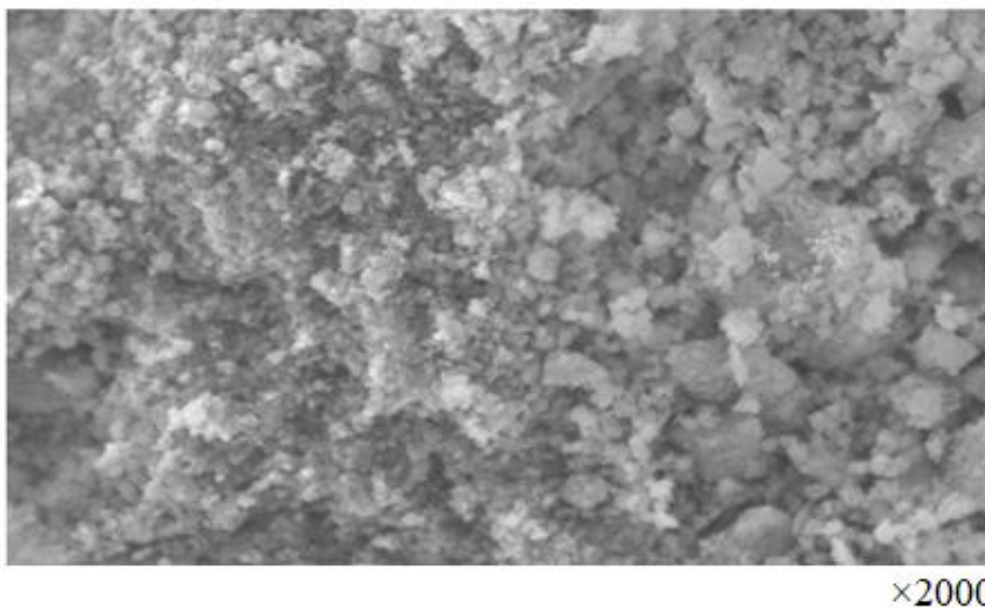


Рисунок 24 – Микроструктура вяжущего полученного при температуре обжига 600 °С и добавкой карналлита 2 %

Из рисунка видно, что по сравнению с образцом, полученным при температуре обжига 500 °С, данное вяжущее имеет более однородный состав, обладает мелкозернистой структурой.

Образец, полученный при температуре обжига 700 °С с добавлением карналлита 3%, показан на рисунке 25.

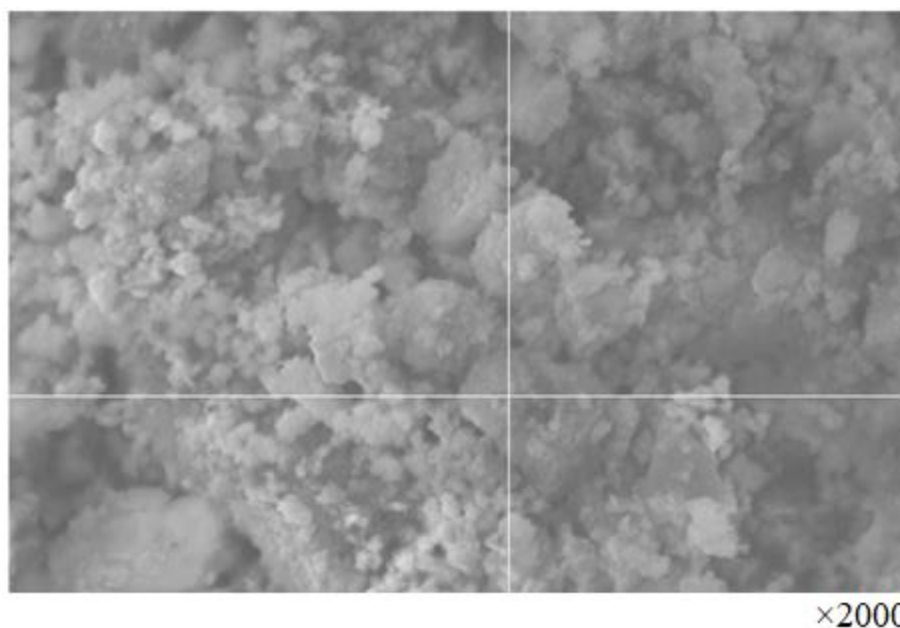


Рисунок 25 – Микроструктура вяжущего полученного при температуре обжига 700 °С и добавкой карналлита 3 %

Как видно из данного рисунка, порошок состоит из мелких частиц, микрокристаллы MgO слипаются в более крупные частицы и распределяются по всему объёму равномерно.

Как видно из результатов испытаний, наибольшая прочность достигнута при температуре обжига 600 °С, с добавлением карналлита 2 %.

Структура вяжущего обладает оптимальной структурой, MgO находится в виде тонких кристаллов, что положительно сказывается на механических свойствах, в частности на прочности при сжатии и изгибе, так же при данной температуре за счёт добавки – интенсификатора образуется наибольшее количество оксида магния.

При температурах обжига ниже 600 °С и при меньшем процентном содержании добавки, оксида магния образуется меньше. В связи с этим прочностные свойства так же меньше, а при более высоких температурах обжига и высоком процентном содержании добавки высокая вероятность образования пережога оксида магния, что негативно сказывается при твердении на прочностные свойства, а так же возможны появление дефектов в виде раковин, трещин.

Таким образом, образцы, полученные при температуре обжига 600 °С, с добавлением карналлита в количестве 2 % обладают наиболее плотной и однородной структурой, а при температуре обжига равной 500 °С, в структуре присутствуют крупные зёрна неразложившегося доломита, при температуре обжига 700 °С в структуре присутствует пережог оксида магния.

Для того чтобы определить высокие прочностные характеристики доломитового камня, исходную доломитовую породу необходимо пропитать раствором карналлита, а затем произвести обжиг при температуре 600 °С, далее необходимо исследовать микроструктуру образца, микроструктура образца показана на рисунке 26.

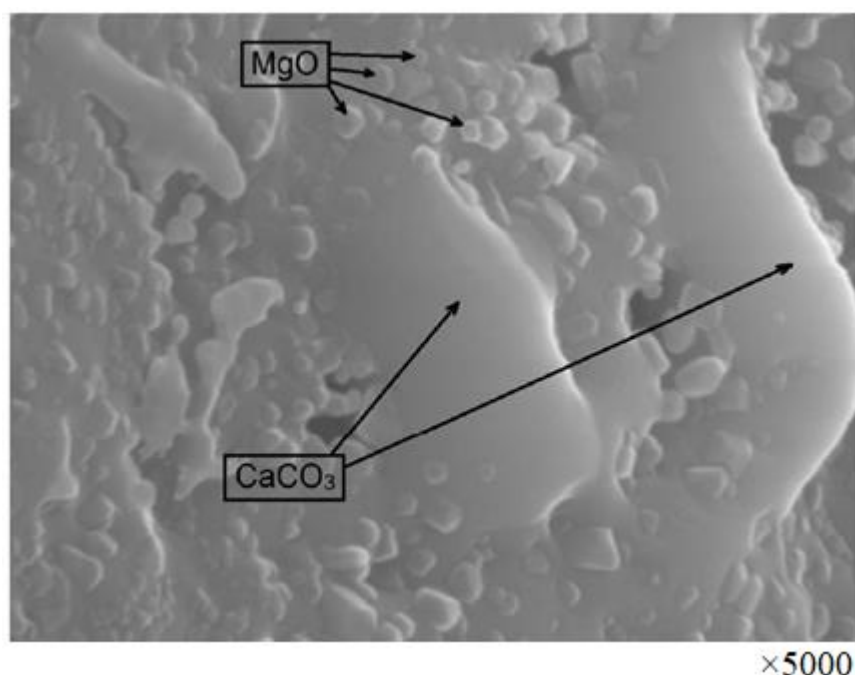


Рисунок 26 – Микроструктура образца

Как видно из рисунка, оксид магния MgO находится в структуре в виде маленьких частиц. Кальцит в свою очередь формирует пористую структуру, что способствует впитыванию раствора при затворении, что в свою очередь приводит к образованию плотного и высокопрочного магниального камня, а высокая дисперсность оксида магния, объясняет его полную гидратацию, так же магниальный камень обладает пористой структурой кальцитового наполнителя, образуется большая площадь и высокая прочность.

Согласно полученным данным, оптимальной температурой обжига доломита без введения добавки – интенсификатора является от менее 750 до 835 °C, так как выше данной температуры начинается процесс декарбонизации оксида кальция, для того, чтобы избежать этого, необходимо точно выдерживать температурный интервал, что является трудной задачей.

Выводы по 3 главе

Был проведён обжиг доломитовой породы с температурами обжига от 650 до 900 °С, с постепенным возрастанием. Интервал возрастания температуры обжига составлял 50 °С

В ходе исследований было выявлено, что получить вяжущее можно при температуре обжига менее 750 °С, однако в при данной температуре происходит наложение декарбонизации магниевой и кальциевой составляющих друг на друга, в связи с чем, образуется малое количество оксида магния, а при повышении температуры обжига приводит к резкому возрастанию нормальной густоты, что говорит об увеличении в составе оксида кальция, который приводит к снижению прочностных свойств.

Для повышения качества и свойств вяжущего, в процессе обжига доломита добавляется добавка – интенсификатор карналлит, которая позволяет снизить температуру декарбонизации оксида магния на 200 °С, было выявлено, что магнезиальное вяжущее полученное при температуре обжига 600 °С и добавлении добавки – интенсификатора равной 2 %, обладает высокими прочностными свойствами.

4 Получение материалов на основе магнезиального вяжущего

В настоящее время строительная отрасль бурно развивается. Вместе с этим растёт и потребность более эффективных, экологичных материалов, которые так же позволяют снизить затраты на их производство, а именно энергозатраты и ресурсозатраты.

При этом они должны обладать высокими физико – механическими свойствами, данные критерии относятся к материалам, полученным на основе магнезиального вяжущего.

Тем самым наиболее рациональным является использование доломитового вяжущего, так как доломитовое сырьё наиболее распространённое, обладает низкой стоимостью и высокими физико – механическими характеристиками.

На основе магнезиальных вяжущих производятся следующие композиционные материалы: ксилолит, фибролит, магнезиальные бетоны, стекло – магнезиальные листы.

Для получения материалов на основе магнезиальных вяжущих, в качестве затворителя необходимо использовать раствор хлорида магния, который способствует надёжному соединению вяжущего с органическими заполнителями. Фибролит является теплоизоляционным материалом, он изготавливается из древесной стружки, которая связана магнезиальным вяжущим, затем прессуют под давлением примерно 0,05 МПа, фибролит применяется для утепления стен, также используется в качестве штукатурки.

Ксилолит это искусственный камень, который изготавливается из древесных опилок и магнезиального вяжущего, так же в процессе получения ксилолита могут добавлять в исходные компоненты различные добавки, такие как: асбест, кварцевый песок и различные красители, данные добавки вводят для улучшения свойств материала. Ксилолит имеет плотность от 1000

до 1200 кг/м^3 , прочность на сжатие от 30 до 40 МПа. Из ксилолита изготавливают бесшовные полы, для улучшения качеств полов так же используют полимерную пропитку, что позволяет предотвратить проникновение влаги в структуру полов и продлить срок службы.

Перспективной задачей, с точки зрения снижения энергозатрат и снижение ресурсных затрат, является разработка на основе доломитового вяжущего композиционного материала для устройства промышленных полов, таким материалом является магнезиальный бетон

У магнезиальных бетонов, свойства зависят от свойств магнезиального вяжущего. Так же зависят от того какой применяется жидкий затворитель и от добавок.

Есть возможность получения магнезиальных бетонов с достаточной твёрдостью, при использовании в качестве затворителя воду, однако прочность при растяжении будет не высокой от 10 до 12 кг/см^2 . В зависимости от того, какой наполнитель используется при получении магнезиальных бетонов, они подразделяются на ксилолиты, где в качестве заполнителя используются органические опилки, фибролиты здесь в качестве заполнителя применяется длинноволокнистая органическая масса, кремнелиты в качестве наполнителя используется кремниевая мука.

Используемый для получения магнезиальных бетонов цемент, который должен содержать от 75 до 87 % оксида магния, удельный вес должен находиться в пределах от 3,1 до $3,4 \text{ г/см}^3$. Магнезиальные бетоны применяются для изготовления полов в различных помещениях, в цехах с большой нагрузкой. Так же материалы на основе магнезиальных вяжущих применяются в качестве облицовочных материалов.

Стекло – магнезиальные листы, представляет собой композиционный материал, в основе которого магнезиальное вяжущее. Термического воздействия не требует, так как твердеют естественным путём. Для получения СЛМ используют магнезиальное вяжущее, полученное из магнезита или доломита, но так как магнезитовая порода более редкая чем доломитовая, то предпочи-

тают использовать магнезиальное вяжущее полученное из доломита, в качестве затворителя используется бишофит, а так же заполнители, например перлит или опилки, в качестве наполнителя использую армирующую сетку.

Стекло – магнезиальные листы обладают высокими физико - механическими свойствами. Прочность при изгибе равна 17 МПа, коэффициент пропорциональности не менее 0,07 мг/(м·час·Па), гигроскопичность не превышает 8 %.

Обладая такими свойствами, стекло – магнезиальные листы имеют обширную область применения, от внутренней отделки помещений с различными температурами, до обшивки наружной отделки зданий, однако в условиях мягкого климата.

4.1 Особенности взаимодействия продуктов гидратации магнезиального вяжущего с заполнителем

В процессе разработки композиционных магнезиальных материалов наиболее важную роль играет адгезия компонентов вяжущего к различным заполнителям, в результате чего выбирается используемый заполнитель, от выбранного заполнителя будут зависеть физико – механические свойства полученного материала, цена зависит от стоимости и доступности заполнителя.

Так же при разработке составов строительных материалов, необходимо исследовать способность взаимодействия продуктов гидратации магнезиального вяжущего на основе доломита с различными заполнителями, в качестве заполнителей были выбраны наиболее распространённые кварцевые породы порода или пески с содержанием оксида кремния от 70 до 125 ммоль/л [28].

Основным продуктом гидратации магнезиального вяжущего на основе доломита являются оксигидрохлориды магния или ОГХ, а так же их разновидности, такие как: пентаоксигидрохлорид магния или 5ОГХ химическая

формула имеет следующий вид: $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и триоксигидрохлорид ЗОГХ химическая формула: $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Для того, чтобы получить камень доломитового вяжущего состоящего из стабильных фаз, которые состоят из оксигидрохлоридов, а так же для исследования продуктов гидратации магнезимального вяжущего из доломита с заполнителями, необходимо изготовить различного состава смеси с соблюдением соотношения вяжущего и заполнителя в пропорциях равными 1:2, а затем затворить водным раствором бишофита плотность которого составляет $1,2 \text{ г/см}^3$, соотношения затворителя и вяжущего должно быть равным 1:0,23, в итоге отношение вяжущее и затворитель получается в соотношении 1:0,47.

Из полученных смесей формируются образцы в виде куба, с размерами $70 \times 70 \times 70$ мм и в виде призмы квадратного сечения, с размерами $100 \times 100 \times 400$ мм, которые твердели в нормальных условиях. Влажность воздуха составляла 60 %, а температура около 20°C затвердевание образцов длилось 28 суток, после этого производилось испытания на прочность при изгибе и сжатии, затем делали специальные образцы со сколами.

Данные образцы предназначены для определения зоны контакта между продуктами гидратации вяжущего и заполнителя, так же проводилось исследование структуры зоны контакта заполнителя с магнезимальным камнем, исследование проводилось с помощью электронного микроскопа *PHENOM proX*. Исследования прочностных свойств, приведено в таблице 9.

Таблица 9 – Механические свойства композиции на основе магнезимального вяжущего

№	Вид заполнителя	Предел прочности в 28 суток, МПа	
		при сжатии	при изгибе
1	Городищенский песок	55,3	9,8
2	Бековский песок	56,9	10,2
3	Иссинский песок	57,8	10,8
4	Мокшанский песок	30,0	6,0
5	Пензенский песок	29,5	5,5

Как видно из приведенных результатов, композиции под номером 1,2,3 обладают близкими значениями прочностных характеристик, вследствие чего можно сделать вывод о том, что камень вяжущего обладает хорошей адгезией к кварцевым заполнителям. Так же из результатов видно, что композиции под номерами 4 и 5 обладают более низкими прочностными свойствами по сравнению с предыдущими образцами, однако близкими при сравнении одного образца с другим.

Для выявления взаимодействия оксигидрохлоридов с заполнителем был проведён анализ структуры, микроструктура вяжущего на основе доломита и песка Городищенского месторождения в качестве заполнителя показана на рисунке 27.

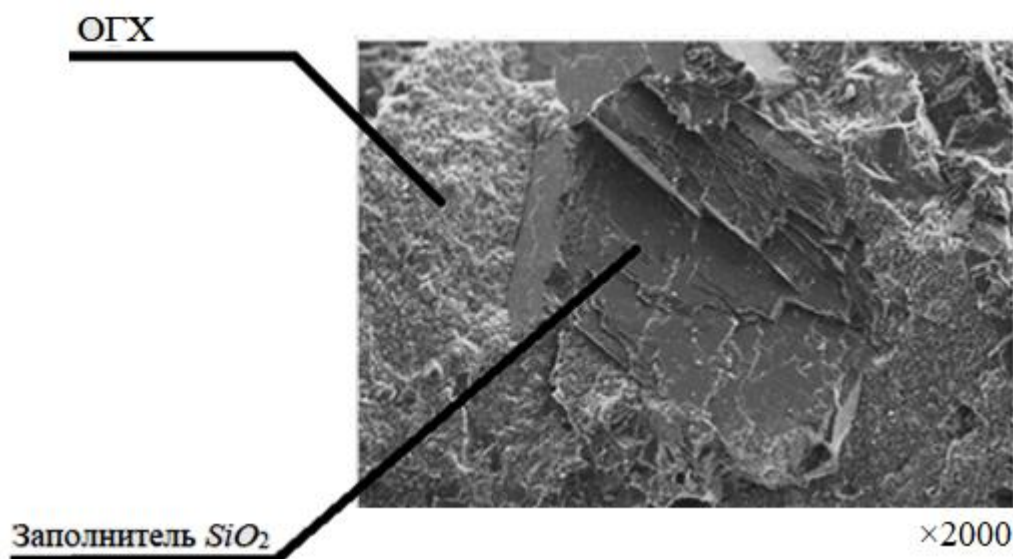


Рисунок 27 – Микроструктура вяжущего на основе доломита с песком Городищенского месторождения

Как видно из данного рисунка, продукты гидратации вяжущего равномерно распределены на поверхности заполнителя, при этом химических взаимодействий не происходит, так как продуктов химической реакции нет, камень вяжущего плотно прилегает к продуктам гидратации.

Такой плотное прилегание говорит о том, что прочность продуктов гидратации вяжущего с заполнителем, обеспечивается благодаря механиче-

скому сцеплению, а так же очень высокой адгезией продуктов гидратации по отношению к заполнителю. При этом, как видно из исследований микроструктуры скола образцов, разрушение идёт как по зёрнам, так и по самому камню. Тем самым, можно сказать о том, что прочностные характеристики заполнителя и продуктов гидратации, а также сцепления между ними примерно равны, что в свою очередь приводит к высоким физико – механическим свойствам самой композиции.

Так же исследовалась микроструктура магнизиальных вяжущих на основе кварцевого песка, который использовался в качестве заполнителя, Бековского месторождения и месторождения Иссинского, микроструктура магнизиального вяжущего на основе кварцевого песка Бековского месторождения показана на рисунке 28.

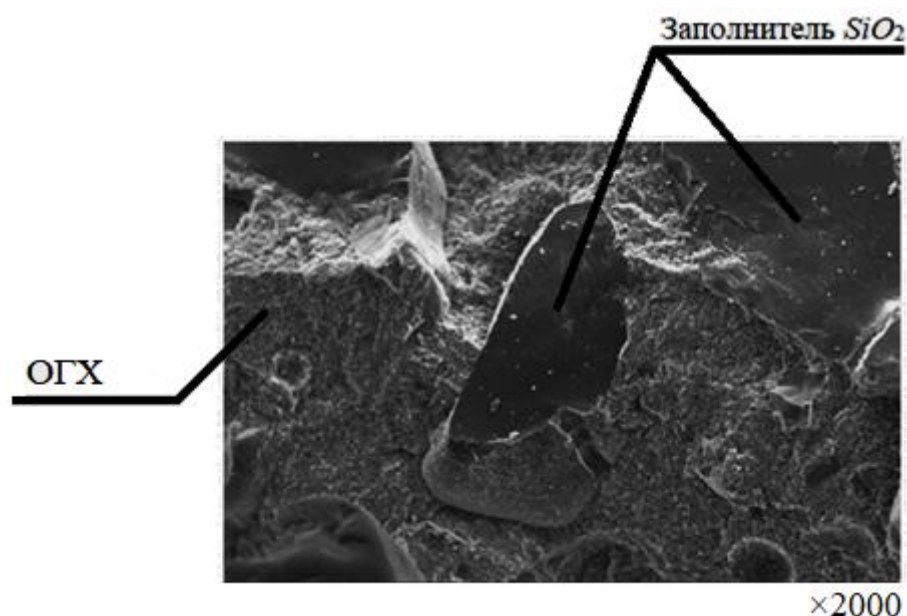


Рисунок 28 – Микроструктура магнизиального вяжущего на основе кварцевого песка Иссинского и Бековского месторождений

Согласно исследованиям вяжущего на основе Иссинского и Бековского песка, скол, как и в предыдущем образце так же проходит по зёрнам заполнителя, но в некоторых местах, что так же говорит о высоком сцеплении продуктов гидратации с заполнителем, по характеру протекания скола обра-

зец примерно похож с предыдущим образцом на основе песка Городищенского месторождения заполнителя.

Так же в зонах контакта отсутствуют продукты химического взаимодействия вяжущего и заполнителя, из исследований микроструктуры видно расположение продуктов гидратации, которые находятся на поверхности зёрен, так же наблюдается чёткая граница контакта, как и предыдущем исследовании это говорит о том, что сцепление вяжущего и наполнителя носит механический характер.

Исследование микроструктуры также проводили на образцах композиций на основе песков Мокшанского и Пензенского месторождений, микроструктуры показаны на рисунках 29 и 30.

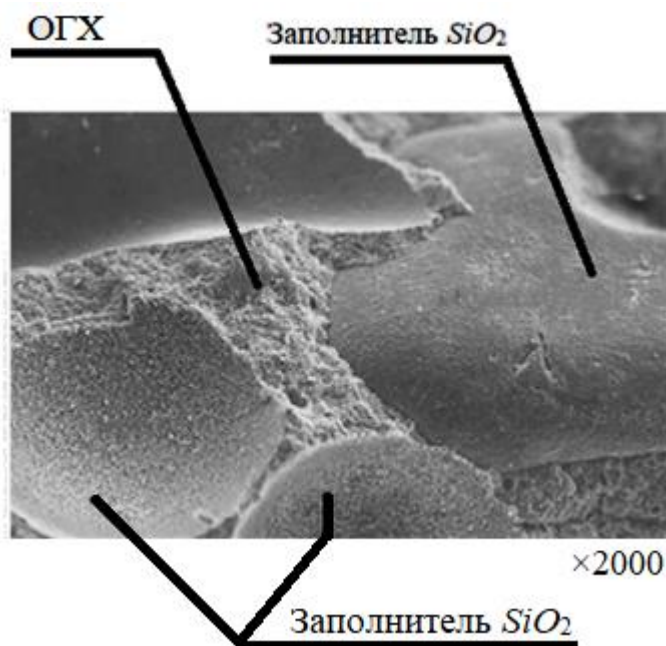


Рисунок 29 – Микроструктура вяжущего с заполнителем из песка Мокшанского месторождения

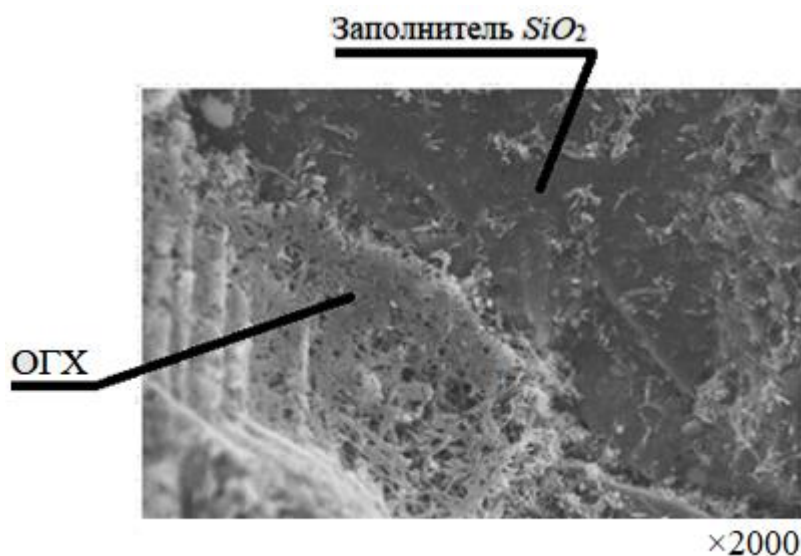


Рисунок 30 – Микроструктура вяжущего с заполнителем из песка Пензенского месторождения

Как видно из данных исследований, происходит отрыв между продуктами гидратации вяжущего и заполнителя в зоне контакта, это приводит к снижению прочностных свойств, отсюда можно сделать следующий вывод: адгезия между продуктами гидратации и заполнителя значительно ниже, чем у вяжущих описанных выше. Возможно, это связано с тем, что в составе заполнителя содержание аморфного кремнезёма выше или ниже нормы, что приводит к изменению кислотного баланса, в результате чего образуются химические соединения – триоксигидрохлорид и высокоосновной оксигидрохлорид магния, что в свою очередь приводит к ухудшению прочностных свойств [28].

Из проведённых исследований, можно сделать следующий вывод. Высокие прочностные характеристики доломитового вяжущего с заполнителем зависит от прочности сцепления продуктов гидратации вяжущего с заполнителем, что в свою очередь обусловлено довольно высокой адгезией оксигидрохлорида к используемым заполнителям.

4.2 Физико-механические свойства материалов на основе магнезиального вяжущего из доломитов

На основе магнезиального вяжущего из доломита получают композиционные материалы, в качестве заполнителя используются кварцевые пески. Затвердевание осуществляется при температуре от 20 до 23 °С, а относительная влажность не должна быть меньше 50 % и превышать 60 %.

На основе магнезиального вяжущего из доломита были разработаны композиционный вяжущий материал, где в качестве заполнителя использовался песок Иссинского месторождения, затем проводились испытания на прочность при сжатии и при изгибе. Данные испытаний приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Испытания композиционного вяжущего материала на основе Иссинского песка

№	Заполнитель, кг/м ³	Вяжущее, кг/м ³	Затворитель, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа			Прочность при изгибе, МПа
				1 сут.	7 сут.	28 сут.	
1	1700	450	310	22,3	42,8	48,4	7,6
2	1500	700	400	33,7	63,0	74,9	11,4
3	1300	720	390	35,2	67,0	76,8	12,0
4	1100	1000	500	42,3	78,7	90,8	13,2
5	900	1100	520	40,2	75,0	77,0	12,0

Как видно из таблицы композиционный материал на основе доломита с заполнителем обладает высокими прочностными свойствами, это говорит о том, что высокое сцепление достигается между вяжущим и заполнителем, графическая зависимость прочности от количества заполнителя, показано на рисунках 31, 32.

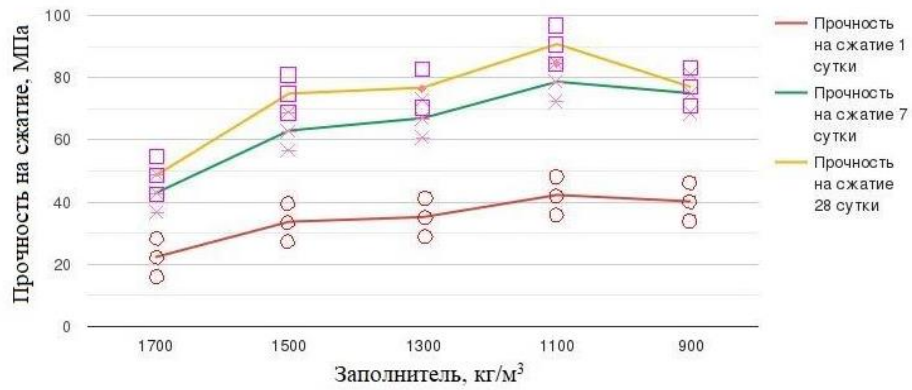


Рисунок 31 – Прочность магнезимального вяжущего при сжатии

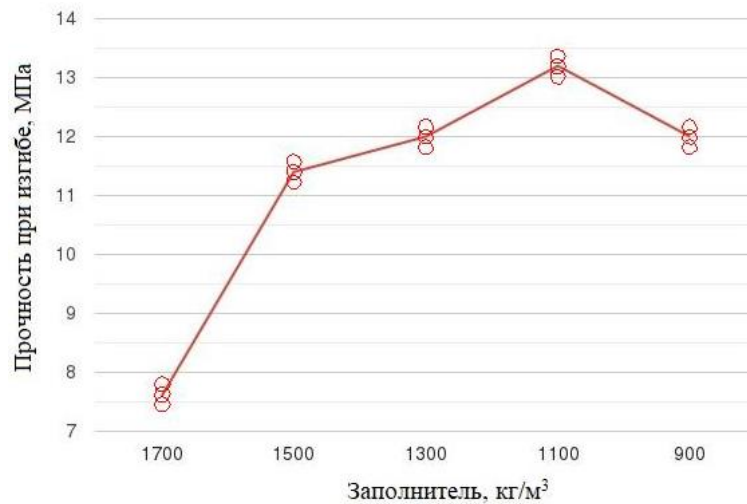


Рисунок 32 – Прочность магнезимального вяжущего при изгибе

Для дальнейших исследований свойств композиции в качестве заполнителя был выбран SiO_2 состав №4, затем проводились исследования прочностных свойств, результаты испытаний приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Свойства полученного композиционного материала

Свойства		Композиционный материал на доломитовом вяжущем с заполнителем SiO_2 , состав №4
Прочность при сжатии, МПа, сутки	1	42,3
	7	78,7
	28	90,8

Продолжение таблицы 11

Плотность, кг/м ³	2400
Прочность при изгибе, МПа	13,2
Истираемость, г/см ²	0,64

Как видно из таблицы, композиционный материал обладает высокими - физико механическими свойствами, это объясняется высоким сцеплением на границе контакта продуктов гидратации и заполнителя.

Выводы по 4 главе

Проведены исследования микроструктуры композиции, на основе доломитового вяжущего и заполнителя, в качестве которого использовался кварцевый песок.

Согласно данным исследованиям на границе контакта вяжущего и заполнителя образуется высокая прочность сцепления продуктов гидратации с зёрнами заполнителя, которые в свою очередь зависят от высокой адгезии продуктов гидратации к заполнителям.

Так же определено возможное влияния содержания аморфного кремнезёма на прочность сцепления вяжущего с заполнителем, что приводит к ухудшению прочностных свойств.

Проведены испытания композиционного материала на основе доломитового вяжущего с использованием в качестве заполнителя оксид кремния, так же выбран оптимальный состав для получения композиционного материала, который обладает высокими физико – механическими свойствами.

Заключение

Проведён аналитический обзор в области получения магнезиальных вяжущих из доломита и материалов на его основе, произведена классификация вяжущих веществ.

Рассмотрены, высокомагнезиальные породы такие как: брусит, магнезит, доломит и процесс получения вяжущего из них.

В результате аналитического обзора обоснован выбор доломита в качестве исходного материала магнезиального вяжущего.

Проведено патентное исследование в области получения магнезиального вяжущего из доломита. В результате было отобрано 6 патентов. В ходе анализа уделялось внимание процессу обжига доломита. Анализ показал, что доломит обжигается при определённой температуре, так же возможен вариант добавления различных добавок с целью улучшения его свойств.

Рассмотрены исходные материалы для получения магнезиальных вяжущих, а именно: доломит, добавки – интенсификаторы, затворители. Приведены, а так же рассмотрены свойства доломита, добавок – интенсификаторов, затворителей, приведено обоснование выбора материалов.

Рассмотрена методика проведения испытаний на прочность при сжатии и изгибе, рассмотрено необходимое оборудование для исследования, в частности испытание на прочность при сжатии и изгибе проводилось на разрывной машине ИР 5145-500с ГОСТ 310.4 – 81 и ГОСТ 10180 – 2012.

Так же рассмотрено необходимое оборудование для исследования микроструктуры и написания дериватограмм, для определения нормальной плотности и сроков схватывания магнезиального теста согласно ГОСТ 9000 – 85, рассмотрено оборудование необходимое для проведения испытания на истираемость в соответствии с ГОСТ 13087 – 2018 и оборудование для проведения обжига.

Был проведён обжиг доломитовой породы с температурами обжига, от 650 до 900 °С, с постепенным возрастанием. Интервал возрастания температуры обжига составлял 50 °С.

В ходе исследований было выявлено, что получить вяжущее можно при температуре обжига менее 750 °С, однако при данной температуре происходит наложение декарбонизации магниевой и кальциевой составляющих друг на друга, в связи с чем, образуется малое количество оксида магния, а при повышении температуры обжига приводит к резкому возрастанию нормальной густоты, что говорит об увеличении в составе оксида кальция, который приводит к снижению прочностных свойств.

Для повышения качества и свойств вяжущего, в процессе обжига доломита добавляется добавка – интенсификатор карналлит, которая позволяет снизить температуру декарбонизации оксида магния на 200 °С. Было выявлено, что магнезиальное вяжущее полученное при температуре обжига 600 °С и добавлении добавки – интенсификатора равной 2 %, обладает высокими прочностными свойствами.

Проведены исследования микроструктуры композиции, на основе доломитового вяжущего и заполнителя, в качестве которого использовался кварцевый песок.

Согласно данным исследованиям на границе контакта вяжущего и заполнителя, образуется высокая прочность сцепления продуктов гидратации с зёрнами заполнителя, которые зависят от высокой адгезии продуктов гидратации к заполнителю.

Так же определено возможное влияния содержания аморфного кремнезёма на прочность сцепления вяжущего с заполнителем, что приводит к ухудшению прочностных свойств.

Проведены испытания композиционного материала на основе доломитового вяжущего с использованием в качестве заполнителя оксид кремния, так же выбран оптимальный состав для получения композиционного материала, который обладает высокими физико – механическими свойствами.

Таким образом, задачи выполнены в полном объёме и поставленная цель, была достигнута – разработка магнезиального вяжущего из доломитов и материалов на его основе. Технологические испытания были пройдены, в качестве исходных материалов выбраны доломит, бишофит в качестве затворителя, карналлит в качестве добавки – интенсификатора, выбор данных материалов обеспечивает высокие физико – механические свойства.

Список литературы

1 Микульский, В.Г. Строительные материалы [Текст]: учеб. для вузов / В.Г. Микульский, В.Н. Куприянов, Г.П. Сахаров. – Москва: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004 – 536 с.

2 Бутт, Ю.М. Технология вяжущих веществ [Текст]: учеб. для вузов / Ю.М. Бутт – М.: изд – во Высшая школа, 1965 – 472 с.

3 Гладков, Д.И. Вяжущие вещества и применение их в строительстве [Текст]: учеб. пособие / Д.И. Гладков. – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2004 – 293 с.

4 Солнцев, Ю.П. Материаловедение и технология конструкционных материалов [Текст]: учеб. для вузов / Ю.П. Солнцев, В.А. Веселов, В.П. Демьянцевич, А.В. Кузин, Д.И. Чашников. – М. МИСИС, 1996 – 576 с.

5 Волженский. А.В. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства [Текст]: учеб. пособие ,/ А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников – М.: Изд-во Ассоциация строительных вузов, 2006 – 368 с.

6.Бирюлева, Д.К. Доломитовый цемент и его использование для производства строительных материалов [Текст] / Д.К. Бирюлева, Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов // Тезисы докладов 3 академических чтений «Актуальные проблемы строительного материаловедения». – Саранск, 1997. – С. 117-118.

7 Орлов, А.А. Магнезиальное вяжущее низкотемпературного обжига из бруситовых пород и материалы на его основе [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: / Орлов Александр Анатольевич. – Челябинск, 2012. – 19 с.

8 Магнезиальное вяжущее на основе отходов доломитового и пеностеклянного производства [Текст]: пат. 2603112 Рос. Федерация: МПК C04B 28/30, C04B 9/00. Магнезиальное вяжущее на основе отходов доломитового и пеностеклянного производства / Закревская Л. В.,

Ганина Е. А.; заявитель и патентообладатель Владимир, гос. ун – т. - № 2015144943/03, заяв. 19.10.2015, опубл. 20.11.2016, Бюл. № 32.

9 Магнезиальное вяжущее [Текст]: пат. 2681746 Рос. Федерация: МПК C04B 9/00. Магнезиальное вяжущее / Лотов В.А.; заявитель и патентообладатель Томск, гос. ун – т. № 2018116510/05, заяв. 03.05.2018, опубл. 12.03.2019, Бюл. № 8.

10 Способ получения магнезиального цемента [Текст]: пат. 94015785 Рос. Федерация: МПК C04B9/20. Способ получения магнезиального цемента / Кабанов В.С.; заявитель и патентообладатель институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН - № 94015785/33, заяв. 27.04.1991, опубл. 20.01.1996, Бюл № 30.

11 Способ изготовления строительных материалов на магнезиальном вяжущем [Текст]: пат. 2525390 Рос Федерация: МПК C04B40/00, C04C28/30. Способ изготовления строительных материалов на магнезиальном вяжущем / Малышева Р.Д.; заявитель и патентообладатель Волгоград, гос. ун – т. № 2013100561/03, заяв. 09.01.2013, опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22.

12 Магнезиальное вяжущее [Текст]: пат. 2389700 Рос. Федерация: МПК C04B9/04. Магнезиальное вяжущее / Никитенко А.А., заявитель и патентообладатель Никитенко А.А., Вилесов А.Д., № 2009120704/03, заяв. 01.06.2009, опубл. 20.05.2010, Бюл. № 14.

13 Способ переработки доломита [Текст]: пат. 2619689 Рос. Федерация: МПК C04B9/20, C04B11/05. Способ переработки доломита / Петров В.Э., заявитель и патентообладатель ООО «ТВЭЛЛ», № 2016123009, заяв. 09.06.2016, опубл. 17.05.2017, Бюл. № 14.

14 Способ получения доломитового вяжущего [Текст]: пат. 2506235 Рос. Федерация: МПК C04B9/20. Способ получения доломитового вяжущего / Черных Т.Н., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ЮУр-

ГУ» (НИУ), № 2012134868/03, заяв. 14.08.2012, опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4.

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

16 Бирюлева, Д.К. Влияние продолжительности обжига доломита и структурных особенностей MgO и $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на прочность и водостойкость доломитового цемента [Текст] / Д.К. Бирюлева, Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов, В.П. Морозов / Известия вузов. Строительство. – 2000. – №4. – С 32 – 37.

17 Магний хлористый технический (бишофит) [Текст]:ГОСТ 7759 – 73. – Введ. 1975.01.01. М: Изд –во стандартов ИПК, 1991 – IV, 13 с.

18 Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии [Текст]: ГОСТ 310.84 – 81. – Введ. 1983.07.01. М.: Изд – во стандартов ИПК, 2003 – II, 22 с.

19 Методы определения прочности по контрольным образцам [Текст]: ГОСТ 10180 – 2012. – Введ. 2013.07.01. М.: Изд – во стандартиформ ИПК, 2018 – I, 29 с.

20 Формы для изготовления контрольных образцов бетона [Текст]: ГОСТ 22685 – 89. – Введ. 1990.01.01. М.: Изд – во стандартиформ ИПК, 2006 – 11 с.

21 Электронный микроскоп *PHENOM proX* [Электронный ресурс] / Электронный микроскоп *PHENOM proX*: [сайт]: URL: <https://www.melytec.ru/production/elmicroscope/scannmicroscope> / (дата обращения 16.05.2021).

22 Термогравиметр *Netzsch TG 209 F1* [Электронный ресурс] / Термогравиметр *Netzsch TG 209 F1* [сайт]: URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produktyreshenija/analizvydeljajushchikhsjagazov/perseustg209-f1> / (дата обращения 16.05.2021)

23 Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема [Текст]: ГОСТ 310.3 – 76. – Введ. 1978.01.01. М: Изд – во стандартов ИПК, 2003 – I, 11 с.

24 Бетоны методы определения истираемости [Текст]: ГОСТ 13087 – 2018. – Введ. 2019.09.01. М: Изд – во стандартиформ ИПК, 2019 – 11 с.

25 Характеристики печи СНОЛ 12/16[Электронный ресурс] /ЭлектропечьСНОЛ12/16:[сайт]:URL:<http://www.optimumlab.ru/product/elektro-pesh-snol-12-16/>(дата обращения 19.05.2021).

26 Крамар, Л.Я. Теоретические основы и технология магнизиальных вяжущих и материалов [Текст]: автореф. дисс. ... док. техн. наук: / Крамар Людмила Яковлевна. – Челябинск, 2007. – 42 с.

27 Черных, Т.Н. Магнезиальные вяжущие из бруситовой породы Кульдурского месторождения [Текст]/ автореф. канд. техн. наук / Т.Н. Черных. – Челябинск, 2005. – 22 с.

28 Носов, А.В. Магнезиальные вяжущие из доломитов и материалов на его основе [Текст] / автореф. дисс. ... канд. техн. наук / А.В. Носов. - Челябинск, 2014 – 22 с.

Приложение А