

**СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА**

**БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. В. Г. ШУХОВА**

**На правах рукописи**



**ФРОЛОВА МАРИЯ АРКАДЬЕВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
И РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО  
САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ**

**Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия**

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

**Научный консультант:  
доктор технических наук, профессор,  
член-корр. РААСН  
Лесовик В. С.**

**Архангельск 2025**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                                                                                                                                               | <b>9</b>  |
| <b>1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА: ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНО-<br/>СЫРЬЕВЫЕ КОМПОНЕНТЫ.....</b>                                                                                                                     | <b>22</b> |
| 1.1 Критерий выбора компонентов.....                                                                                                                                                               | 22        |
| 1.2 Строительные пески и базальты.....                                                                                                                                                             | 23        |
| 1.3 Аспекты энергетической классификации горных пород.....                                                                                                                                         | 27        |
| 1.4 Минеральные порошки в индустрии строительных<br>материалов.....                                                                                                                                | 31        |
| 1.5 Система критериев оценки качества минеральных порошков..                                                                                                                                       | 35        |
| 1.6 Механоактивация сырьевых компонентов как способ<br>повышения эффективности применения порошковых<br>систем.....                                                                                | 37        |
| 1.7 Активность поверхности высокодисперсных систем.....                                                                                                                                            | 41        |
| 1.8 Выводы по главе.....                                                                                                                                                                           | 52        |
| <b>2 КРИТЕРИИ                    ОЦЕНКИ                    ЭФФЕКТИВНОСТИ<br/>КОМБИНИРОВАНИЯ            СЫРЬЯ            ПРИ            СОЗДАНИИ<br/>МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....</b> | <b>54</b> |
| 2.1 Объемно-поверхностные свойства и прочность контактов<br>компонентов в композите.....                                                                                                           | 54        |
| 2.2 Энергетическая модель активации поверхности минеральных<br>компонентов                    строительных                    композиционных<br>материалов.....                                    | 56        |
| 2.3 Кристаллохимические параметры и их изменения,<br>сопровождающие процесс трансформации кристаллической<br>структуры минеральных веществ.....                                                    | 67        |
| 2.4 Оценка качества механоактивации строительных песков с<br>использованием различных параметров.....                                                                                              | 80        |
| 2.5 Термодинамическая совместимость компонентов.....                                                                                                                                               | 87        |

|                                                                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.6 Термодинамические модели прогнозной оценки трансформационных превращений высокодисперсного сырья.....                                              | 90         |
| 2.7 Параметры состояния: поверхностная энергия, критическое поверхностное натяжение, аналоговая постоянная Гамакера.....                               | 101        |
| 2.7.1 Аналоговая постоянная Гамакера - параметр оценки дисперсионного взаимодействия в порошковых системах.....                                        | 102        |
| 2.7.2 Методические особенности расчета поверхностного натяжения по модели межфазного взаимодействия ОВРК (Оунса-Венда-Рабея- Кьельбле) .....           | 115        |
| 2.8 Удельная поверхность минеральных порошков.....                                                                                                     | 125        |
| 2.9 Концепция определения кинетических характеристик твердофазных реакций с учетом энергетических параметров взаимодействующих компонентов.....        | 135        |
| 2.10 Выводы по главе .....                                                                                                                             | 140        |
| <b>3 САПОНИТСОДЕРЖАЩИЙ ОТХОД – СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС ИНДУСТРИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>                                                              | <b>144</b> |
| 3.1 Характеристика агрегативной устойчивости сапонитсодержащей суспензии оборотной воды.....                                                           | 145        |
| 3.2 Применение метода электролитной коагуляции для выделения сапонитсодержащего материала из оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд..... | 150        |
| 3.3 Структурная модификация сапонитсодержащего материала....                                                                                           | 158        |
| 3.3.1 Механоактивация сапонитсодержащего материала.....                                                                                                | 160        |
| 3.3.2 Механизм модификации сапонитсодержащего материала при получении высокодисперсных порошков: сапонит- серпентин-форстерит.....                     | 169        |

|                                                                                                                                                                   |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.3 Термодинамическая характеристика структурной модификации: форстерит-магнезит.....                                                                           | 196        |
| 3.4 Выводы по главе .....                                                                                                                                         | 205        |
| <b>4 ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА В КАЧЕСТВЕ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО.....</b>                                              | <b>208</b> |
| 4.1 Механизм проявления вяжущих свойств механоактивированного сапонитсодержащего порошка.....                                                                     | 208        |
| 4.2 Методы определения активности цементных смесей.....                                                                                                           | 213        |
| 4.3 Оценка гидравлической активности механоактивированного сапонитсодержащего порошка.....                                                                        | 216        |
| 4.4 Выводы по главе.....                                                                                                                                          | 223        |
| <b>5 МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА.....</b>                                                              | <b>225</b> |
| 5.1 Бетоны, применяемые для строительства в Арктических и приарктических регионах России.....                                                                     | 225        |
| 5.2 Высокодисперсные добавки-модификаторы, повышающие морозостойкость бетона.....                                                                                 | 228        |
| 5.3 Обоснование выбора в качестве модифицирующей добавки в бетонный композит механоактивированного сапонитсодержащего порошка.....                                | 230        |
| 5.4 Изучение процесса сорбции и десорбции водяного пара сапонитсодержащим материалом.....                                                                         | 234        |
| 5.5 Влияние на эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона высокодисперсного минерального компонента на основе сапонитсодержащего материала (МСП)..... | 239        |
| 5.6 Выводы по главе .....                                                                                                                                         | 244        |



|                                                                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6 МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ НА ОСНОВЕ<br/>САПОНИТ-БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ АРХАНГЕЛЬСКОЙ<br/>ОБЛАСТИ.....</b>                                    | <b>246</b> |
| 6.1 Удельная теплота гидратации порошков сапонитсодержащего<br>материала.....                                                                   | 247        |
| 6.2 Высокотемпературная обработка сапонитсодержащего<br>материала.....                                                                          | 255        |
| 6.3 Сапонит-базальтовые теплоизоляционные материалы.....                                                                                        | 263        |
| 6.3.1 Технологическая характеристика базальтов<br>месторождения «Мяндуха» Архангельской области.....                                            | 263        |
| 6.3.2 Сапонит-базальтовый теплоизоляционный композит....                                                                                        | 265        |
| 6.3.3 Звукоизолирующие свойства сапонит-базальтовых<br>теплоизоляционных материалов.....                                                        | 269        |
| 6.3.4 Сапонит-базальтовый конструкционно-<br>теплоизоляционный композит.....                                                                    | 274        |
| 6.4 Выводы по главе .....                                                                                                                       | 279        |
| <b>7 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ<br/>МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО<br/>ПОРОШКА В ИНДУСТРИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ..</b> | <b>281</b> |
| 7.1 Магнезиальное вяжущее на основе механоактивированного<br>сапонитсодержащего порошка .....                                                   | 281        |
| 7.1.1 Магнезиальные композиты.....                                                                                                              | 282        |
| 7.1.2 «Нетрадиционное» сырье для получения магнезиальных<br>вяжущих.....                                                                        | 284        |
| 7.1.3 Физико-химические основы создания магнезиального<br>вяжущего на основе механоактивированного<br>сапонитсодержащего порошка.....           | 286        |

|                                                                                                                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.1.4 Использование сапонитсодержащего отхода горно-обогатительного комбината в качестве сырья для получения магнезиальных вяжущих.....                                             | 290        |
| 7.2 Оценка возможности использования сапонитсодержащего отхода для изготовления керамических материалов строительного назначения.....                                               | 295        |
| 7.3 Изменение свойств модификаторов для бетона при добавлении механоактивированного сапонитсодержащего порошка.....                                                                 | 299        |
| 7.4 Выводы по главе .....                                                                                                                                                           | 307        |
| <b>8 ПРОИЗВОДСТВО МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА (ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ). ВНЕДРЕНИЕ И ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....</b> | <b>310</b> |
| 8.1 Техника и технология выделения сапонитсодержащей твердой фазы.....                                                                                                              | 311        |
| 8.2 Техника и технология промышленного получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка.....                                                                              | 315        |
| 8.3 Разработка состава мелкозернистого бетона с добавкой МСП и оценка по физико-механическим характеристикам и морозостойкости.....                                                 | 318        |
| 8.4 Экономическое обоснование производства механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП)....                                                                               | 327        |
| 8.4.1 Потенциальные рынки сбыта продукта – механоактивированного сапонитсодержащего порошка .....                                                                                   | 327        |
| 8.4.2 Характеристика отечественного и зарубежного рынка...                                                                                                                          | 330        |

|                                                                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.4.3 Потенциальные потребители механоактивированного сапонитсодержащего порошка на рынке строительных материалов.....              | 331        |
| 8.4.4 Источник финансирования технологии производства механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП).....                   | 333        |
| 8.4.5 Расчет общей стоимости добавки сапонитсодержащего материала ( $C_{\text{МСП}}$ ).....                                         | 333        |
| 8.5 Разработка способов контроля качества и испытаний.....                                                                          | 336        |
| 8.6 Апробация и внедрение результатов исследований.....                                                                             | 339        |
| 8.7 Экономическая составляющая производства мелкозернистого бетона с добавкой механоактивированного сапонитсодержащего порошка..... | 342        |
| 8.8 Экономическая составляющая производства минеральных теплоизоляционных материалов с сапонитсодержащим вяжущим..                  | 344        |
| 8.9 Выводы по главе.....                                                                                                            | 345        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>                                                                                                              | <b>347</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>                                                                                                       | <b>352</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>                                                                                                              | <b>417</b> |
| Приложение А. Акт о внедрении разработанных составов для получения мелкозернистого бетона.....                                      | 418        |
| Приложение Б. Акт о внедрении минераловатного теплоизоляционного материала при малоэтажном строительстве..                          | 419        |
| Приложение В. СТО 11-27.1.5-2018 Мелкозернистый бетон с использованием минеральной добавки.....                                     | 420        |
| Приложение Г. Титульный лист СТО 02.12.7-2022 Сапонитсодержащее вяжущее для теплоизоляционных материалов.....                       | 421        |

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Приложение Д. Титульный лист технологического регламента на производство теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна и сапонитсодержащего материала.....              | 422 |
| Приложение Е. Титульный лист технологического регламента на производство конструкционно-теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна и сапонитсодержащего материала... | 423 |
| Приложение Ж. Титульный лист разового регламента на получение минерального сапонитсодержащего порошка (ТП2) с применением ОПУ2 (02068019.44.4402.024 – РР.ТП2).....                   | 424 |
| Приложение З. Титульный лист рабочей конструкторской документации ОПУ2 (02068019.44.4402.014 – РКД.ОПУ2).....                                                                         | 425 |
| Приложение И. Справка о внедрении научно-исследовательских результатов в учебный процесс.....                                                                                         | 426 |
| Приложение К. Письмо о поддержке проекта.....                                                                                                                                         | 427 |
| Приложение Л. Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова с ООО «Двина ЖБИ».....                                                                                               | 428 |
| Приложение М. Письмо о передаче МСП.....                                                                                                                                              | 429 |
| Приложение Н. Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова с АГД ДАЙМОНДС.....                                                                                                  | 430 |
| Приложение О. Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова с ООО «СП-Бетон».....                                                                                                | 431 |
| Приложение П. Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова с ГКУ АО «Дорожное агентство «Архангельскавтодор».....                                                               | 432 |
| Приложение Р. Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова с ООО «Бетон-Архангельск».....                                                                                       | 433 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Стратегия индустриального развития РФ до 2030 года обозначает промышленность строительных материалов (ПСМ) в качестве приоритетной отрасли, определяющей текущее состояние национальной экономики, потенциал ее развития, комфортность условий жизнедеятельности человека. В этом плане заметная роль отводится рациональному использованию природных ресурсов, расширению минерально-сырьевой базы строительной индустрии, созданию композитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и пр. Одним из путей решения обозначенных вопросов является разработка новых видов добавок с учетом экономической, экологической и эксплуатационной составляющей производства строительных материалов. Поэтому увеличение доли использования техногенного сырья, а именно отходов горнодобывающей промышленности, согласуется с мировой экологической повесткой, а также реализацией сценария устойчивого развития России и вклада РФ в глобальное улучшение климата (целевой показатель «Комфортная и безопасная среда для жизни» в рамках национального проекта «Инфраструктура для жизни»).

Для горных пород, как главного минерального ресурса ПСМ, механическое диспергирование является одним из самых широко используемых способов подготовки, которая приводит к изменениям прежде всего энергетического состояния сырьевого материала. Поэтому разработка физико-химических основ получения и рационального использования минеральных порошков, базирующихся на модели энергетической активации поверхности компонентов строительных композиционных материалов, позволяет подойти к решению *научной проблемы*, связанной с созданием единой научной концепции получения, оценки качества и рационального применения механоактивированного минерального сырья для повышения эффективности строительных композитов различного функционального назначения, получаемых с использованием

порошковых систем, как структуроформирующего элемента.

Таким образом, объектом исследования являются сапонитсодержащие отходы, образующиеся в результате добычи алмазов Архангельской алмазоносной провинции (ААП), технологии переработки которых (механическое диспергирование, активация и др.) обеспечивают эффективность их использования при создании строительных композитов различного функционального назначения. Предметом исследования являются научно-обоснованные решения, позволяющие управлять процессами структурообразования с целью получения минеральных добавок, вяжущих веществ, а также строительных композитов с использованием механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП).

Работа выполнена при финансовой поддержке: ГК № 14.518.11.7018 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы»; РНФ 22-23-00047, 23-13-20013; Соглашения в рамках постановления Правительства РФ от 9 апреля 2010 года № 218 № 124-10-22-СА от 19.10.2022.

**Степень разработанности темы.** Целесообразность применения минеральных порошков (МП) в индустрии строительных материалов в настоящее время доказана многочисленными исследованиями. Так, МП в зависимости от состава являются неотъемлемым компонентом при производстве композиционных вяжущих, различных видов бетонов, сухих строительных смесей, асфальтобетонов и пр. Однако, анализ современного состояния исследований в области оценки, прогнозирования и управления физико-химическими свойствами дисперсных систем на основе МП показывает отсутствие комплексных решений и методик, позволяющих на начальных стадиях переработки (выбора оптимального минерального сырья по вещественному составу, способа его механоактивации и пр.) оценить активное неравновесное энергетическое состояние анализируемого объекта, которое определяет эффективность протекания и ускорения химических процессов на границе раздела фаз при формировании композиционных

смесей. Между тем созданная, например, на теоретической базе микрообъектов научная концепция структурной организации дисперсных систем позволяет установить оптимальные диапазоны содержания дисперсной фазы и осуществить анализ различных фазовых переходов на этапах структурообразования материала. Поэтому при формировании энергетически неравновесных условий при механоактивации многокомпонентных смесей, разработка математической (физико-химической) модели, характеризующей трансформацию структуры частиц, является ключевой задачей, решение которой имеет определяющее значение при выборе компонентов, оценке интенсивности процессов на границе раздела фаз, установлении корреляционных зависимостей между поверхностными явлениями и свойствами материала.

Решение данной задачи актуально для выявления рациональных способов переработки и использования песчано-глинистых пород, образующихся в результате обогащения кимберлитовых руд ААП, основой которых (60–70%) является сапонит. Данные породы находятся в обводненном состоянии в виде сапонитсодержащей суспензии и не подвержены самопроизвольному осаждению. Реализация возможных направлений использования сапонитсодержащего материала (ССМ), в том числе и в индустрии строительных материалов, становится возможной благодаря выделению сапонитсодержащей твердой фазы из технологической (оборотной) воды и концентрирования сапонита в осадке. Однако существующие подходы малоэффективны с точек зрения скорости процесса осаждения и содержания сапонита в выделенном ССМ. Таким образом, отсутствие эффективной технологии выделения ССМ, его концентрирования, механоактивации и последующей направленной модификации не позволяет в настоящее время подойти к решению научной проблемы, связанной с эффективным использованием данного вида минерального сырья.

**Цель и задачи работы.** Разработка физико-химических основ

получения и рационального использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка при производстве строительных композитов различного назначения с учетом энергетических параметров активированной поверхности сырьевых материалов.

Для достижения указанной цели решались следующие *задачи*:

- обоснование целесообразности получения (на основе сапонитсодержащих отходов ААП) и использования ССМ как сырьевого компонента при производстве минеральных добавок, вяжущих и строительных композитов;
- анализ минерально-сырьевой базы Северо-Западного региона России и выявление перспективного сырья для использования в композиции с ССМ для производства строительных материалов;
- развитие теоретических представлений о полидисперсных композитах, разработка научно обоснованных критериев, позволяющих качественно и количественно оценить эффективность взаимодействия компонентов в этих минеральных системах;
- разработка методов оценки физико-химических процессов, протекающих при механоактивации компонентов, и математической модели, описывающей параметры структуры механоактивированных сырьевых материалов, определяющие свойства строительных композитов;
- разработка способа выделения ССМ из оборотной воды горноперерабатывающих предприятий ААП, изучение состава и физико-химических свойств выделенной твердой фазы;
- выявление механизма действия МСП как минеральной модифицирующей добавки и установление закономерностей его влияния на физико-механические свойства мелкозернистого цементобетона;
- разработка и изучение свойств теплоизоляционных материалов различного функционального назначения (теплоизоляционные маты, конструкционно-теплоизоляционные композиты) на основе базальтового волокна и МСП, используемого в качестве вяжущего;



– разработка технологии производства МСП с оценкой технико-экономической эффективности его применения в качестве добавки в бетоны, а также в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных материалов;

– разработка нормативно-технической документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Промышленная апробация.

**Научная новизна работы.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения сапонитсодержащего отхода обогащения кимберлитовых руд в качестве сырья для производства строительных композитов различного функционального назначения. Разработаны физико-химические основы получения и рационального использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП), полученного в процессе механоактивации твердой фазы, выделенной из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд при производстве строительных композитов различного назначения, заключающиеся в последовательной оценке: энергетических параметров сырьевых компонентов; результативности механоактивации материалов, определяемой по критериям активности поверхности и фрактальной размерности; характера функциональной взаимосвязи между характеристиками компонентов системы, участвующих в процессах структурообразования.

Предложена энергетическая модель оценки механоактивации по критериям активности поверхности и фрактальной размерности. Введенное понятие активности поверхности порошков характеризует долю общего запаса генетически обусловленной потенциальной энергии системы, перешедшей в поверхностную энергию при механоактивации сырья. Фрактальная размерность является показателем изменения морфологии поверхности, образованной частицами дисперсного материала. Установлена корреляционная зависимость активности поверхности с теплотой гидратации

и фазово-структурной неоднородностью (количеством аморфной приповерхностной фазы) материала.

Доказана эффективность использования аналоговой величины постоянной Гамакера ( $A_m$ ) как критерия выбора дисперсных компонентов, композиция из которых способствует проявлению системного синергетического эффекта при достижении максимальной консолидации композиции. Показано, что ключевым фактором для определения функциональной взаимосвязи между характеристиками компонентов системы, участвующих в процессах структурообразования при создании порошковых смесей, является величина константы Ван-дер-Ваальсового взаимодействия дисперсных компонентов, которая взаимосвязана с постоянной Гамакера. Разработаны методические приемы экспериментального определения  $A_m$  для минеральных порошковых систем, дана динамика изменения данного параметра при проведении процесса механоактивации сапонитсодержащего материала и полиминеральных песков ААП.

Предложены термодинамические модели, определяющие характер функциональной взаимосвязи между степенью измельчения, величиной изменения поверхностной энергии и значением удельной поверхности порошковых минеральных систем. Адекватность действия моделей продемонстрирована на системе «МСП (как модификатор для бетона) – полиминеральный песок», при этом установлено, что для данной системы существует область термодинамической совместимости компонентов, которая характеризуется активизацией процессов структурообразования и, как следствие, самопроизвольной консолидацией зерен в системе «клинкерные минералы – вода – модификатор – заполнитель».

Установлен характер влияния водосорбционной активности МСП, как минерального модификатора для мелкозернистых бетонов, на процессы структурообразования композита, заключающийся в: пластифицирующем действии МСП на этапе приготовления бетонной смеси; связывании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидратации клинкерных минералов, с образованием

гидросиликатов кальция второй генерации на этапе набора прочности; пролонгированной дегидратации сапонита с выделением связанной воды и ее участием в процессах гидратации в более поздние сроки твердения бетона.

Обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения МСП в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных минераловатных изделий и конструкционно-теплоизоляционных композитов, получаемых на основе базальтового волокна. Предложен механизм структурообразования термостойкого сапонит-базальтового материала, заключающийся в последовательно протекающих (при термообработке 850-900°C) процессах дегидратации слоистых алюмосиликатов МСП и последующей перекристаллизации в минералы группы оливина. Трансформация минеральных фаз МСП обеспечивает адгезионное связывание базальтовых волокон с формированием прочного стекловолоконистого композиционного материала, сохраняющего стабильность свойств и структуры при температуре эксплуатации до 1000 °C.

Выявлены условия и предложен механизм кристаллохимических трансформаций МСП при высокотемпературном воздействии. Сушка МСП до постоянной массы при температуре не выше 50 °C обеспечивает удаление свободной воды из кристаллической решетки сапонита. Механоактивация материала, содержащего в кристаллической решетке связанную воду, до адсорбционной  $S_{уд}$  не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг обеспечивает переход трехслойной структуры сапонита в двухслойную, характерную для серпентина. Обжиг при температуре 700-800 °C способствует дальнейшей трансформации серпентина в форстерит. Финишный помол до  $S_{уд}$  не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг, сопровождающийся окислением силиката магния под влиянием углекислого газа воздуха, приводит к синтезу магнезита. Последующий обжиг полученного полуфабриката при температуре 700-750 °C обеспечивает разложение карбоната магния и позволяет получить магнезиальное вяжущее. Это открывает перспективы для использования МСП в качестве сырья для производства магнезиального

цемента.

**Теоретическая значимость работы.** Расширены теоретические подходы получения, прогнозирования свойств и определения областей применения механоактивированных компонентов, полученных из минерального сырья как природного, так и техногенного происхождения, а также создания минеральных композиций на их основе за счет использования методов оценки термодинамической совместимости компонентов.

Дополнены теоретические и методологические основы проектирования строительных композитов неорганической природы путем реализации нового принципа их конструирования, ключевыми факторами которого являются константа Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и управляемая активация приповерхностных слоев взаимодействующих компонентов. Разработана и научно обоснована методическая база проведения исследований в этом направлении.

Адаптированы принципы кристаллоэнергетики, связанные с определением энергии атомизации и энергоплотности горных пород различных генетических типов, для оценки эффективности процессов механоактивации сырья и его консолидации при создании композиционных строительных материалов.

**Практическая значимость работы.** Разработаны методы и критерии оценки эффективности физико-химических процессов, протекающих при механоактивации компонентов, и математические модели, описывающие параметры структуры сырьевых материалов, определяющие свойства строительных композитов.

Предложен способ выделения с последующим концентрированием твердой сапонитсодержащей фазы из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд горнообогатительных предприятий ААП. Данный способ позволяет снизить концентрацию взвешенных веществ в осветленной воде не выше 20 г/л и получить продукт (кек) с остаточной влажностью не выше 30%.

Разработана технология получения МСП (путем переработки кека) со следующими характеристиками: размер частиц 0,0005–0,1 мм; удельная поверхность не менее 300 м<sup>2</sup>/кг; влажность не более 3%; плотность не менее 1250 кг/м<sup>3</sup>.

Разработаны составы мелкозернистых бетонов с использованием МСП в качестве минеральной модифицирующей добавки, позволяющие получать бетоны с пределом прочности при сжатии до 73 МПа, морозостойкостью не ниже F<sub>1300</sub> и водонепроницаемостью до W10.

Разработаны составы и технологические параметры получения сапонит-базальтовых минеральных композиций, создаваемых на основе базальтового волокна, позволяющие получать теплоизоляционный композит с плотностью 40–43 кг/м<sup>3</sup>, коэффициентом теплопроводности 0,039–0,040 Вт/(м·К), сжимаемостью 22–25%, влажностью не более 1%; сапонит-базальтовый конструкционно-теплоизоляционный композит с плотностью 679–835 кг/м<sup>3</sup>, прочностью на сжатие 1,6–3,8 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,104–0,137 Вт/(м·К), водопоглощением 25–27%, морозостойкостью 25–35 циклов.

Предложены рациональные области использования МСП в технологиях производства широкого спектра строительных материалов и изделий.

**Методология и методы исследования.** Реализация поставленных задач, новизна предлагаемых решений и полученных результатов по оценке эффективности механоактивации минерального сырья и разработке на его основе эффективных минеральных композиций обеспечивалась использованием: основополагающих законов и теорий строительного материаловедения; полиструктурной теории композиционных материалов; научных положений геоники и закона сродства структур; основ механохимии и кристаллоэнергетики неорганических веществ; фундаментальных научных основ термодинамики поверхности и поверхностных явлений. Исследование химико-минеральных и структурно-топологических особенностей сырьевых компонентов и композитов на их основе осуществляли с помощью общепринятых физико-химических методов анализа с использованием

современного аналитического оборудования. Оценку физико-механических, физико-химических и технико-эксплуатационных характеристик минеральных добавок, вяжущих веществ, а также строительных композитов на основе МСП осуществляли в соответствии с установленными нормативными документами.

**Положения, выносимые на защиту:**

- аргументация эффективности применения сапонитсодержащего отхода обогащения кимберлитовых руд в качестве сырья для производства строительных композитов различного функционального назначения;
- энергетическая модель оценки механоактивации по критериям активности поверхности и фрактальной размерности;
- эффективность использования аналоговой величины постоянной Гамакера ( $A_m$ ) как критерия выбора дисперсных компонентов;
- термодинамические модели, определяющие характер функциональной взаимосвязи между степенью измельчения, величиной изменения свободной поверхностной энергии и значением удельной поверхности порошковых минеральных систем;
- характер влияния водосорбционной активности МСП, как минерального модификатора для мелкозернистых бетонов, на процессы структурообразования композита;
- обоснование и экспериментальное подтверждение эффективности применения МСП в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных минераловатных изделий и конструкционно-теплоизоляционных композитов, получаемых на основе базальтового волокна;
- условия и механизм кристаллохимических трансформаций МСП при высокотемпературном воздействии;
- технология получения МСП из сапонитсодержащего материала, выделенного из оборотной воды обогатительной фабрики АО «Севералмаз»;
- составы мелкозернистых бетонов с использованием МСП в качестве минеральной модифицирующей добавки;

– составы и технологические параметры получения сапонит-базальтовых минеральных композиций, получаемых на основе базальтового волокна;

– результаты промышленной апробации.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечивается: комплексным подходом к решению обозначенных проблем; системным анализом научной литературы; теоретическим обоснованием предлагаемых решений; методически обоснованным комплексом исследований; результатами, полученными с помощью современных методов исследования, стандартных методик; использованием лабораторного метрологически аттестованного испытательного оборудования; необходимым количеством проведенных экспериментов, обеспечивающим адекватность и воспроизводимость результатов; обсуждением результатов исследований на конференциях различного уровня и их положительной апробацией в промышленных условиях.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы представлялись на международных и всероссийских научно-технических конференциях, симпозиумах и конгрессах в Альбене (Болгария, 2017, 2018), Белгороде (2010–2020), Бишкеке (Кыргызская Республика, 2023), Ганновере (Германия, 2013), Екатеринбурге (2021), Жилине (Словакия, 2013), Казани (2017, 2023, 2024), Калининграде (2023), Москве (2013–2023), Пензе (2020, 2022), Санкт-Петербурге (2015, 2017–2020, 2023, 2024), Симферополе (Республика Крым, 2022), Солнечном Береге (Болгария, 2012–2016), Томске (2015), Харбине (КНР, 2019), Эдинбурге (Шотландия, 2020), Якутске (2022) и др.

**Внедрение результатов исследований.** Промышленная апробация технологии производства МСП, соответствующего ГОСТ Р 56196-2014 «Добавки активные минеральные для цементов. Общие технические условия», осуществляется на базе опытно-промышленного узла №2 (ОПУ2) на Ломоносовском ГОКе АО «Севералмаз» (Архангельская обл.) согласно разработанному проекту технологической линии. Опытная партия МСП

использована при изготовлении стеновых панелей на предприятии ООО «Динамика». Практическое внедрение партии теплоизоляционных плит (марка ПМ40), изготовленных с заменой органического вяжущего на минеральное (сапонитсодержащее), осуществлялось строительной организацией в г. Архангельске (ООО «Некст») при монтаже теплоизоляции цокольного этажа.

Для внедрения в производственный процесс результатов работы была разработана следующая нормативная документация:

- *стандарты организации*: СТО 11-27.1.5-2018 «Мелкозернистый бетон с использованием минеральной добавки. Технические условия»; СТО 02.12.7-2022 «Сапонитсодержащее вяжущее для теплоизоляционных материалов. Технические условия»;

- *технологические регламенты на производство*: теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна и сапонитсодержащего материала; конструкционно-теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна и сапонитсодержащего материала;

- *разовый регламент*: на получение минерального сапонитсодержащего порошка (ТП2) с применением ОПУ2 (02068019.44.4402.024 – РР.ТП2).

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе при подготовке бакалавров направлений 08.03.01 – «Строительство»; магистров направлений 08.04.01 – «Строительство»; аспирантов направления 08.06.01 – «Техника и технологии строительства»; а также легли в основу учебных пособий и методических рекомендаций.

**Публикации.** Основные положения работы изложены в 132 публикациях, в том числе: 32 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ; 24 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science. Получено 5 патентов на изобретения. Опубликовано 3 монографии.

**Личный вклад.** Основные результаты, отраженные в разделе «Научная



новизна», получены лично автором. Разработка методов исследования, алгоритмов численных расчетов и интерпретация результатов также осуществлены автором диссертации. В опубликованных в соавторстве работах автору в равной или большей степени принадлежат сформулированные положения и результаты экспериментальных исследований.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, восемь глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 433 страницах машинописного текста, включающего 80 таблиц, 139 рисунков, список литературы из 516 источников, 16 приложений.

## **1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА: ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫЕ КОМПОНЕНТЫ**

Исходя из цели, поставленной перед диссертационной работой, а именно (дадим в следующей интерпретации): комплексное использование сапонитсодержащей твердой фазы, выделенной из суспензии оборотной воды горнообогатительной фабрики АО «Севералмаз» в качестве компонента строительных материалов, логично начать рассмотрение данного вопроса с обзора минерально-сырьевой базы Архангельской области. Так как процесс создания строительных материалов должен учитывать ценовую составляющую данного вопроса, потому что использование локально распространенных ресурсов в технологическом процессе всегда будет давать некоторое экономическое преимущество.

### **1.1 Критерий выбора компонентов**

Цель, поставленная перед диссертационной работой, ограничивает круг основных природных ресурсов, необходимый для ее достижения. Это, прежде всего, полиминеральные пески для создания мелкозернистого бетона и базальты, применяемые при производстве теплоизоляционных материалов. Еще один активный минеральный компонент для синтеза вяжущих композиций – сапонитсодержащий материал (ССМ), представляющий собой многотоннажный отход горноперерабатывающего предприятия, который должен отвечать основному требованию, предъявляемому к любому отходу - экологичность. Поэтому специфические характеристики ССМ, позволяющие его использовать в исходном состоянии или путем модификации, будут рассмотрены в отдельной главе. Необходимо отметить, что составляющими технико-экономической эффективности использования сырья являются ценовой уровень (добыча, доставка) и объем запасов месторождения. Эти сведения также являются дополнительными критериями, влияющими на экономическую эффективность производства.

Вместе с тем учитывая тот факт, что процессы подготовки сырьевого материала к последующему переделу связаны с его дезинтеграцией обычно методами механического размола и ориентируясь на сформулированную рабочую гипотезу исследований, главенствующий критерий (при прочих равных условиях) при выборе сырья, должен быть основан на количественной характеристике дисперсной системы, позволяющей оценить получаемые порошки по способности к трансформационным превращениям.

## **1.2 Строительные пески и базальты**

Основными характеристиками, определяющими пути применения строительных песков, являются: зерновой состав, размер фракций, наличие примесей, насыпная плотность и радиоактивность. Фракции: крупная (с частицами 2,0-5,0 мм) используется в основном при заливке фундаментов, средняя (с частицами 0,5-2,0 мм) и мелкая (с частицами меньше 0,5 мм) используются для приготовления различных строительных растворов. Наличие примесей может существенно ухудшить качество песка, поэтому допускается наличие глиняных, илистых и пылевидных примесей в количестве не больше 3 % для крупной фракции и не более 5 % для остальных.

В Архангельской области расположены различные по размерам залежи песков, например, в Приморском районе разведано Солзенское месторождение песков для бетона. Перспективной площадью для выявления новых месторождений бетонных песков является нижнее течение р. Пинеги. Таким образом, речной песок является одним из самых распространенных сырьевых строительных материалов, используемых в качестве заполнителя для получения различных композитов, прежде всего бетонов. По происхождению месторождения песков Архангельской области представлены в подавляющем числе случаев аллювиальными осадками четвертичного возраста, слагающими террасы современных рек.

Общее количество разведанных месторождений песков на территории Архангельской области, пригодных для строительных работ, более двадцати [1, 484], однако, учитывая добычу и логистику доставки сырья непосредственно к производственным мощностям, остановимся на двух месторождениях «Краснофлотский-Запад» и «Кеница».

Географическая привязка и объем запасов (тыс. м<sup>3</sup>) этих месторождений представлены в таблице 1.2.1

**Таблица 1.2.1** – Данные о минерально-сырьевых ресурсах (пески строительные) и степени их промышленного освоения [1]

| Вид минерального сырья | Наименование месторождения                                                                                                        | Район          | Географическая привязка                                           | Запасы категории*, тыс. м <sup>3</sup> |     |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----|
|                        |                                                                                                                                   |                |                                                                   | ABC1                                   | C2  |
| Пески строительные     | Кеница (аллювиальные современные четвертичные отложения нижнего отдела Каменноугольной системы)                                   | Холмогорский   | В пределах 67-73 км судоходного хода в русле реки Северной Двины. | 13530,0                                | 0,0 |
|                        | Краснофлотский-Запад (аллювиально-морские современные четвертичные отложения нижнего отдела балтийской серии Кембрийской системы) | г. Архангельск | В дельте р. Северной Двины, в городской черте Архангельска.       | 10,0                                   | -   |

\* Категории: «А» - детально разведанные запасы; «В» - предварительно разведанные запасы; «С1» - запасы разведанных месторождений сложного геологического строения и слабо разведанные запасы; «С2» — перспективные, неразведанные запасы.

Эти горные породы представляют собой комплексные полиминеральные системы, свойства которых зависят от эндогенных условий образования и последующих экзогенных и техногенных процессов [4]. Существенное влияние на их физико-механические свойства оказывают конституционные

(химические, структурные) и морфологические (характер поверхности зерен) особенности пороодообразующих минералов.

Базальт - непористый камень, не гигроскопичный, морозоустойчивый. Из тонких полированных плит изготавливают облицовку для фасадов, облицовку фонтанов, скульптур, малых архитектурных форм. Из массивных камней – бордюры (поребрики), ступени, напольную плитку, брусчатку. Долговечности мощения и облицовки из базальтовых плит способствует и высокая упругость камня [503].

Одно из современных направлений в производстве строительных материалов – производство композитных изделий. Из базальтовых волокон в соединении с полимерами производят базальтопластиковую арматуру (АБП). АБП по многим эксплуатационным характеристикам не уступает стальной, но обладает стойкостью к коррозии. В настоящее время непрерывное волокно из базальта используют для производства арматуры, оно придает конструкции большую прочность, упругость и гибкость, что расширяет сферу использования композитной арматуры (например, в сейсмостойких конструкциях).

Базальт хорошо плавится (температура плавления 1100-1250 °С) и перерабатывается в тонкие волокна. Благодаря прочности и упругости их используют для производства огнестойких, звуко- и теплоизоляционных изделий, технических тканей, нетканой продукции. Расширяется производство композитов на основе каменных нитей. Благодаря химической инертности и устойчивости к агрессивным средам волокно используют в химической промышленности, например, для фильтров, для гидропоники. Из волокна производят армирующие сетки для штукатурных, бетонных работ, асфальтобетона.

Самое широкое распространение получила всевозможная теплоизолирующая продукция из базальтовых волокон: маты, плиты, ткани, шнуры, картон, готовые цилиндры и сегменты для теплоизоляции труб. С их помощью утепляют стены зданий, дымовые трубы, теплотрассы,

производственные инженерные сети, полы, кровли, перекрытия. Плотный и теплый картон из каменной ваты используют в судостроении и авиации. Экологичность и нетоксичность базальтовой продукции позволяет использовать стройматериалы для утепления общественных и жилых зданий.

По данным [2] Архангельская область обладает достаточно большими запасами базальтов (таблица 1.2.2). Отдельно отметим, что, благодаря своему минеральному составу (амфибол (62%), хлорит (7%), гидрослюда (5%), плагиоклаз (5%), пироксен (5%), кварц (2%), гематит (2%) и рентгеноаморфная фаза (12%)), месторождение «Мяндуха» является перспективным для разработки и использования в качестве сырья для производства теплоизоляционных материалов.

**Таблица 1.2.2** – Данные о минерально-сырьевых ресурсах (базальты) и степени их промышленного освоения [2]

| Вид минерального сырья | Наименование месторождения | Район     | Географическая привязка                                                                                                                                                               | Запасы категории*, тыс. м <sup>3</sup> |          |
|------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------|
|                        |                            |           |                                                                                                                                                                                       | ABC1                                   | C2       |
| 1                      | 2                          | 3         | 4                                                                                                                                                                                     | 5                                      | 6        |
| Базальты               | Булатовское                | Плесецкий | 5 км к СВ от ж.д. ст. Наволок                                                                                                                                                         | 3106,4                                 | 0,0      |
|                        | Гора Каливецкое щелье      | Плесецкий | На левом берегу р. Онеги в 18 км от нее к западу; в 54 км на запад от районного центра Плесецк; расстояние от южной границы м-ния до строящейся ж.-д. станции Мяндуха 5 км на Ю. - В. | 115600,0                               | -        |
|                        | Гора Черная                | Плесецкий | В 15 км к Зот п. Северонежск                                                                                                                                                          | 115830,0                               | -        |
|                        | Лодья                      | Плесецкий | В 15 км к С. – З. от п. Оксоковский                                                                                                                                                   | 2115,758                               | 4138,302 |
|                        | Мяндуха                    | Плесецкий | На лев. Берегу р. Онега, в 14 км к С. – З.от ст. Наволок                                                                                                                              | 143616,0                               | -        |

Окончание таблицы 1.2.2

| 1 | 2       | 3         | 4                                   | 5        | 6       |
|---|---------|-----------|-------------------------------------|----------|---------|
|   | Хямгора | Плесецкий | В 15 км к С. – З. от п. Оксоковский | 105367,0 | -       |
|   | Шапочка | Онежский  | 22 км Ю. – З. ж.д. ст. Унежма       | 110161,0 | 13610,0 |

\*Категории: «А» - детально разведанные запасы; «В» - предварительно разведанные запасы; «С1» - запасы разведанных месторождений сложного геологического строения и слабо разведанные запасы; «С2» — перспективные, неразведанные запасы.

Проведенные нами исследования по оценке пригодности базальтов месторождения «Мяндуха» в качестве сырья для производства минеральных волокон для теплоизоляционных материалов будут рассмотрены далее в шестой главе диссертационного исследования.

### 1.3 Аспекты энергетической классификации горных пород

Формирование горных пород связано с энергозатратными природными процессами, приводящими к возможному накоплению энергетического потенциала, который на современном этапе развития науки должен способствовать созданию энергоэффективных технологий переработки (например, дробления) сырьевого материала. В этой связи следует отметить научную школу профессора Белгородского государственного технологического университета имени В. Г. Шухова Лесовика В.С., которая внесла огромный вклад в развитие учения об эволюции горных пород в геологических условиях и их преобразование человеком при производстве строительных материалов. Так, при планировании и разработке технологического процесса для производства того или иного строительного материала, имеющего в своем составе в качестве компонента минеральное сырье, необходимо понимать процесс генезиса этих минералов, а также использовать знания о их внутренней энергии, накопленной в породе в процессе ее образования и последующей трансформации [4]. Положения данной концепции нашли отражение в работах представителей других

научных школ [5, 6]. Таким образом, для того, чтобы распределять минеральное сырье по своего рода классам (категориям), предложено использовать энергетический критерий (внутреннюю энергию породообразующих минералов). Однако, необходимо отметить, что определение данного критерия является невозможным без применения основных положений кристаллоэнергетики.

Значительный вклад в классификацию теорий оценки энергетических свойств твердых тел внесла работа В. В. Зуева, Л. Н. Поцелуевой и Ю.Д. Гончарова по энергетике твердотельных материалов [7].

Наиболее важным параметром, используемым в настоящее время для описания энергетических свойств минералов, является энергоплотность ( $E_v$ ), которая представляет собой удельную объемную концентрацию энергии химических связей вещества и рассчитывается на основании значений энергии атомизации ( $E_a$ ) химических соединений (более подробно этот параметр будет рассмотрен в работе ниже).

В таблице 1.3.1 приведены классификационные группы минералов по величине энергоплотности.

**Таблица 1.3.1** - Классы минералов в зависимости от величины энергоплотности

| Класс энергоплотности | Диапазон величины $E_a$ , кДж/м <sup>3</sup> |
|-----------------------|----------------------------------------------|
| Сверэнергоплотные     | 150 ÷ 230                                    |
| Высокоэнергоплотные   | 60 ÷ 150                                     |
| Среднеэнергоплотные   | 30 ÷ 60                                      |
| Низкоэнергоплотные    | 1 ÷ 30                                       |

Согласно представленным в таблице 1.3.1 классификационным группам основные рудные и нерудные минералы имеют существенное различие по величине энергоплотности. Например, сульфиды и их аналоги, самородные элементы и металлы относятся к низко- и среднеэнергоплотным, а оксиды, силикаты, карбонаты – высокоэнергоплотным. В ряде работ [8, 9] по



сопоставлению величины энергоплотности минералов и их различных физических свойств показана хорошая функциональная взаимосвязь этих параметров и подтверждена возможность применения данного параметра для прогнозирования физических характеристик минерала (температура плавления, микротвердость, тепловое расширение, модуль Юнга (модуль упругости), поверхностная энергия и другие).

Исследования по количественной оценке энергетических параметров (энергии атомизации, энергоплотности) горных пород проводятся научным коллективом кафедры материаловедения, реставрации и экологии в строительстве САФУ имени М.В. Ломоносова и в лабораториях кафедры Строительного материаловедения, изделий и конструкций, Центра высоких технологий (ЦВТ) БГТУ им. В.Г. Шухова. Расчет вышеупомянутых энергетических параметров сделал возможным оценить перспективность применения различных минеральных ресурсов (природного происхождения), а именно: речной полиминеральный песок (Месторождения «Кеница» и «Краснофлотский – Запад») и базальтовая крошка (месторождение базальта «Мяндуха») [10-14].

Химический (минералогический) анализ (таблица 1.3.2) показал существенное различие образцов по составу, что связано с различием процессов генезиса в местах залегания и интенсивности их протекания.

Полиминеральный песок месторождения «Краснофлотский-Запад» имеет следующую характеристику. Песок мелкозернистый светло-серый с коричневым оттенком, состоящий из окатанных и угловатых зерен (песчинок) различных минералов и горных пород. По минеральному составу преобладает кварц (около 90%), в значительно меньшем количестве содержатся полевые шпаты серого и розового цвета (5-7%), рудные непрозрачные минералы черного и темно-коричневого цвета, гранаты, обломки горных пород (гранито-гнейсов, кварцитов). Модуль крупности  $M_k = 1,7$ , что соответствует по классификации мелкому песку. Истинная плотность 2710 кг/м<sup>3</sup>.

Полиминеральный песок месторождения «Кеница» имеет следующую характеристику. Песок разномзернистый (от мелкозернистого до крупнозернистого) светло-серый с коричневым оттенком, также состоящий из

окатанных и угловатых зерен (песчинок) различных минералов и горных пород. По минеральному составу преобладает кварц (около 85-90%), в значительно меньшем количестве содержатся полевые шпаты серого и розового цвета (5-10%), рудные непрозрачные минералы черного и темно-коричневого цвета, гранаты, обломки горных пород (гранито-гнейсов, кварцитов). Модуль крупности  $M_k = 2,2$ , что соответствует по классификации среднему песку. Истинная плотность  $2640 \text{ кг/м}^3$ .

**Таблица 1.3.2** – Химический состав исследуемых образцов песков и базальта (в пересчете на оксиды), %

| Определяемый компонент         | Содержание                                 |                              |                                 |
|--------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
|                                | Песок месторождения «Краснофлотский-Запад» | Песок месторождения «Кеница» | Базальт месторождения «Мяндуха» |
| SiO <sub>2</sub>               | 91,35                                      | 90,56                        | 47,75                           |
| MgO                            | -                                          | 0,48                         | 14,60                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,06                                       | 5,77                         | 13,80                           |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,37                                       | 1,62                         | 0,89                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,65                                       | 0,80                         | 13,09                           |
| CaO                            | 0,26                                       | 0,25                         | 8,29                            |
| K <sub>2</sub> O               | 0,36                                       | 0,28                         | 0,32                            |
| п.п.п.                         | 0,95                                       | 0,24                         | 1,26                            |

В таблице 1.3.3 представлены полученные расчетным путем энергии атомизации и величины энергоплотности опытных образцов [7, 10, 11, 14, 15], которые, по нашему мнению, целесообразно использовать для формирования энергетического подхода к объяснению и прогнозированию физических свойств кристаллических веществ, включающих минералы и разнообразные природные и искусственные неорганические соединения.

**Таблица 1.3.3** - Расчетные данные энергетических характеристик опытных образцов

| Образец                                    | Энергия атомизации ( $E_a$ ),<br>кДж/ моль | Энергоплотность ( $E_v$ ),<br>кДж/см <sup>3</sup> |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Песок месторождения «Краснофлотский-Запад» | 1896                                       | 82,49                                             |
| Песок месторождения «Кеница»               | 1905                                       | 80,28                                             |
| Базальт месторождения «Мяндуха»            | 1892                                       | 80,97                                             |

Однако, несмотря на различие в химическом составе исследуемых горных пород, полученные данные показывают, что базальт и полиминеральные пески рассматриваемых месторождений обладают значительным и близким по абсолютной величине запасом свободной энергии и являются высокоэнергоплотными материалами. Данное свойство полиминерального сырья подтверждает целесообразность (с точки зрения энергоэффективности и разведанности запасов) его использования в индустрии производства композиционных материалов строительного назначения. Следовательно с учетом накопленных запасов этого минерального ресурса в Архангельской области, данный материал является весьма перспективным сырьем для строительной индустрии.

Кроме того, данный подход может составить суть научно-обоснованных принципов многоуровневой иерархической модели энергетической классификации горных пород, объединяющей сырьевые материалы различных генетических групп, заключающихся в определении их энергоплотности с учетом минерального состава, структурных и текстурных особенностей.

#### 1.4 Минеральные порошки в индустрии строительных материалов

Согласно классическому определению [16], порошками называют высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой – воздух или другой газ. Наиболее распространенной классификацией порошков является классификация по размерам частиц дисперсной фазы.

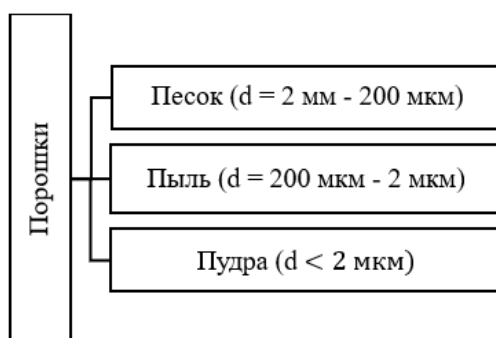


**Рисунок 1.4.1** - Классификация порошков по размерам частиц дисперсной фазы

Применительно к строительной отрасли, самое широкое распространение получили порошки с размерами частиц от 2 до 100 мкм. В нашей работе классическое определение порошков целесообразно дополнить и расширить используя классификацию, предложенную в [17], а также определение и классификацию минеральных порошков согласно ГОСТ [18]. Таким образом, в нашей работе под порошками мы понимаем *высококонцентрированные полидисперсные системы (активированные или неактивированные), в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой – воздух или другой газ.*

Необходимо отметить, что минеральные порошки являются одним из наиболее распространенных компонентов строительного материала, например, в качестве заполнителя для асфальта [19], как наполнитель для получения материалов для устройства крыш (битумный и битумно-полимерный составы) [20], в качестве сухих строительных смесей [21-23].

Одним из перспективных направлений применения минеральных порошков является использование их в качестве специальных добавок, улучшающих физико-механические характеристики разных по функциональному назначению строительных материалов. Строительные материалы в большинстве своем представляют композитные структуры, то есть многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из основы (матрицы), армированной (упрочненной) наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих [24, 25]. А применение нанодисперсных наполнителей позволяет добиться так называемого синергетического эффекта, связанного с повышением прочности самого композита [26]. Кроме того, минеральные наночастицы добавки, обладая значительным запасом избыточной поверхностной энергии, являются активными центрами для проявления эффектов как структурообразования, так

и компонентами для дополнительной генерации, например, вяжущих веществ [9].

Повышение величины удельной поверхности наполнителя улучшает его взаимодействие с матрицей и свойства композита в целом. Однако важную роль при этом играет однородное диспергирование (распределение) наночастиц в матрице. Как отмечает Н.А. Степанищев в статье «Нанокompозиты» [27], такое диспергирование удастся провести лишь при очень низких концентрациях наночастиц (обычно не более 0,5 мас. %). Это связано с очень большой величиной удельной площади поверхности нанонаполнителя ( $S_{уд}$ ), которая иногда превышает 1000 м<sup>2</sup>/г. В то же время следует обратить внимание на связь удельной поверхности и структурной прочности частиц сыпучего материала. Так, например, зерна песка одинакового химического и минерального составов могут иметь в зависимости от условий их образования различную структуру. Зерна с большим количеством трещин под механическим воздействием легко расщепляются. С прочностью структуры песка непосредственно связана величина прироста удельной поверхности [28].

Несмотря на то, что исследователями отмечается факт наличия значительной удельной поверхности высокодисперсных порошков, тем не менее в строительной индустрии они используются в основном в качестве наполнителя (заполнителя) при получении композиционных смесей. До настоящего времени [29] среди ученых нет единого мнения по механизму влияния минеральных наполнителей высокой дисперсности на структуру и свойства, например, цементного камня и цементных бетонов. В частности, активно обсуждается вопрос о природе так называемого «эффекта микронаполнителя». Проведенные автором [30] экспериментальные исследования по введению в бетоны тонкодисперсных добавок - золы ТЭС с удельной поверхностью 2950 см<sup>2</sup>/г, высококальциевой золы-уноса от сжигания бурых углей с удельной поверхностью 4814 см<sup>2</sup>/г и молотого кварцевого песка с удельной поверхностью 1198 см<sup>2</sup>/г, позволили сделать

вывод о том, что в основе «эффекта микронаполнителя» лежат как химические процессы (взаимодействие с продуктами гидратации цемента), так и физико-химические явления (влияние поверхностной энергии частиц добавок и др.). Кроме того, установлено, что тонкодисперсные фракции песка (менее 0,14 мм) уже обладают высокой поверхностной активностью.

Таким образом, управление физико-химическими процессами, происходящими при создании структуры строительного материала в так называемой «зоне контакта» зависит не только от прочностных характеристик компонентов (наполнителей/заполнителей/модификаторов), а главным образом зависит от прочности сцепления этих компонентов с поверхностью (адгезией), которая определяется в свою очередь величиной поверхностной энергии компонентов [31-37] и (учитывая факт пропорциональности величин), безусловно, площадью удельной поверхности.

Таким образом, минеральные порошки являются наиболее распространенной и перспективной формой использования природного и техногенного сырья для производства строительных материалов. Эффективность их использования будет зависеть от индивидуальных особенностей самих сырьевых материалов, их происхождения, структурообразования, способности к измельчению, реакционной способности, что в свою очередь определяется физико-механическими, физико-химическими и энергетическими характеристиками [31, 38, 40, 41]. Далее в работе мы рассмотрим особенности получения и применения минеральных порошков различного генезиса (пески, базальты, сапонитсодержащий материал) при создании строительных материалов различного функционального назначения. Следует отметить, что эффективность применения порошковых технологий в индустрии строительных материалов связана с обязательным этапом получения этих минеральных порошков, причем, если этот процесс практически традиционно использует способ механического размолва сырьевого материала, то важным аспектом при этом является механоактивация полученного продукта.

## 1.5 Система критериев оценки качества минеральных порошков

В соответствии с нормативными документами существует общепринятая классификация химических добавок для строительных растворов и бетонов [42 – 44]. Особый интерес представляют минеральные добавки, поскольку для их производства используются порошки различной минеральной природы, получаемые на основе природного и техногенного сырья.

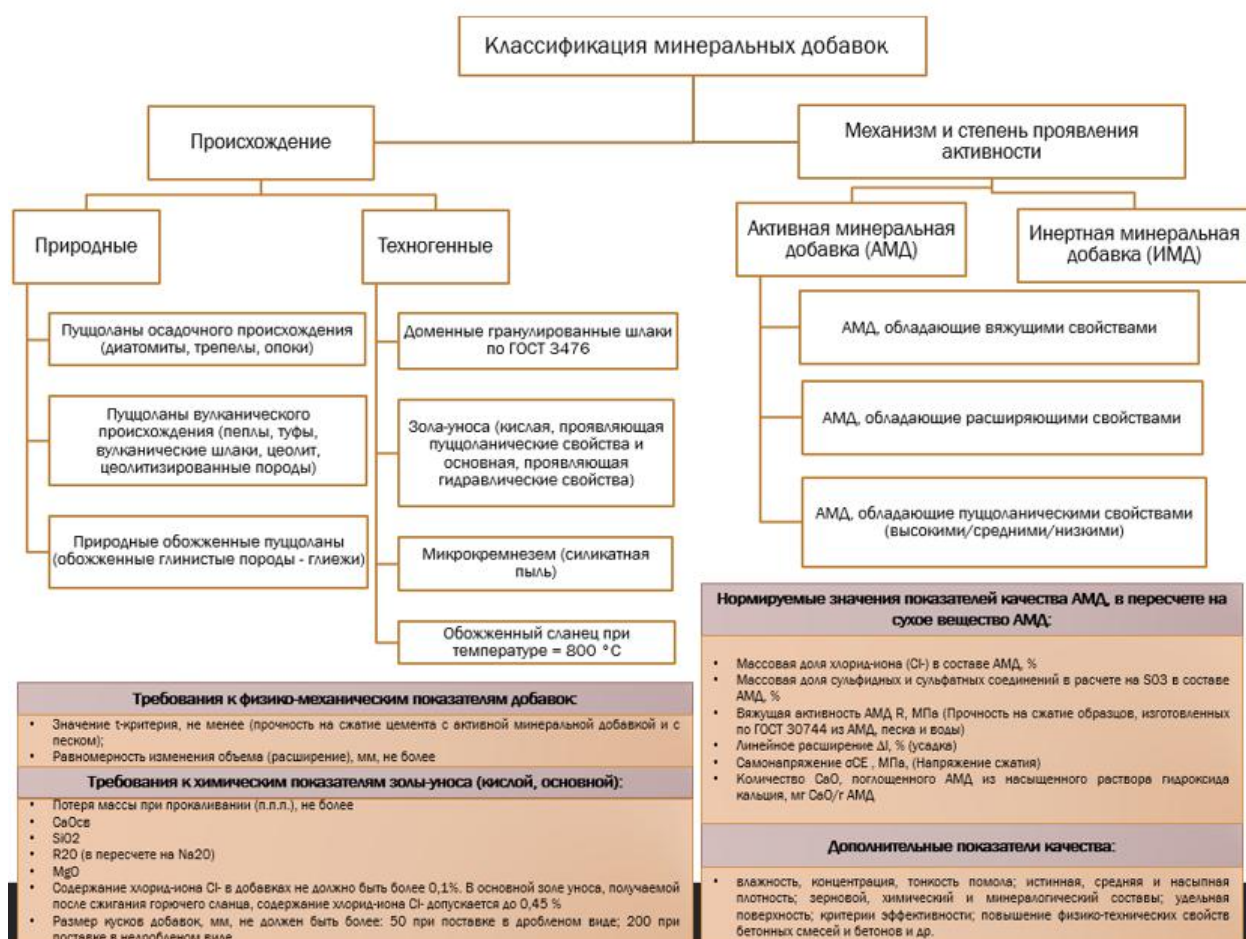


**Рисунок 1.5.1** – Система оценки качества минеральных порошков

В качестве критериев качества минеральных добавок выделяют: гранулометрический состав, удельную поверхность, водопоглощение, объем удерживаемой адсорбционной воды и др. При проектировании строительного композита количество минеральных добавок определяется по показателям требуемой прочности цементных растворов и бетонов при возможной замене части цемента, а технологические эффекты при введении минеральных

добавок зависят от оптимального соотношения между вяжущим и добавкой, расхода цемента, вида и свойств добавки, значения В/Ц и др.

Таким образом, в настоящее время существующая система оценки качества минеральных добавок не учитывает уникальные особенности получаемых высокодисперсных и ультрадисперсных порошковых систем, связанные с процессами перехода внутренней энергии сырьевого материала в поверхностную при его измельчении и образованием уникальной поверхности раздела фаз, где и происходит формирование системных эффектов. Поэтому, учет объёмно-поверхностных свойств, а именно изменение поверхностной энергии системы, приведет к выбору оптимального сырья и его соотношений для синтеза композиционного материала с возможностью проявления новых свойств системы, не свойственных для ее компонентов (эмерджентность) [45].

С учетом того, что проектирование строительного материала должно осуществляться на двух масштабных структурных уровнях: микро- и макроструктуры, а оптимизация каждого масштабного уровня (как очень точно отмечается в современной литературе) должна проводиться по правилу совмещения уровней: получение материала с оптимальным макроуровнем возможно путем совмещения микроуровней, оптимизированных по критерию, не идентичному для макроуровня, но оказывающему на его величину влияние [46].

Макроуровень: создание композиционного материала с заданными свойствами (например, соблюдение требования по прочности). Микроуровень: выбор наиболее подходящего сырьевого материала (по величине его потенциальной энергии) при условии соблюдения оптимальных режимных параметров подготовки этих добавок и выбора оптимального соотношения ее компонентов. Максимальная степень перехода внутренней энергии системы в поверхностную с образованием достаточного количества реакционных поверхностных центров позволит обеспечить требуемую прочность контактов на границе раздела фаз «матричный материал-



дисперсная фаза» при создании уже самого строительного композита (проектируемой композиции).

Как уже сказано ранее, минеральные добавки представляют собой минеральные тонкодисперсные порошки, свойства которых во многом определяются свойствами исходного сырья (химическим составом, структурой и используемой технологией его передела). Учитывая, что практически любой технологический процесс производства строительных материалов с использованием минеральных добавок включает стадию получения минеральных порошков традиционно путем измельчения сырья на различных размольных аппаратах до различной степени дисперсности, всегда актуально решение задачи, связанной с эффективностью того или иного режимного параметра дезинтеграции или применяемого оборудования.

Поэтому, первичными критериями, которые необходимо выделить или разработать для последующей оценки качества создаваемых строительных композитов с использованием минеральных добавок являются показатели, позволяющие провести правильный выбор сырьевого материала для его наиболее эффективного, в данном случае, диспергирования. Вышесказанное в полной мере относится к композитам, получаемым с использованием практически любых минеральных порошковых систем, в том числе и на основе сапонитсодержащего сырья.

### **1.6 Механоактивация сырьевых компонентов как способ повышения эффективности применения порошковых систем**

Как отмечено выше, наиболее часто используемым способом получения высокодисперсного состояния твердого вещества является его механическое измельчение. Это обусловлено простотой реализации технологии, а также эффективной трансформацией «инертного» вещества в химически активное. В данном случае говорят об одновременном протекании процессов диспергирования и активации – механоактивации. Для большей эффективности этого процесса иногда его используют в сочетании с другими

физическими воздействиями, например, радиационным, ультразвуковым, воздействием магнитного и электрических полей, однако этот прием используется достаточно редко, так как ведет к существенному удорожанию самого процесса измельчения [47 – 60].

Механохимия и механоактивация является предметом многочисленных фундаментальных исследований как отечественных, так и зарубежных ученых [61 – 66].

Механическая обработка неорганических порошкообразных веществ основана на принципе быстрой релаксации напряжения всестороннего сжатия [67], предложенном В. Т. Федоровым и Х. Б. Хоконовым. В этом случае потенциальная энергия всей структуры переходит в кинетическую энергию ее отдельных элементов, что ведет к разрыву внутренних связей, то есть изменению его физического состояния, структуры, а также химического состава и свойств [68]. Процессы тонкого и сверхтонкого измельчения сопровождаются увеличением энергии измельчаемого продукта (снижением запасенной внутренней энергии и увеличением поверхностной энергии), которая может быть направлена на увеличение эффективности технологических процессов, таких как кристаллизация, ускорение химических реакций, синтез новых материалов и т.п.

Авторами широко и подробно исследуются вопросы влияния различного рода превращений сырьевых компонентов, возникающих в ходе механического воздействия на физико-механические свойства и технологию производства строительных материалов на их основе [69-74]. Увеличение удельной поверхности минерального сырья в результате тонкого измельчения способствует росту его химической активности. Выявлено, что механическая энергия, подведенная в процессе измельчения к твердому телу, частично усваивается им в виде точечных, линейных дефектов и новой поверхности. Так, по данным различных исследований в твердом теле остается от 10 до 30 % энергии, что и способствует повышению его химической активности [75].

Основным производственным процессом, обеспечивающим собственно активацию сырья, является помол, интенсивность и энергоемкость которого в первую очередь зависит от состава и свойств сырья, особенностей его генетического происхождения, а также от ряда других факторов (рисунок 1.6.1).



**Рисунок 1.6.1** – Факторы, влияющие на эффективность механического измельчения (механоактивации)

При этом важна процедура установления оптимальных режимных параметров процесса активации, оценка сформированной активности измельченного сырья (мера эффективности и достаточности процесса) [76].

В настоящее время не существует стандартизированных методик оценки эффективности процесса измельчения вещества. Известно, что при измельчении вещество претерпевает поверхностные (аморфизация, высвобождение активных связей и др.) и/или внутренние изменения. Однако все еще нет единого мнения о качественной и количественной оценке таких трансформаций. Решению данной проблемы способствуют структурно-энергетические подходы к оценке физико-химических свойств минералов и

горных пород, кроме того, похожие подходы используются в кристаллоэнергетике [77] и геонике [4].

В общем смысле, для макросостояния вещества величина его внутренней энергии может быть схожа с его энергией атомизации, которая рассчитывается на основании фундаментальных термодинамических положений [78]. Например, обсуждена взаимосвязь между энергетическими характеристиками минералов (энергоплотность, удельная массовая энергия атомизации) и их физико-химическими и механическими показателями. Однако, для сложных открытых систем, таких как горные породы, таких зависимостей определить пока не удалось, так как в данном случае необходимо учитывать пространственную структуру и текстуру породы в общем [79 – 84]. Однако, используя термодинамическую характеристику энергетического состояния системы (в нашем случае: количественное соотношение запасенной потенциальной энергии горной породы, перешедшей в поверхностную в процессе измельчения материала) возможно оценить предрасположенность высокодисперсной системы к трансформационным превращениям [85]. При этом необходимо учитывать факторы, которые оказывают влияние на данный энергетический переход, а именно: размер частиц, структура и форма частиц, минеральный и химический составы, дефектность кристаллической решетки породообразующих минералов, наличие газовоздушных и других включений и т. д. [86, 87].

Термодинамической величиной, характеризующей накопление удельной поверхностной энергии для жидких систем является величина поверхностного натяжения ( $\text{Дж/м}^2$ ). Однако, если мы говорим о твердых телах, то для них характерна определенная жесткость кристаллической решетки, которая препятствует стремлению каждой системы сократить поверхность воздействия. Именно поэтому поверхностное натяжение для твердого тела можно считать своего рода мерой накопления энергии в разуплотненном поверхностном слое (мерой работы, производимой молекулами при

формировании поверхностного слоя) единицей площади поверхности тела [88, 89].

Значительный вклад, на наш взгляд, в исследования физико-химических свойств поверхности порошковых материалов и химии минеральных ультрамикрорегетерогенных, микрорегетерогенных и грубодисперсных систем на основе сырьевых компонентов природного и техногенного происхождения внесли работы [86, 90-92]. Так, нами разработаны методологические основы количественной оценки энергетического состояния поверхности высокодисперсных систем на основе горных пород. Предложены и апробированы основные экспериментальные приемы количественного определения и теоретического расчета поверхностной энергии (метод Г.А. Зисмана и ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) для определения величины поверхностного натяжения при оценке эффективности механоактивационных процессов для нано-, ультра- и микродисперсных систем, а в качестве критериев предлагается использовать показатель – активность поверхности дисперсного материала. Целесообразность применения предложенных методик и критериев подтверждена для широкого спектра сырьевых материалов. Научные основы и применяемые математические модели для этих целей представлены в последующих разделах диссертации. Поэтому в следующих главах исследования (гл. 4, 5, 6) подробно рассмотрены сведения о применении авторами энергетического подхода для проектирования состава и свойств различных композиционных материалов с учетом состояния поверхности дисперсного минерального сырья, выделенного для исследований с месторождений Архангельской области.

## **1.7 Активность поверхности высокодисперсных систем**

При оценке способности минеральных компонентов образовывать структурные связи на границе раздела взаимодействующих поверхностей в создаваемой композиции принято использовать кислотно-основные свойства

контактирующих фаз (адсорбционные центры Льюисовские основные, Бренстедовские кислотные). Эти свойства во многом определяют реакционную способность вещества конденсированной фазы [4]. Однако, зачастую перед исследователями стоит задача, связанная с оптимизацией процесса, например, механоактивации минеральных порошков, которая непосредственно связана не только с образованием аморфной составляющей, но и с протекающими химическими превращениями вещества при механическом разрушении кристаллической решетки за счет избытка поверхностной энергии. Задача, связанная с разработкой интегрального критерия количественной оценки эффективности механоактивации, может быть решена путем определения энергетического баланса анализируемой дисперсной системы.

Наши первые работы в этом направлении [10, 11, 14] были связаны с определением макроэнергетических характеристик горных пород ( $E_a$ ,  $E_v$ ,  $E_m$ ), величина которых определяется минеральным составом материала. Научной основой такого подхода явились работы В.В. Зуева с соавторами [7] по кристаллоэнергетике веществ. Суть методов расчета приводится в разделе диссертации 1.3.

Однако такой энергетический критерий не может быть использован для оценки активности порошковых систем по двум основным причинам:  $E_a$  и ее удельные производные являются суммарной энергетической характеристикой всех связей, имеющихся в структурной единице вещества и не дают ответ на вопрос о количественной доле разорванных связей в случае возможной механоактивации; нет возможности рассчитать для получаемых порошковых систем (например, методом механического помола) способность к модификационным процессам (активация), которая будет определяться свойствами частиц, образующих поверхность дисперсной системы. Данные факты предопределили необходимость разработки критерия активности для порошковых систем – активность поверхности ( $ks$ ), который впервые предложен нами в 2013 году. В [87] показан и опробован на примере порошков

горных пород алгоритм его определения и расчета, методической базой для успешной реализации такого подхода [87] послужили исследования [93].

Исследования в этом направлении активно продолжились сотрудниками нашей научной школы в работах [370, 412, 510], которые освещают вопросы интегральной оценки эффективности механоактивации минеральных систем. Идеологически эти исследования основываются на следующем положении: если исходить из физического смысла энергии атомизации, рассматривая ее как теоретическую суммарную величину той энергии, которую нужно затратить на разрыв всех химических связей в структурной единице вещества при его дезинтеграции. В реальных условиях при механическом помоле разрывается лишь часть связей, которая определяется продолжительностью механического воздействия, размольным аппаратом, вещественным составом материала и пр. Высвободившаяся при этом энергия (полученной порошковой системы) перераспределяется от максимальной ее величины, переходя в поверхностную ( $E_s$ ), тогда отношение поверхностной энергии к ее максимально возможной величине (в случае разрыва всех связей) и может быть критерием эффективности процесса механоактивации, который характеризует активность поверхности полученной дисперсной системы ( $ks$ ), численно равный доле общего запаса энергии, перешедшей в поверхностную:  $ks = E_s / E_m$  (напомним, что  $E_s$ , (Дж/кг) для анализируемой системы рассчитывается как произведение двух множителей: удельной поверхностной энергии или поверхностного натяжения,  $\sigma$ , (Дж/м<sup>2</sup>) и удельной поверхности ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/кг), а  $E_m$  – удельная массовая величина энергии атомизации (Дж/кг), рассчитывается исходя из значений  $E_a$  (раздел 1.3)). Методические вопросы, связанные с определением  $\sigma$  для порошковых систем освещены нами во второй главе диссертации.

В таблице 1.7.1 приведены полученные результаты экспериментов по оценке макроэнергетических, поверхностных свойств и значения активности поверхности ( $ks$ ) некоторых (данный перечень образцов значительно расширен в опубликованных первоисточниках, например, [10, 11, 14, 516])

полученных для анализа порошков горных пород различного генезиса.

**Таблица 1.7.1** – Значения энергетических параметров высокодисперсных материалов (средний размер частиц 200÷400 нм)

| Горная<br>*<br>порода         | Характери-<br>стика                                    | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Макроэнергетические<br>характеристики |                                 |                       | Поверхностные свойства<br>высокодисперсных систем |                                              |                    |                  |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|------------------|
|                               |                                                        |                            | $E_a$ ,<br>кДж/<br>моль               | $E_v$ ,<br>кДж/ см <sup>3</sup> | $E_m$ ,<br>МДж/<br>кг | $S_{y\theta}$ ,<br>м <sup>2</sup> /кг             | $\sigma_k \cdot 10^3$ ,<br>Дж/м <sup>2</sup> | $E_S$ ,<br>кДж/ кг | $k_s \cdot 10^5$ |
| Магматические горные породы   |                                                        |                            |                                       |                                 |                       |                                                   |                                              |                    |                  |
| Гранит                        | Интрузивная<br>абиссальная<br>равномерно-<br>зернистая | 2600                       | 1909,0                                | 75,4                            | 29,0                  | 9159                                              | 21,2                                         | 0,194              | 0,67             |
| Базальт                       | Эффузивная<br>скрытокристал-<br>лическая               | 3050                       | 1892,0                                | 81,0                            | 26,6                  | 7145                                              | 24,5                                         | 0,175              | 0,66             |
| Метаморфические горные породы |                                                        |                            |                                       |                                 |                       |                                                   |                                              |                    |                  |
| Амфиболит                     | Эпидот-<br>амфиболитовая<br>фация                      | 3000                       | 1867,5                                | 80,0                            | 26,7                  | 2750                                              | 19,4                                         | 0,05               | 0,20             |

\* в качестве образцов для исследования был использован демонстрационный макет «Коллекция минералов и горных пород МЕДИУМ» (ООО НПП «Учтех-Профи»).

Несмотря на значительную разницу в значениях энергии атомизации горных пород (1867,5÷1909,0 кДж/моль), величины удельной объемной и массовой энергии атомизации для исследуемых материалов изменяются в диапазоне 75,4÷81,0 кДж/см<sup>3</sup> и 26,6÷29,0 МДж/кг (соответственно). В то же время отмечаются значительные различия в величине активности поверхности ( $ks$ ) высокодисперсных систем. Так, для горных пород магматического происхождения,  $ks = (0,66 \div 0,67) \cdot 10^{-5}$ . Метаморфическая порода (амфиболит) имеет величину данного показателя в три раза ниже в сравнении с магматическими горными породами ( $0,20 \cdot 10^{-5}$ ). Этот факт показывает, что при сравнимых размерных характеристиках частиц высокодисперсных систем магматические горные породы проявляют более высокую активность,



например, в качестве добавок при изготовлении композиционных смесей. Следует отметить отсутствие функциональной зависимости (рис. 1.7.1) между, казалось бы, взаимосвязанными показателями, плотностью материала и эффективностью процесса механоактивации (активностью поверхности). Для простых веществ такая зависимость вероятно существует, однако для горных пород, состоящих из ряда минералов (каждый из которых обладает своей кристаллической структурой, размолоспособностью и пр.) подобная взаимосвязь вряд ли возможна.

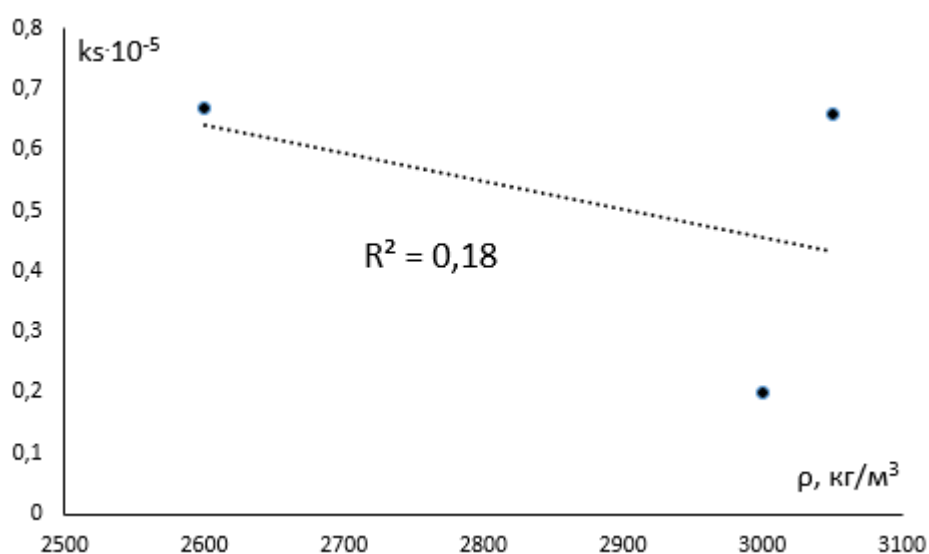


**Рисунок 1.7.1** – Отсутствие корреляции между активностью поверхности и плотностью образцов горных пород

Интересные, на наш взгляд, результаты получились при оценке эффективности механоактивации смесей горных пород. Так смесь, например, «базальт – полиминеральный песок» (речной песок месторождения «Кеница») [87]. Данные, полученные в ходе экспериментов по определению  $\sigma_k$ ,  $S_{y\partial}$  и  $\rho$ , а также в результате проведенных расчетов энергетических характеристик  $E_a$ ,  $E_m$ , представлены в таблице 1.7.2.

Экспериментальные данные позволили рассчитать активность поверхности высокодисперсных образцов базальта ( $k_s = 0,42 \cdot 10^{-5}$ ) и полиминерального речного песка ( $k_s = 0,29 \cdot 10^{-5}$ ); при этом значения поверхностной энергии ( $E_s$ ) исследуемых материалов составляют: 112 Дж/кг и

79 Дж/кг соответственно. Порядок полученных величин  $E_s$  хорошо согласуется с литературными данными.

**Таблица 1.7.2** - Термодинамическая характеристика энергетического состояния смеси «базальт – полиминеральный песок» (речной песок месторождения «Кеница»))»

| Доля песка | $(\rho \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $E_m$ , МДж/кг | $(\sigma_k \pm 0,02) \cdot 10^3$ ,<br>Дж/м <sup>2</sup> | $S_{yD}$ , м <sup>2</sup> /кг |
|------------|--------------------------------------------------------|---------------------|----------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 0          | 2,99                                                   | 1892,75             | 26,46          | 17,28                                                   | 6446±774                      |
| 0,2        | 2,83                                                   | 1872,13             | 26,57          | 12,53                                                   | 5362±643                      |
| 0,3        | 2,78                                                   | 1861,82             | 26,63          | 13,13                                                   | 5200±624                      |
| 0,5        | 2,83                                                   | 1841,20             | 26,75          | 10,40                                                   | 6883±826                      |
| 0,7        | 2,78                                                   | 1820,58             | 26,86          | 16,33                                                   | 4537±544                      |
| 1          | 2,57                                                   | 1789,65             | 27,03          | 16,45                                                   | 4822±579                      |

Так, в [94] автор, основываясь на значениях поверхностной и линейной плотности энергии ребра ( $2 \cdot 10^{-5}$  Дж/см<sup>2</sup>,  $3 \cdot 10^{-13}$  Дж/см), приводит расчетную величину поверхностной энергии кристаллов с длиной ребра 1000 нм, равную 560 Дж/кг. Обращает на себя внимание факт уменьшения активности поверхности горных пород, который отмечается при смешивании высокодисперсных образцов базальта и полиминерального песка в сравнении с исходными материалами. Так, в этом случае  $E_s$  композитных смесей изменяется в пределах 67–74 Дж/кг.

Приведенные данные показывают, что активность поверхности композиционной смеси ( $ks$ ) исследуемых высокодисперсных образцов базальта и полиминерального песка, равная угловому коэффициенту вышеприведенной зависимости, имеет постоянное значение  $0,20 \cdot 10^{-5}$ . Данное значение ниже активности поверхности отдельных компонентов. Этот факт может свидетельствовать о том, что взаимодействие разнородных дисперсных частиц, минеральной композиции за счет сил ван-дер-ваальсовой природы приводит к уменьшению поверхностной энергии.

Практически идеальная линейная зависимость (рис. 1.7.2) между двумя параметрами, рассчитанными не связанными друг с другом методами ( $E_m$  –

расчет на основании минерального состава,  $E_s$  – расчет на основании экспериментальных данных по  $\sigma_k$  и  $S_{y\partial}$ ), может свидетельствовать о корректности применяемого подхода.

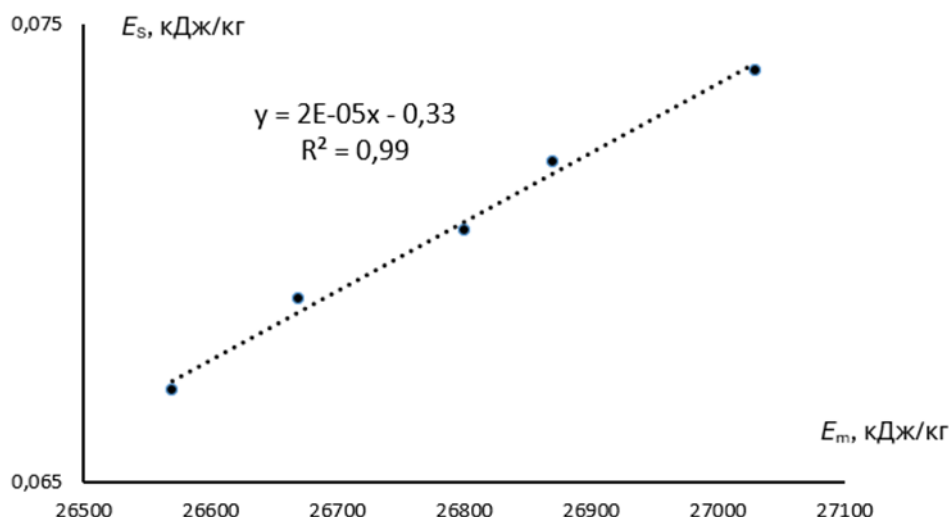


**Рисунок 1.7.2** - Зависимость  $E_s=f(E_m)$  для композита на основе высокодисперсных базальта и полиминерального песка

Таким образом, полученные данные показывают, что, например, в системе «базальт – полиминеральный песок» варьирование состава компонентов приводит к изменению общего энергетического запаса композита, однако возможная доля полезного использования этого энергетического потенциала в виде поверхностной энергии при производстве строительных материалов остается постоянной.

Важный вывод, который можно сформулировать по вышеизложенному материалу, заключается в том, что в качестве основного критерия количественной энергетической классификации сырья на основе горных пород и их смесей при получении порошков для строительных композитов целесообразно использовать величину активности поверхности ( $ks$ ).

В качестве практического применения вышеприведенных положений можно рекомендовать коэффициент активности поверхности, например, в качестве количественного критерия процесса оптимизации процесса механоактивации кремнеземсодержащего сырья. Для подтверждения данного факта нами проведены исследования [86, 95], основанные на следующей

теоретической базе. Известно, что использование высокодисперсных добавок горных пород для улучшения физико-механических показателей бетона становится широко применяемым приемом [96 - 98]. При этом положительный эффект достигается даже в случае использования в качестве наполнителя полиминерального речного песка с 6% массовым содержанием высокодисперсной фракции со средним размером частиц 480 нм [99]. Данный факт связывают, прежде всего, с образованием при механоактивации кремнеземсодержащего сырья аморфной приповерхностной фазы [9]. Так, аморфная составляющая горных пород, получающаяся в процессе их механического диспергирования до ультра- и наноразмерного состояния, как отмечает автор [100], является важным фактором повышения реакционной способности высокодисперсного материала. Содержание такой фазы для кремнеземсодержащего сырья может достигать 20% [101].

Механизм действия аморфизированного поверхностного слоя, на наш взгляд, должен заключаться в образовании активных силикатных компонентов, проявляющих способность к участию в процессах гидратационного твердения (усиление связующих свойств). Данный эффект должен сопровождаться выделением дополнительной теплоты гидратации [412], которая для клинкерных минералов, например, в продолжение трех суток, колеблется в диапазоне  $300 \div 700$  кДж/кг [102]. Таким образом, активность вяжущего может быть определена по экзотермическому тепловому эффекту реакции гидратации (изменение энтальпии гидратации,  $\Delta H$ ).

Оценку активности кремнеземсодержащего компонента проводили калориметрическим методом на порошках, полученных из двух сырьевых образцов осадочных горных пород месторождений Архангельской области различных генетических групп (пески месторождений «Краснофлотский-Запад» и «Кеница»). Расчет энергетических характеристик высокодисперсных исследуемых образцов проводился по вышеизложенному алгоритму.

Результаты анализов фракционного распределения высокодисперсных образцов после механоактивации на планетарной шаровой мельнице

представлены на рисунках 1.7.3 и 1.7.4. Средний размер частиц диспергированного образца №1 составил  $307 \pm 89$  нм и образца №2 –  $246 \pm 71$  нм. Электронные фотографии исследуемых высокодисперсных систем приведены на рисунке 1.7.5. Анализ микроструктурных характеристик кремнеземных компонентов (рисунок 1.7.5) показал, что зерна песков имеют слабо окатанную, с характерными трещинами форму.

Элементный состав полиминеральных песков в пересчете на оксиды показал, что в образце №1 содержание вышеприведенных оксидов составляет 99,8%, а в образце №2 – 94,5%, причем исследуемый материал значительно отличается по содержанию следующих оксидов: кремния, магния, алюминия, железа и кальция. Установленный химический состав опытных образцов песка позволил рассчитать основные энергетические характеристики исследуемых горных пород ( $E_a$ ,  $E_m$  и  $E_v$ ) (табл. 1.7.3).

**Таблица 1.7.3** - Энергетические характеристики опытных образцов полиминеральных песков

| Образец | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $E_v$ , кДж/см <sup>3</sup> | $E_m$ , кДж/г |
|---------|----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------|
| №1      | 2,594                      | 1896                | 82,49                       | 30,44         |
| №2      | 2,577                      | 1905                | 80,28                       | 30,41         |

Для расчета величины поверхностной энергии высокодисперсных образцов использованы следующие экспериментально определенные значения их удельной поверхности: для образца №1 –  $S_{уд}=7532 \pm 211$  м<sup>2</sup>/кг, для образца №2 –  $S_{уд}=8810 \pm 247$  м<sup>2</sup>/кг.

Для расчета энергетических характеристик поверхности высокодисперсных образцов использовались экспериментальные результаты поверхностного натяжения, определенные методом Г.А. Зисмана (см. раздел 2.7). В таблице 1.7.4 представлены полученные значения.

Проведенные эксперименты позволили рассчитать величину поверхностной активности исследуемых высокодисперсных образцов песка, характеризующихся

различными генетическими особенностями происхождения. Так для образца №1 -  $ks = 3,30 \cdot 10^{-5}$ , для №2 -  $ks = 4,80 \cdot 10^{-5}$ .

**Таблица 1.7.4** - Энергетические характеристики поверхности высокодисперсных образцов полиминеральных песков

| Образец | Коэффициенты линейных уравнений |      | $R^2$ | $\sigma_k$ , мДж/м <sup>2</sup> | $E_s$ , Дж/кг |
|---------|---------------------------------|------|-------|---------------------------------|---------------|
|         | $a \cdot 10^3$                  | $b$  |       |                                 |               |
| №1      | -3,4                            | 1,04 | 0,94  | 11,82                           | 89,03         |
| №2      | -5,0                            | 1,08 | 0,95  | 16,56                           | 145,89        |

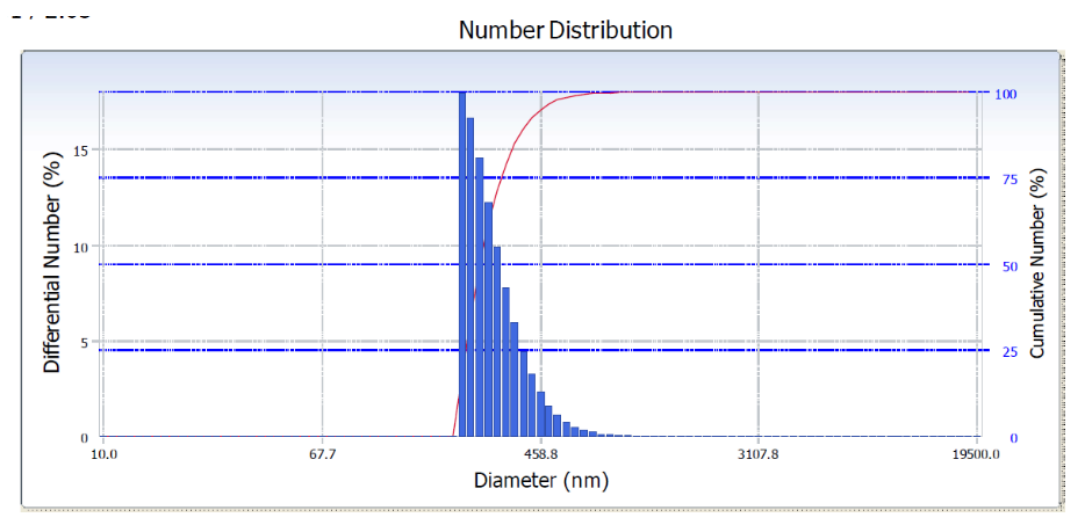


**Рисунок 1.7.3** - Фракционное распределение высокодисперсного образца песка месторождения «Краснофлотский-Запад»

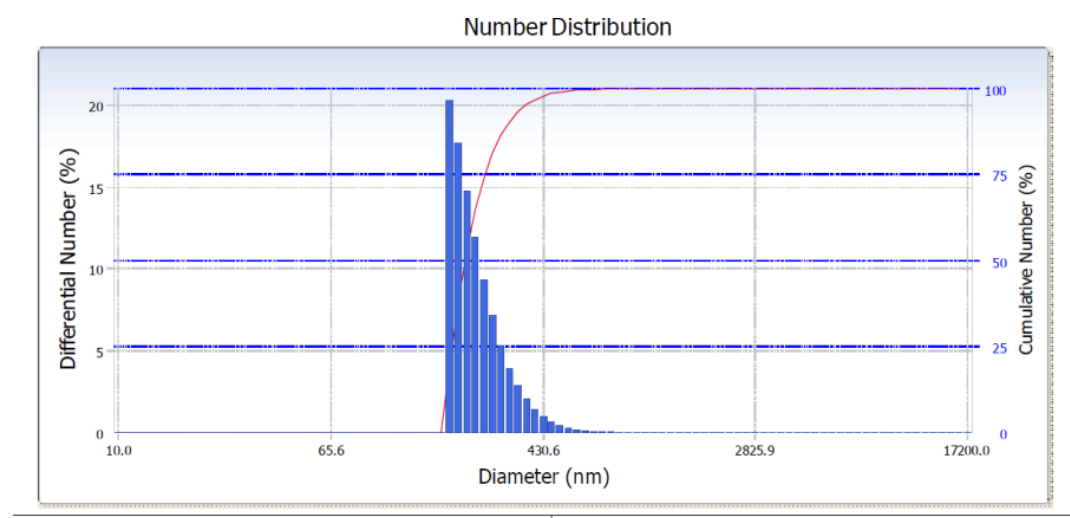


**Рисунок 1.7.4** - Фракционное распределение высокодисперсного образца песка месторождения «Кеница»

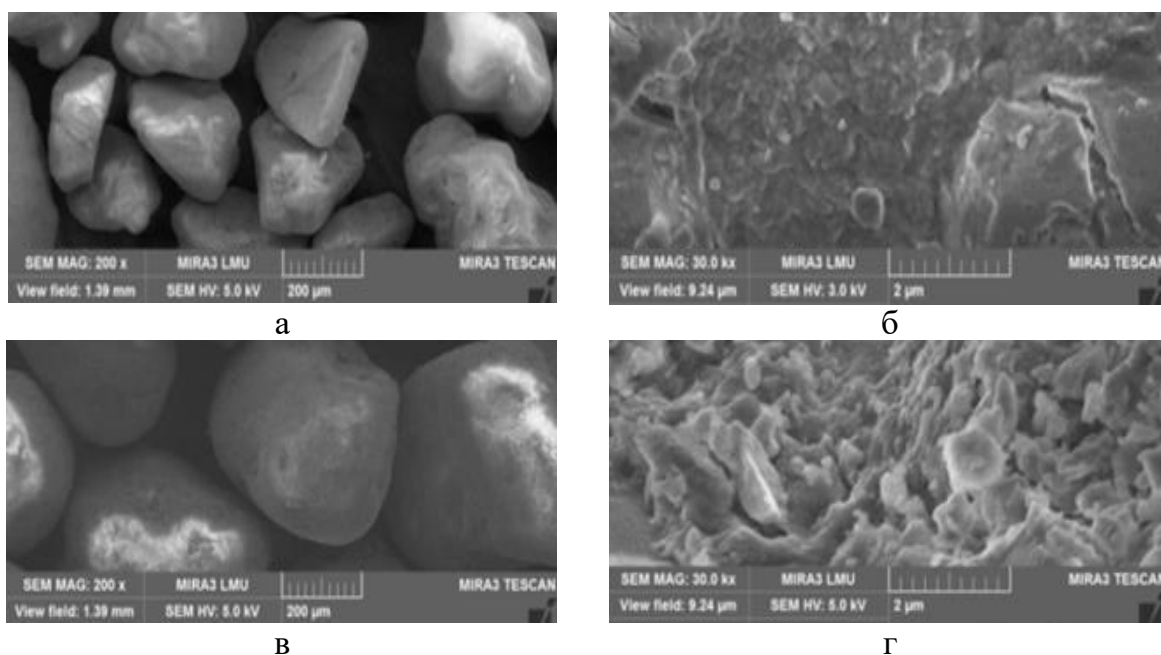


**Рисунок 1.7.5** - Морфология частиц кремнеземного сырья: а, б – песок месторождения «Краснофлотский-Запад» (№1); в, г – песок месторождения «Кеница» (№2)

Калориметрические исследования по определению энтальпии гидратации ( $\Delta H$ ) высокодисперсных образцов песка проводили на пробах, отобранных непосредственно после проведения механоактивации сырьевых материалов. В таблице 1.7.5 представлены основные экспериментальные результаты и рассчитанные значения величины  $\Delta H$  реакции гидратации (для исходных сырьевых образцов за измеряемый промежуток времени).

**Таблица 1.7.5** –  $\Delta H$  реакции гидратации кремнеземсодержащих образцов

| Образец | $m$ , г | $k$ , кДж | Температура, °C |                                           | $\Delta t$ , ° | $-\Delta H$ ,<br>кДж/кг |
|---------|---------|-----------|-----------------|-------------------------------------------|----------------|-------------------------|
|         |         |           | Исх.            | Через 2 часа от<br>начала<br>эксперимента |                |                         |
| №1      | 4,86    | 0,58      | 23,9            | 25,0                                      | 1,1            | 131                     |
| №2      | 4,87    |           | 23,5            | 25,0                                      | 1,5            | 178                     |

На основании полученных данных и при сравнении с [102], можно сделать вывод, что теплота гидратации (за 2 часа) для образца №2 (месторождение «Кеница») выше и сравнима по порядку с теплотой гидратации двухкальциевого силиката.

Таким образом, можно заключить, что значения активности поверхности и теплоты гидратации исследуемых горных пород хорошо согласуются. Данный критерий (активность поверхности) можно использовать для оценки эффективности процесса механоактивации. Результаты оценки свойств полиминеральных песков показали, что песок месторождения «Краснофлотский-Запад» эффективнее использовать в качестве наполнителя, а песок месторождения «Кеница» - заполнителя при изготовлении бетонных смесей.

### **1.8 Выводы по главе**

1. Согласно актуальным балансовым данным на территории Архангельской области накоплены значительные запасы полезных ископаемых, однако, ввиду различных причин (труднодоступность и удаленность месторождений, неразвитая логистика, административные ограничения, малое количество производств строительных материалов в регионе на основе местного сырья и др.) их использование недостаточно эффективно. Разработка и внедрение новых технологий получения строительных материалов и смесей с использованием природного и техногенного сырья Архангельской области может стать реальной основой развития материально-сырьевой базы (МСБ) региона.

2. В качестве перспективного природного локально распространенного сырья для производства строительных материалов предложены: базальты месторождения «Мяндуха» и полиминеральные пески месторождений «Кеница» и «Краснофлотский-Запад» Архангельской области. Согласно представленной энергетической классификации, они относятся к высокоэнергоплотным материалам, т.е. обладают значительным запасом энергии. Данное свойство полиминерального сырья делает перспективным его использование для создания разнофункциональных композитов строительного назначения.



3. Наиболее распространенной формой использования минерального сырья природного и(или) техногенного происхождения в индустрии производства строительных материалов являются активированные и неактивированные минеральные порошки в форме грубо- и тонкодисперсных систем. Определяющую роль в эффективности их применения играет способность к измельчению и механоактивации, что в свою очередь определяется физико-механическими, физико-химическими и энергетическими характеристиками.

4. Разработаны научно-обоснованные принципы многоуровневой иерархической модели энергетической классификации горных пород, объединяющей сырьевые материалы различных генетических групп, заключающиеся в определении их энергоплотности с учетом минерального состава, структурных и текстурных особенностей.

5. Введено новое понятие - «активность поверхности дисперсной системы». Предложено и научно обосновано его использование в качестве интегрального критерия оценки эффективности процесса механоактивации при получении минеральных порошков. Разработан алгоритм экспериментального определения и последующего расчета величины данного параметра. Установлено, что эффективность механоактивации (при прочих равных условиях) выше для полиминерального песка месторождения «Кеница» по сравнению с песком месторождения «Краснофлотский-Запад».

## 2 КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМБИНИРОВАНИЯ СЫРЬЯ ПРИ СОЗДАНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Научной основой методологического подхода к оценке свойств дисперсных систем, оказывающих определяющее влияние на получение минеральных композиций с заданными эксплуатационными характеристиками, являются классические положения термодинамики поверхностных явлений [85], [104-106], формальной кинетики топохимических процессов [107 - 113], закона «Сродства структур» [114, 115], энергетической классификации горных пород [4], [87].

### 2.1 Объемно-поверхностные свойства и прочность контактов компонентов в композите

Теоретическим обоснованием положений, сформулированных в качестве научной гипотезы диссертации, являются труды П.А. Ребиндера [116], Н.Б. Урьева [117] по физико-химической механике дисперсных систем, получившие свое развитие в работах Б.П. Гусева [118] и Е.В. Королева [119]. Так, для описания свойств дисперсных систем (в широком диапазоне размерности частиц от нм до мм и отличающихся химической природой) используют как минимум две характеристики: в качестве поверхностной – размер частиц ( $d$ , м), а в качестве объемной – долю ( $v$ ) или концентрацию ( $C$ , кг/м<sup>3</sup>). Эти величины определяют площадь границы раздела фаз ( $S$ , м<sup>2</sup>) [120]:

$$S = \frac{kv}{d}, \quad (2.1.1)$$

где  $k$  – коэффициент, учитывающий геометрическую форму частиц (в данном варианте выражения, м<sup>3</sup>).

В то же время известно, что граница раздела фаз характеризуется поверхностной энергией ( $E_s$ , Дж), которая равна:

$$E_s = \sigma S, \quad (2.1.2)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение (или для твердых тел – удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>).

Количество образующихся контактов ( $n_k$ ) на границе раздела фаз площадью  $S$  можно записать так:

$$n_k = \frac{\delta E_s}{e}, \quad (2.1.3)$$

где  $\delta$  – доля поверхностной энергии, затраченной на образование контактов,  $e$  – энергия единичного контакта.

Для определения прочности материала ( $R$ ) предложена зависимость [52, 117]:

$$R = \gamma f n_k^{2/3}, \quad (2.1.4)$$

где  $\gamma$  – коэффициент пропорциональности,  $f$  – прочность контакта.

Тогда (при прочих равных условиях):

$$R = \gamma f \left( \frac{\delta}{e} \right)^{2/3} E_s^{2/3} = k_R E_s^m, \quad (2.1.5)$$

$k_R$  и  $m$  – постоянные величины.

Таким образом, уравнение (2.1.5) показывает, что прочность дисперсного материала (его объемная характеристика) находится в функциональной взаимосвязи с поверхностной энергией. Кроме того, как показано в работе [120], показатель степени при поверхностной энергии для полидисперсной композиции  $m=t$ . Постоянная  $t$  связана с фрактальной размерностью структуры материала ( $D$ ) следующим математическим соотношением [40]:

$$t = \frac{3}{3 - D}, \quad (2.1.6)$$

Приведенный математический алгоритм дает возможность определить структурную геометрию и плотность упаковки дисперсного материала (тоже объемная характеристика) по величине фрактальной размерности, экспериментально определяя прочность материала и его свободную

поверхностную энергию. Так, если прологарифмировать уравнение (2.1.5), то получим следующее выражение:

$$\ln R = \ln k_R + m \ln E_s, \quad (2.1.7)$$

Функциональная зависимость  $\ln R = f(\ln E_s)$  представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона ( $\alpha$ ) которой равен  $\operatorname{tg} \alpha = 3/(3-D)$ . Отсюда:

$$D = \frac{3(1 - \operatorname{tg} \alpha)}{\operatorname{tg} \alpha}, \quad (2.1.8)$$

Известно, что фрактальная размерность характеризует пространственную геометрию системы и плотность упаковки структурных элементов. Так, при значении  $D$  до единицы – это линейная структура, при  $D = 1$  происходит максимально плотная упаковка (полное заполнение) линейной структуры. При  $D$  от 1 до 2 – плоскость и при  $D = 2$  – максимально плотная упаковка (полное заполнение) плоскостной структуры. И, наконец, при  $D$  от 2 до 3 – объем и при  $D = 3$  – максимально плотная упаковка (полное заполнение) объемной структуры.

Вышеприведенный математический аппарат показывает, что главенствующая роль при формировании поверхности контактирующих фаз, ее морфологических особенностей, плотности упаковки объемной фазы, прочности контактов между частицами, а, следовательно, и выбор эффективных решений при создании композитов на основе минеральных моно- или полидисперсного сырья (порошков) принадлежит поверхностным свойствам контактирующих фаз и, в частности, энергетическому потенциалу поверхности.

## **2.2 Энергетическая модель активации поверхности минеральных компонентов строительных композиционных материалов**

Минеральные компоненты строительных композиционных материалов представлены в основном минеральными добавками, так как они являются одновременно носителями нескольких важных функций:

1) влияние на кинетику начального структурообразования вследствие наличия дополнительной поверхности, обладающей собственным химическим потенциалом [119];

2) изменение свойств матричного вещества в зоне контакта, влияющего как на параметры структуры материала, так и на его механические свойства [121].

Реализация этих функций является одним из условий возникновения системообразующего свойства композиционного материала – эмерджентности [45]. Причём проявление какой-либо функции минеральной добавки зависит от соотношения суммарной площади поверхности  $S_f$  к общему объёму  $V_f$  минерального компонента:

$$S_f/V_f \quad (2.2.1)$$

Очевидно, что при увеличении этого соотношения будет доминировать первая из указанных функций.

Наиболее часто проводимой технологической операцией по получению минеральных добавок является измельчение. В результате этого процесса происходит не только разрушение частиц, но и изменение поверхностных свойств вещества. При прочих равных условиях (вид мельницы, режим обработки порошка) степень диспергирования и изменения поверхностных свойств зависит от вида вещества минеральной добавки. Указанное следует из [119], где, на основании положений по физико-химической механике дисперсных систем [116, 117], показана функциональная взаимосвязь объёмных (прочность) и поверхностных (поверхностная энергия) характеристик (выражение 2.1.5).

Уравнение (2.1.5) демонстрирует, что прочность дисперсного материала находится в функциональной взаимосвязи с поверхностной энергией. Поэтому параметр  $E_s$  (или иная, связанная с этим характеристика) является важнейшим критерием при выборе способа модификации минерального сырья. Как отмечено в [122] среди всего многообразия методов модификации наиболее

эффективным является механическая активация в измельчительных агрегатах различного типа, поскольку позволяет при минимальных затратах и простоте аппаратного оформления существенно изменить характеристики обрабатываемых материалов. Однако, несмотря на наличие целого ряда работ, посвящённых исследованию процесса получения высокодисперсных систем методом механического помола [46, 122–126], в настоящее время отсутствует математическая модель его описания с позиций изменения энергетического состояния исследуемых объектов. А между тем, решение этой задачи позволит определиться с эффективностью действия выбранного процесса механической модификации сырьевого материала, раскрывая, в какой-то степени, и механизм протекающих при этом процессов.

Одной из первых работ, в которой использована количественная характеристика изменения энергетического потенциала минеральных веществ при механической дезинтеграции горных пород, являются исследования, представленные в [84]. В данных исследованиях на основе классических представлений коллоидной химии дисперсных систем и принципов кристаллоэнергетики [7] предложена характеристика, позволяющая оценить изменение поверхностной энергии вещества при получении методом механического помола минеральных порошков. В качестве данного оценочного показателя использовалась безразмерная величина активности поверхности  $ks$  [127]:

$$ks = \frac{E_s}{E_m} = \frac{\sigma \cdot S_{уд}}{E_m}, \quad (2.2.2)$$

где  $E_m$  – удельная массовая энергия атомизации, Дж/кг;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение твёрдого тела), Дж/м<sup>2</sup>;  $S_{уд}$  – удельная поверхность минерального порошка, м<sup>2</sup>/кг.

Величина  $E_m$  равна [7, 128]:

$$E_m = \frac{E_a}{M}, \quad (2.2.3)$$

где  $E_a$  – энергия атомизации вещества (химического соединения);  $M$  – молярная масса вещества.

Величина активности, рассчитываемая по уравнению (2.2.2), является интегральной, связанной с изменениями, происходящими в поверхностном слое механоактивированной частицы за счёт разрыва химических связей, но не характеризует трансформацию геометрии поверхности механически разрушаемого материала. Поэтому в качестве дополнительного критерия, позволяющего оценивать степень механоактивации сырья, по нашему мнению, является величина фрактальной размерности  $D_s$ .

Если учесть тот факт, что активация частиц происходит прежде всего в поверхностном слое, то разработанная модель оценки активационных процессов может быть ограничена энергетической характеристикой тонкого приповерхностного слоя. Так, в первом приближении, принимая, что минеральные частицы обладают сферической симметрией, введём следующие обозначения:  $V_{sl}$  – объём слоя частицы, претерпевающий изменения в процессе обработки;  $m_{sl}$  – масса этого слоя;  $h$  – толщина поверхностного слоя частицы, претерпевающего изменения в процессе обработки;  $R_0$  – радиус частицы.

Исходя из геометрических соображений объём слоя и его масса будут равны:

$$V_{sl} = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{h}{R_0} \right)^3 \right]; \quad (2.2.4)$$

$$m_{sl} = \rho_{sl} V_{sl},$$

где  $\rho_{sl}$  – плотность вещества слоя, которую в первом приближении можно принять равной плотности вещества частицы  $\rho_m$ .

Удельная поверхностная энергия слоя частицы будет равна:

$$E_s = \sigma S_{ud} = \frac{3\sigma}{\rho_m R_0}, \quad (2.2.5)$$

где  $S_{ud} = 3/\rho_m R_0$  – удельная площадь поверхности частицы.

Введём дополнительно обозначения состояния частицы:

«0» – начальное состояние; «1» – состояние после обработки (механоактивации).

Степень изменения поверхностных свойств частицы, протекающие в процессе обработки, можно представить в виде:

$$k_s = \sigma_1 / \sigma_0, \quad (2.2.6)$$

Отсюда удельную поверхностную энергию слоя частицы можно преобразовать к виду:

$$E_s = \frac{3k_s\sigma_0}{\rho_m R_0}. \quad (2.2.7)$$

Предположим также, что энергия  $E_{meh}$ , расходуемая на активацию, практически равна (без учёта тепловых потерь; при прочих равных условиях это предположение справедливо с точностью до системной ошибки) разрыву связей в слое  $h$  частицы, тогда можно записать:

$$E_{meh} = k_a \frac{E_a \vartheta}{m_{sl}} = k_a \frac{E_a}{M}, \quad (2.2.8)$$

где  $k_a$  – доля разорванных связей в слое  $h$  частицы.

Естественно принять, что разрыв химических связей приводит к изменению поверхностных свойств вещества. Отсюда из равенства  $E_s = E_{meh}$  получим:

$$\frac{k_a}{k_s} = \frac{3M\sigma_0}{E_a \rho_m R_0}. \quad (2.2.9)$$

В правую часть формулы (2.2.9) включены константы вещества обрабатываемого порошка, что предполагает наличие зависимости соотношения доли разорванных связей и степени изменения поверхностных свойств  $k_a/k_s$  только от радиуса частицы. Причём при  $R_\infty > R_0 > R_0^*$  (здесь  $R_\infty$  – плоская поверхность;  $R_0^*$  – критический радиус) соотношение всегда  $k_a/k_s < 1$ . При разрыве всех связей  $k_a = 1$  и отсутствии изменений поверхностных свойств  $k_s = 1$  возможно при радиусе частицы, определяемом только константами вещества:

$$R_0^* = \frac{3M\sigma_0}{E_a \rho_m}.$$

Для плоской поверхности, т.е. при  $R_0 = R_\infty$  изменение поверхностных свойств равно  $k_s = 1$ , а доля разорванных связей –  $k_a = 0$ :



$$\lim_{R_0 \rightarrow \infty} \frac{3M\sigma_0}{E_a \rho_m R_0} = 0.$$

При постоянном радиусе частицы соотношение  $k_a/k_s$  также имеет постоянную величину. При этом могут протекать процессы, которые приводят к изменению площади поверхности частицы. В этом случае необходимо использовать фрактальную размерность поверхности  $D_s$ , которую можно рассматривать как степень её шероховатости. Проводя замену удельной поверхностной энергии на величину:

$$E_s = \sigma \frac{3}{\rho_m} R_0^{D_s-3}$$

и далее решая уравнение относительно  $D_s$ , получим:

$$D_s = 3 + \frac{\ln\left(\frac{1}{3} \frac{k_a}{k_s} \frac{E_a \rho_m}{M \sigma_0}\right)}{\ln(R_0)}. \quad (2.2.10)$$

Проведём нормировку фрактальной размерности, а именно:

- при  $R_0 = R_{0,0}$  фрактальная размерность равна геометрической размерности, то есть  $D_s = 2$ ,
- при  $R_0 = R_{0,x}$  фрактальная размерность находится в диапазоне:  $2 < D_s < 3$ .

Отсюда получим следующую формулу для вычисления фрактальной размерности:

$$D_s = 3 - \frac{\ln(R_{0,0})}{\ln(R_{0,x})}. \quad (2.2.11)$$

Формулу (2.2.11) с учётом зависимости удельной поверхности и радиуса частицы можно преобразовать в более универсальный вид:

$$D_s = 3 - \frac{\ln(3/S_\infty \rho_m)}{\ln(3/S_{ff} \rho_m)}. \quad (2.2.12)$$

где  $S_\infty$  – удельная площадь поверхности порошка, для которого отсутствует зависимость поверхностных свойств от радиуса частицы;  $S_{ff}$  – удельная площадь поверхности порошка после обработки (механоактивации).

Очевидно, что технологическая обработка порошка минеральной добавки приводит к изменению как его гранулометрического состава, так и

площади поверхностного слоя. В этой связи в качестве метода определения характеристики удельной площади поверхности порошка необходимо использовать метод БЭТ.

Таким образом, для оценки эффективности механоактивации минерального порошка, применяемого в качестве минеральной добавки для управления структурообразованием строительных материалов, предлагается использовать две характеристики: соотношение коэффициентов  $k_a/k_s$  и фрактальную размерность поверхности  $D_s$ . Критерием при выборе способа и/или режима механоактивации является достижение максимальных значений этих характеристик:

$$\frac{k_a}{k_s} = \max \text{ и } D_s = \max.$$

Оценку применимости предложенных характеристик к механоактивации проводили на порошках кварцевого песка (КП) и сапонитсодержащего материала (ССМ), выделенного из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова (Архангельская область).

Для расчёта характеристик механоактивации кварцевого порошка были использованы данные, представленные в работе [129]. Результаты исследования формы частиц кварцевого порошка показывают, что они имеют слабо окатанную форму (рис. 2.2.1, а). Однако это обстоятельство не будет оказывать существенного влияния на результат расчётов, так как в финальных формулах учитывается поверхность частиц, которая нивелирует отклонение частиц от сферической формы.

Исходные данные для расчёта характеристик механоактивации ССМ использовали как результаты, представленные в [130], так и в работе [131]. Известно, что сапонит относится к группе слоистых набухающих глинистых минералов (сметитов). Он имеет жесткую трехслойную структуру пакета, образованную двумя слоями кремнекислородных тетраэдров с расположенными между ними алюмо- и магнийкислородными

октаэдрическими слоями [131]. На рисунке 2.2.1, б представлена электронная фотография порошка сапонитсодержащего материала после механообработки продолжительностью 15 мин. Значительное отклонение формы частиц от сферической также нивелируется применением в расчётах характеристики поверхности частиц, а не их линейных размеров. Кроме того, в этом случае необходимо использовать эквивалентный диаметр  $d_{эк}$  [132, 133]:

$$d_{экв} = d \cdot \varphi,$$

где  $d$  – экспериментально определённое значение среднего размера частиц порошка;  $\varphi$  – коэффициент формы, равный отношению поверхности равновесного объёма шара к поверхности частицы (например, для частиц пластинчатой формы  $\varphi=0,43$  [134]).

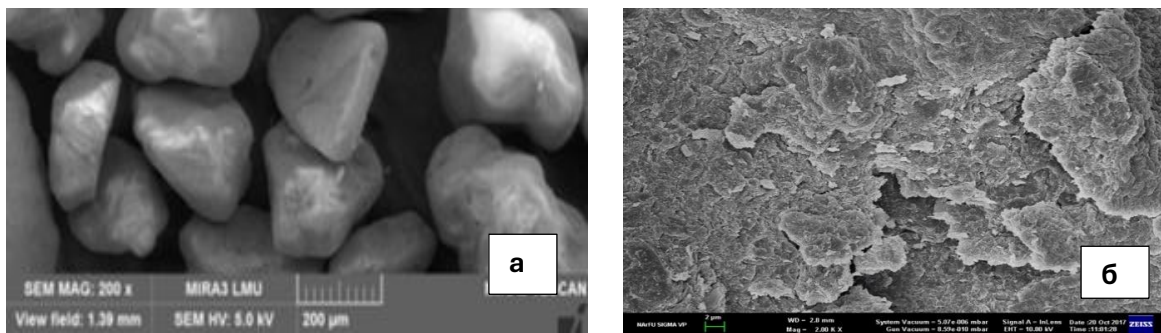


**Рисунок 2.2.1-** Электронные фотографии порошков: а – кварцевый порошок; б – сапонитсодержащий материал

Кварцевый порошок (КП) имеет следующие характеристики:  $\rho_m=2610$  кг/м<sup>3</sup>,  $E_a = 1861$  кДж/моль,  $E_m=31 \cdot 10^3$  кДж/кг.

Сапонитсодержащий материал (ССМ) характеризуется следующими показателями:  $\rho_m=2630$  кг/м<sup>3</sup>,  $E_a=1827$  кДж/моль,  $E_m=27 \cdot 10^3$  кДж/кг.

Анализируемые порошки получены путём сухого измельчения в планетарно-шаровой мельнице Retsch PM100 при скорости вращения ротора 420 об/мин при различной продолжительности обработки. Удельную поверхность полученных тонкодисперсных порошков определяли на анализаторе Autosorb-iQ-MP (метод БЭТ). Определение значений поверхностного натяжения проводили методом ОВРК с помощью гониометра DSA-20E (EasyDrop).

В таблице 2.2.1 представлены основные характеристики порошков, которые необходимы для расчёта параметров механоактивации ( $k_s$ ,  $k_a$  и  $D_s$ ). Для расчётов использовались формулы (2.2.2), (2.2.6) и (2.2.12). Кроме того, в качестве исходных характеристик исследуемых материалов (в соответствии с установленными закономерностями в [119]) для КП принимаем  $R_\infty = 50$  мкм;  $S_\infty = 15,33 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ ; для ССМ  $R_\infty = 50$  мкм;  $S_\infty = 15,21 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ . Предельную величину соотношения  $k_a/k_s$  определяли согласно [135], принимая  $R_0^* = 5 \cdot 10^{-10}$  м (по порядку величины соответствует размеру атома вещества). Тогда для ССМ и КП эта величина равна (соответственно)  $5,0 \cdot 10^{-3}$  и  $4,4 \cdot 10^{-3}$ .

**Таблица 2.2.1** - Характеристика исследуемых порошков

| Порошок | Продолжительность помола, мин | $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{кг}$ | $\sigma, \text{мДж}/\text{м}^2$ | $E_s, \text{Дж}/\text{кг}$ |
|---------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| КП      | 0                             | 1200                                  | 67,5                            | 81,0                       |
|         | 15                            | 2370                                  | 67,6                            | 160,2                      |
|         | 30                            | 3000                                  | 71,1                            | 213,3                      |
| ССМ     | 0                             | 232                                   | 54,4                            | 12,6                       |
|         | 10                            | 19810                                 | 67,8                            | 1343,1                     |
|         | 30                            | 21210                                 | 67,9                            | 1440,1                     |
|         | 60                            | 35280                                 | 67,9                            | 2395,5                     |
|         | 90                            | 50670                                 | 73,5                            | 3724,2                     |

Изменение характеристик механоактивации анализируемых порошков в процессе помола приведены в таблице 2.2.2.

**Таблица 2.2.2** - Характеристики механоактивации исследуемых порошков

| Материал | Продолжительность помола, мин | $k_a/k_s \cdot 10^{-6}$ | $k_s$ | $k_a \cdot 10^{-6}$ | $D_s$ |
|----------|-------------------------------|-------------------------|-------|---------------------|-------|
| КП       | 0                             | 2,61                    | 1,00  | 2,61                | 2,31  |
|          | 15                            | 5,16                    | 1,00  | 5,16                | 2,35  |
|          | 30                            | 6,53                    | 1,05  | 6,86                | 2,36  |
| ССМ      | 0                             | 0,47                    | 1,00  | 0,47                | 2,22  |
|          | 10                            | 39,90                   | 1,25  | 49,80               | 2,43  |
|          | 30                            | 42,70                   | 1,25  | 53,40               | 2,43  |
|          | 60                            | 71,10                   | 1,25  | 88,80               | 2,45  |
|          | 90                            | 102,00                  | 1,35  | 137,70              | 2,46  |

Как и следовало ожидать, продолжительность помола сырья и его вещественный состав (при прочих равных условиях) являются

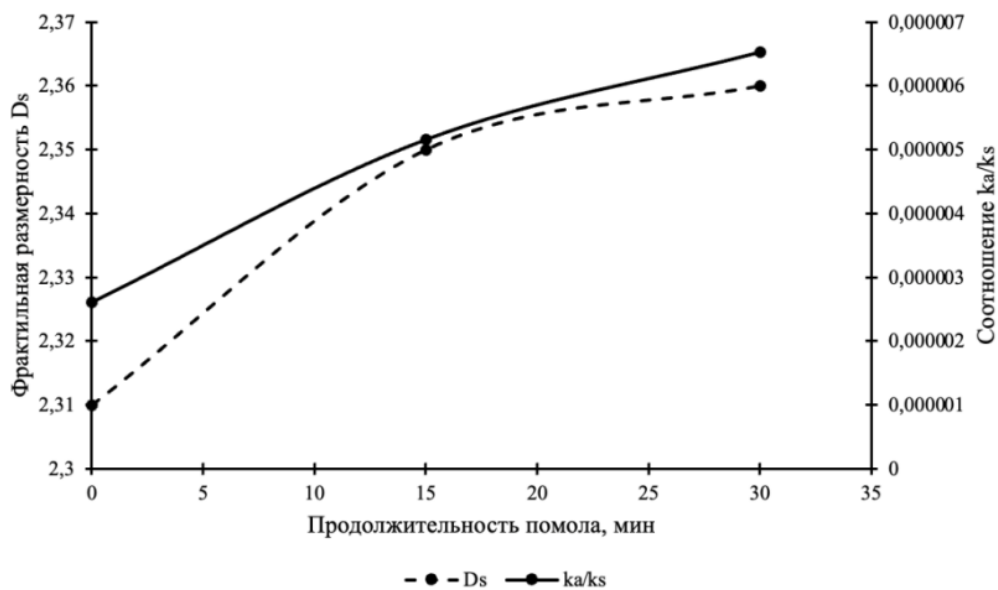
определяющими факторами механоактивации. При этом можно констатировать, что механический помол на используемом для этих целей размольном аппарате (планетарная шаровая мельница), например, продолжительностью 30 минут и более активизирует сырьевой материал, однако результат этой активации для исследуемых систем различен. Так, критерий, связанный со свойством поверхности получаемых порошков (по сравнению с исходной характеристикой), оцениваемый по соотношению  $k_a/k_s$ , для 30 минутной обработки для КП увеличивается практически в 3 раза, для ССМ – в 10 раз. Геометрическая характеристика активной поверхности ( $D_s$ ) для КП и ССМ равна 2,36 и 2,43 (соответственно).

Важно отметить общий для анализируемых порошков результат, который заключается в различиях скорости изменения соотношения  $k_a/k_s$  и  $D_s$  от продолжительности помола (рис. 2.2.2). Скорость изменения  $D_s = f(t)$  с ростом продолжительности помола снижается заметно быстрее, чем скорость зависимости  $k_a/k_s = f(t)$ . Это указывает на накопление разорванных связей не только на поверхности материала, но и в его объёме. Кроме того, во всём диапазоне продолжительности помола относительная скорость изменения соотношения  $k_a/k_s$  выше, чем относительная скорость изменения фрактальной размерности поверхности.

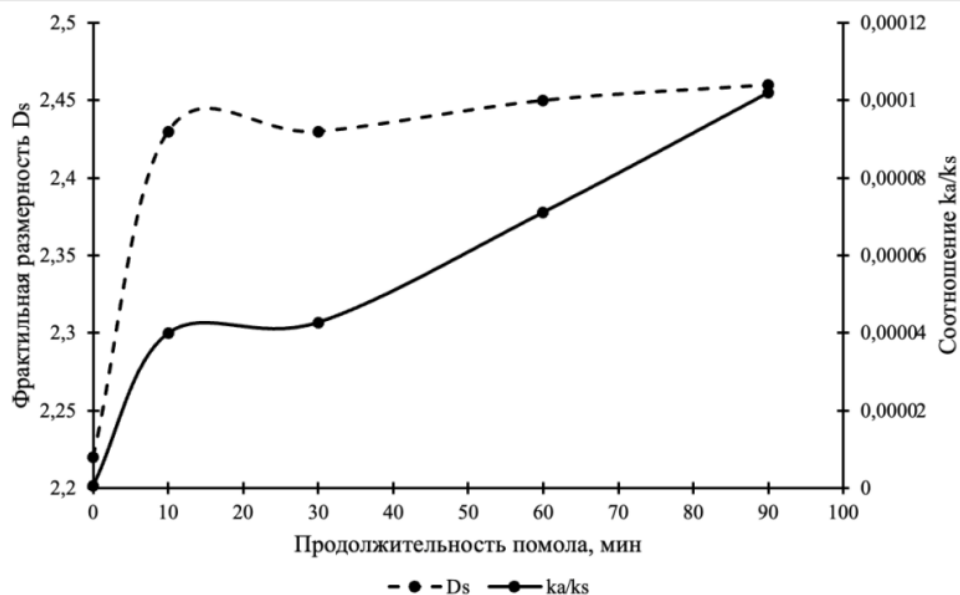
Это может способствовать протеканию других процессов в обрабатываемом материале. Изучение этого явления требует отдельного исследования и построения дополнительной модели процесса (представлено в разделе 2.3 диссертации).

Таким образом, можно отметить, что традиционно используемые критерии оценки эффективности механического размол сырьевого материала по величине удельной поверхности, размерным параметрам частиц (часто отождествляемыми исследователями с механоактивацией при получении высокодисперсных минеральных порошков) являются важными сведениями, но недостаточными. Разработанная модель механоактивации, использующая различные константы обрабатываемого вещества, устанавливает взаимосвязь

не только между общим количеством разорванных в процессе обработки связей и количеством связей, изменяющих поверхностные свойства (соотношение коэффициентов  $k_a/k_s$ ), но и учитывает изменение геометрических характеристик поверхности (фрактальная размерность  $D_s$ ), что как следует из уравнения Венцеля – Дерягина значительно влияет на процессы, протекающие на поверхности в зоне контакта.



а)



б)

**Рисунок 2.2.2** - Скорость изменения соотношения  $k_a/k_s$  и  $D_s$  от продолжительности помола для: а) кварцевый порошок; б) сапонитсодержащий материал

Наблюдаемое отклонение скорости изменения соотношения коэффициентов  $k_a/k_s$  и  $D_s$  от продолжительности помола указывает на более интенсивное накопление разорванных связей частицы (в поверхностном слое) с увеличением продолжительности помола.

Из рассмотренных минеральных компонентов более восприимчивым к механоактивации является ССМ (характеристики механоактивации имеют максимальные значения). Этот материал характеризуется не только меньшей удельной массовой энергией атомизации  $E_m$ , но и более интенсивным накоплением разорванных связей в поверхностном слое, что может способствовать протеканию химических процессов преобразования вещества в процессе помола (в этом случае будет протекать механохимическая активация).

Представленная в работе [136] энергетическая модель дает количественную оценку эффективности активации минеральных порошков, полученных путем механического помола и применяемых в качестве добавки в бетонные смеси для улучшения эксплуатационных свойств композита. Предлагаемый математический алгоритм позволяет охарактеризовать дисперсные системы по изменению энергетических свойств поверхности частиц, непосредственно участвующих в процессе, а также рассчитать фрактальную размерность поверхности, образованной в результате помола.

### **2.3 Кристаллохимические параметры и их изменения, сопровождающие процесс трансформации кристаллической структуры минеральных веществ**

Известно, что минералы одного и того же (или весьма близкого) состава, отличающиеся кристаллической структурой, характеризуются различной взаимосвязью химического состава и кристаллического строения. При этом, зачастую, внешнее воздействие (температура, влажность, давление, механическое измельчение и/или пр.) приводит к структурным превращениям

и изменениям свойств вещества, связанным с трансформацией его кристаллической структуры [49]. Для горных пород, как основного минерального сырьевого ресурса производства строительных материалов, механическое диспергирование является одним из самых широко используемых способов подготовки для дальнейшего технологического передела. При этом процесс механического измельчения может сопровождаться также и трансформационными изменениями кристаллической структуры обрабатываемого материала, в результате которых образуется продукт с новыми, более важными с практической точки зрения свойствами. Принято отмечать, что подобное диспергирование приводит к активации сырья в форме высокодисперсного порошка, причём, данное утверждение зачастую не подтверждается какими-либо объективными результатами, хотя существующая методическая база позволяет успешно выполнить эту задачу [100, 137]. Поэтому возникла необходимость в разработке научно обоснованной модели механического помола минерального материала и выделения количественных критериев изменения не только объёмно-поверхностных свойств, но и геометрии их поверхности с использованием в качестве количественной характеристики фрактальной размерности [136].

Вместе с тем, как было отмечено выше, многие кристаллические структуры горных пород, подвергаясь интенсивному механическому воздействию, способны изменять своё кристаллическое строение (а значит и свойства). Поэтому решение вопросов прогнозирования возможного направления подобной модификации вызывает интерес как с научной, так и с практической точек зрения. В этом направлении исследователи часто используют термодинамический анализ, основанный на теоретическом расчёте изменения свободной энергии Гиббса брутто-процесса или его отдельных стадий [138]. Однако данный подход несмотря на свою универсальность и значимость, является в какой-то степени формализованным, не учитывающим кинетику процесса, что для любых технологий является важным временным параметром, влияющим как на



качество продукции, так и на технико-экономическую эффективность производства. Учитывая тот факт, что практически любые структурные изменения исследуемого материала отражаются на энергетическом состоянии кристаллической решётки, основой такого подхода должны стать положения научного направления, связанного с кристаллоэнергетикой. Поэтому разработка алгоритма расчёта основных кристаллохимических характеристик и их изменения, сопровождающие процесс трансформации кристаллической структуры минеральных веществ, является безусловно актуальным направлением, позволяющим получить сведения о механизме структурной трансформации изучаемых компонентов. В качестве пилотного объекта нами выбран минерал сапонит, модификационные превращения которого в процессе механического помола нами достаточно хорошо изучены [130, 139, 140] и подробно представлены в третьей главе настоящей диссертационной работы.

Установлено, что при получении высокодисперсного порошка в планетарной шаровой мельнице сапонит изменяет свою трехслойную кристаллическую структуру, преобразуясь в двухслойную, характерную для минерала серпентина. Допускаем, что сапонит и серпентин находятся в состоянии монокристаллических соединений и ионы в кристаллах ведут себя как жёсткие шары определённого диаметра. Молекулярные формулы минералов запишем в следующем виде:

- сапонит:  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$  [141 - 145];

- серпентин:  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$  [143, 144].

Введём обозначения кристаллохимических характеристик структуры минералов [144]:

1) параметры элементарной ячейки кристалла:

-  $a_0, b_0, c_0$  – длина рёбер элементарной ячейки (нм),

-  $\beta$  – угол элементарной ячейки,

-  $V_0 = a_0 b_0 c_0 \sin(\beta)$  – минимальный объём кристаллической решётки

минерала, полностью характеризующий её симметрию и химический состав;

2) формульная единица – одна формула минерала и количество вещества, отвечающее одной формуле минерала;

3) параметр  $z$  – число формульных единиц минерала в его элементарной ячейке;

4) параметр  $KЧ$  – координационное число атома в кристаллической решётке;

5)  $M_m$  – формульная молярная масса минерала.

Сапонит и серпентин имеют структурный тип кристаллической решётки – моноклинная сингония. В таблице 2.3.1 приведены количественные значения перечисленных выше характеристик и параметров для сапонита и серпентина.

**Таблица 2.3.1-** Кристаллохимические показатели минералов [16, 17, 29]

| Минерал   | $M_m$ , г/моль | $z$ | $KЧ$        | $a_0$ , нм | $b_0$ , нм | $c_0$ , нм | $\beta$ , град. | $V_0 \cdot 10^{-23}$ ,<br>см <sup>3</sup> |
|-----------|----------------|-----|-------------|------------|------------|------------|-----------------|-------------------------------------------|
| Сапонит   | 379            | 2   | $KЧ_{Mg}=6$ | 0,530      | 0,914      | 1,690      | 97              | 81,0                                      |
| Серпентин | 242            | 4   | $KЧ_{Si}=4$ | 0,540      | 9,300      | 1,410      | 100             | 69,5                                      |

Вычисление массы  $m_0$  и плотности  $\rho_0$  элементарной кристаллической ячейки исследуемых минералов проводили по формулам:

$$m_0 = \frac{z \cdot M_m}{N_A} \quad (2.3.1)$$

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V_0} \quad (2.3.2)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

Проведённые расчёты показали, что для сапонита  $m_0 = 1,26 \cdot 10^{-21}$  г,  $\rho_0 = 1,55$  г/см<sup>3</sup>; для серпентина  $m_0 = 1,61 \cdot 10^{-21}$  г и  $\rho_0 = 2,32$  г/см<sup>3</sup>.

В [7, 145–147] приведены величины межатомных расстояний  $d$  по имеющимся в кристаллической решётке атомным связям – Mg-O, Si-O и H-O – с применением которых рассчитан показатель структурной плотности минералов  $\gamma$  по кристаллохимическому уравнению плотности минерала [7, 148]:

$$\rho_0 = \frac{\gamma M}{N_A n d_{cp}^3}, \quad (2.3.3)$$

Из формулы (2.3.3) с учётом ранее представленных обозначений получим зависимость для вычисления показателя структурной плотности минералов:

$$\gamma = \frac{znd_{\text{ср}}^3}{V_0}.$$

Для вычисления  $d_{\text{ср}}$  используем данные о длине соответствующих связей в рассматриваемых минералах: длина связи Mg-O равна 0,212 нм, Si-O – 0,163 нм и H-O – 0,096 нм. Общая формула для расчёта  $d_{\text{ср}}$  для сапонита и серпентина будет иметь вид:

$$d_{\text{ср}} = \frac{[(Mg - O) \cdot KЧ_{Mg} \cdot n_{Mg}] + [(Si - O) \cdot KЧ_{Si} \cdot n_{Si}] + [(O - H) \cdot KЧ_O \cdot n_{OH}]}{(KЧ_{Mg} \cdot n_{Mg}) + (KЧ_{Si} \cdot n_{Si}) + (KЧ_O \cdot n_{OH})}. \quad (2.3.4)$$

В таблице 2.3.2 представлены рассчитанные характеристики для сапонита и серпентина.

**Таблица 2.3.2** - Характеристические показатели минералов

| Минерал   | $d_{\text{ср}}$ , нм | $\gamma$ | $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup> |
|-----------|----------------------|----------|------------------------------|
| Сапонит   | 0,184                | 0,323    | 1,55                         |
| Серпентин | 0,183                | 0,635*   | 2,32                         |

Примечание. \* – в [18] приводится значение  $\gamma$  для серпентина, равное 0,62.

Авторы [18] отмечают, что процессы замещения одних минералов другими сопровождаются уплотнением вновь образующихся кристаллических решёток минералов, что связано с ростом структурной плотности  $\gamma$ . Так, например, переход сапонит  $\rightarrow$  серпентин вызывает увеличение параметра структурной плотности в 1,966 раза ( $0,323 \rightarrow 0,635$ ), что отличается от соотношения числа формульных единиц  $z_{\text{serp}}/z_{\text{sap}} = 2$ . Это отличие чётко демонстрирует наличие структурной трансформации, возникающей при реализации процесса сапонит  $\rightarrow$  серпентин. Распространяя этот результат на более общий случай, можно заключить, что для оценки структурной трансформации минералов после физических воздействий можно использовать величину  $\Delta_{st}$  равную:

$$\Delta_{st} = \left(\frac{z_1}{z_0}\right) \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_1}\right) - 1, \quad (2.3.5)$$

где индексы «0» и «1» обозначают начальное состояние и состояние после приложения соответствующих физических воздействий.

Для перехода сапонит  $\rightarrow$  серпентин структурное преобразование оценивается величиной равной  $\Delta_{st} = 1,7\%$ , что указывает на уплотнение структуры серпентина по сравнению с сапонитом. Однако степень этого уплотнения существенно отличается от соотношения плотностей элементарных ячеек кристаллической решётки этих минералов: плотность серпентина на 49,67 % больше плотности сапонита (табл. 2.3.2). Такое существенное различие объясняется тем, что на величину плотности влияние оказывают как весовой, так и геометрический фактор, а на структурную плотность только геометрический. Поэтому изменение химического состава более значительно влияет на плотность  $\rho_0$ , чем на показатель структурной плотности  $\gamma$ .

Для характеристики прочности химических связей кристаллической структуры сапонита, подвергающегося механическому помолу, воспользуемся значением энергии химической связи  $U_{cv}$  структурных элементов с центральными атомами Mg и Si. Для Si-O в современной научной литературе приводятся следующие значения энергии связи (напомним, что энергия химической связи – это количество энергии, затрачиваемое на её разрыв): 423...494 кДж/моль [149 - 151]. Для связи Mg-O нам не удалось найти искомую величину, поэтому, для оценки энергии связи данной атомной группировки воспользуемся следующим подходом. Так, для оценки энергии химической связи в кристаллической решётке минералов можно использовать классическое уравнение Борна – Ланде [152]:

$$U_{кр} = - \frac{N_A \cdot A \cdot z^+ \cdot z^- \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \left(1 - \frac{1}{t}\right) \quad (2.3.6)$$

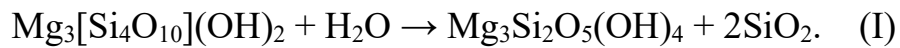
где  $A$  – постоянная Маделунга, зависящая от геометрического типа структуры и не зависящая от межатомных расстояний (например, для октаэдра – 1,665

[26]);  $z^+$  и  $z^-$  – заряд катиона и аниона, соответственно;  $e$  – заряд электрона,  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup> или  $4\pi\varepsilon_0 = 1,112 \cdot 10^{-10}$  с<sup>2</sup>/(Дж·м);  $r$  – межатомное расстояние в кристалле: (принимая равное длине химической связи);  $t$  – величина, характеризующая силы отталкивания, обычно в пределах  $5 \div 12$ , связана с измерениями сжимаемости кристалла (для кристаллов, состоящих из ионов разных типов принимаем значение  $t \approx 7$ ).

Для минерала сапонита (конфигурация кристаллической решетки с центральным атомом Mg в форме октаэдра) энергия всех связей в данной кристаллической структуре равна 3741 кДж/моль (следует отметить, что в литературе [30] приводится значение энергии кристаллической решетки с центральным атомом Mg и магний-кислородной связью при КЧ = 6, равное  $3797 \div 3935$  кДж/моль). Если допустить, что все связи в кристаллической структуре равнозначны, то энергия связи  $U_{\text{Mg-O}} = 623,5$  кДж/моль. Можно отметить, что данный параметр рассчитан для  $t = 7$ . Если использовать диапазон значений  $t$ , то  $U_{\text{Mg-O}} = 580 \dots 667$  кДж/моль.

Возникшее, казалось бы, несоответствие между энергией связи и её длиной для Mg-O и Si-O (в первом случае 0,212 нм, во втором 0,163 нм) можно объяснить различием в природе химической связи, определяющейся электроотрицательностью (ЭО) образующих её атомов. Так известно, что если разница в ЭО атомов меньше 0,5 возникает ковалентная связь, при  $\Delta\text{ЭО} > 1,7$  – связь ионная и при  $0,5 < \Delta\text{ЭО} < 1,7$  – полярная ковалентная. С учётом того, что по Л. Полингу  $\text{ЭО}_{\text{Mg}} = 1,3$ ,  $\text{ЭО}_{\text{Si}} = 1,9$  и  $\text{ЭО}_{\text{O}} = 3,4$  [147], кристаллическая структура с центральным атомом магния характеризуется  $\Delta\text{ЭО} = 2,1$  – ионная связь, а с центральным атомом кремния  $\Delta\text{ЭО} = 1,5$  – полярная ковалентная. Вместе с тем, если ионную связь рассматривать как предельную полярную ковалентную связь, то в анализируемых кристаллических структурах электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому кислорода. На нем возникает дополнительный отрицательный заряд, а на менее электроотрицательном атоме (в данном случае Mg и Si) –

дополнительный положительный заряд (причём у атома Mg более высокий по величине, чем у атома Si). И если химическая связь в структуре соединения характеризуется такими значениями  $\Delta O$ , то между атомами возникают дополнительные силы притяжения, причём пропорциональные  $\Delta \Delta O$ . Поэтому сравнение энергии связи Si-O и Mg-O и электроотрицательности центральных атомов, на наш взгляд, показывает возможность трансформационных превращений сапонита по следующей брутто-схеме:



Одним из показателей правомочности записи брутто-реакции является равенство суммарных зарядных индексов элементов в правой и левой частях уравнения и стехиометрия этих частей, что и демонстрирует запись (I). Кроме того, в [130] нами установлено, что процесс модификации сапонита с образованием серпентина при механическом помоле возможен только при наличии остаточной воды (доведение сапонитсодержащего сырья перед дроблением до постоянной массы при температуре не выше 50 °C).

Важной характеристикой кристаллической структуры вещества, изменение которой может быть использовано в качестве дополнительного критерия направленности процесса структурной модификации, является плотность атомного размещения в кристаллической ячейке  $P_{кр}$ . Так, на примере кварца и его модификации в виде стишовита (молекулярная формула  $\text{SiO}_2$ ), показано, что плотности их атомного размещения различаются почти в два раза (для стишовита  $P_{st} = 0,40$ , для кварца  $P_{kv} = 0,26$ ). Величина этих показателей (по мнению авторов исследования) является подтверждением того, что плотный стишовит является более устойчивым минералом, способным замещать кварц [153]. Оценить величину этого параметра для рассматриваемых в работе минералов можно исходя из качественного и количественного состава размещаемых атомов, размеров элементарной ячейки  $V_0$  и количества формульных единиц  $z$  [153]:

$$P_{кр} = \frac{(K_A V_A + K_B V_B + \dots)z}{V_0}, \quad (2.3.7)$$

где  $z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке;  $K_A, K_B$  – количество соответствующих атомов видов А, В, ... в химической формуле вещества;  $V_A, V_B, \dots$  – объём соответствующего атома в неионизированном состоянии.

Рассчитанный объём нейтральных атомов приведён в работе [153] и для атомов исследуемых минералов (сапонит, серпентин) составляет ( $V_i \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ):  $V_{Mg} = 10,54$ ;  $V_{Si} = 6,37$ ;  $V_O = 1,70$  и  $V_H = 0,13$ . Вычисленные плотности размещения атомов в кристаллической решётке рассматриваемых минералов (сапонит –  $P_{sap}$ , серпентин –  $P_{serp}$ ) имеют следующие значения:  $P_{sap} = 0,13$  и  $P_{serp} = 0,22$ .

Таким образом, представленные расчёты на основе фундаментальных кристаллохимических законов обосновывают фундаментальную причину перехода сапонит  $\rightarrow$  серпентин, однако механоактивация сопровождается двумя сопряжёнными процессами:

1. Разрушение частиц, что приводит к увеличению суммарной площади их поверхности;
2. Изменению характеристик поверхностных свойств, включая химические преобразования.

Естественно, что второй процесс в большей степени сопряжён с переходом сапонит  $\rightarrow$  серпентин. Однако можно применить интегральный подход к оценке указанного перехода посредством вычисления количества разорванных связей в обрабатываемом материале. Для этого рассмотрим модель частицы, подвергающейся механической обработке, диаметром  $D_0$ . Предположим, что процесс разрыва связей происходит в приповерхностном слое этой частицы толщиной  $h_{sl}$  (в общем случае толщина этого слоя может варьироваться в диапазоне:  $0 < h_{sl} \leq D_0/2$ ). Объём и масса этого слоя будут соответственно равны:

$$V_{sl} = \frac{\pi}{6} D_0^3 \left( 1 - \left( 1 - \frac{2h_{sl}}{D_0} \right)^3 \right) \quad (2.3.8)$$

$$m_{sl} = \rho_m V_{sl} \quad (2.3.9)$$

где  $\rho_m$  – плотность материала частицы.

Допустим также, что количество связей пропорционально количеству структурных элементов вещества. Тогда количество связей в приповерхностном слое будет равно:

$$N_{0,sl} = \overline{K\check{C}} N_A \frac{m_{sl}}{M_m} \quad (2.3.10)$$

где  $\overline{K\check{C}}$  – среднее значение координационного числа.

Количество разорванных связей, которые можно ассоциировать с активацией вещества частицы, возможно определить с использованием результатов, полученных в [136], а именно, коэффициент, характеризующий концентрацию разорванных связей, можно вычислить по формуле:

$$k_a(t) = \left( \frac{k_a}{k_s} \right) k_s = \frac{\sigma(t)S(t)}{E_m} \quad (2.3.11)$$

где  $\sigma(t)$  и  $S(t)$  – зависимости поверхностной энергии и площади поверхности от продолжительности механоактивации  $t$ , соответственно;  $E_m$  – удельная массовая энергия атомизации.

Отсюда количество разорванных связей будет равно:

$$N_{cr,sl}(t) = \frac{\sigma(t)S(t)}{E_m} N_{0,sl} \quad (2.3.12)$$

Очевидно, что рационально используя относительные величины, можно получить выражение для расчета концентрации разорванных связей в слое:

$$n_{cr,sl}(t) = \frac{N_{cr,sl}}{N_{0,sl}} = \frac{\sigma(t)S(t)}{E_m} \quad (2.3.13)$$

При распределении разорванных связей по всему объёму частицы концентрация разорванных связей будет зависеть от толщины слоя:

$$n_{cr,sl}(t, h_{sl}) = \frac{\sigma(t)S(t)}{E_m} \left( 1 - \left( 1 - \frac{2h_{sl}}{D_0} \right)^3 \right) \quad (2.3.14)$$

Сопоставляя результаты вещественного анализа механоактивации – соотношение серпентин / сапонит – можно провести оценку соотношения  $2h_{sl}/D_0$ :



$$\frac{2h_{sl}}{D_0} = 1 - \left(1 - \frac{q_{serp}}{q_{sap}}\right)^{1/3} \quad (2.3.15)$$

где  $q_{sap}$  и  $q_{serp}$  – количества сапонита и серпентина, соответственно.

Количественное соотношение минералов, образующееся в процессе механического помола сапонита (табл. 2.3.3) оценено путём использования результатов дифференциального термического анализа порошков, полученных с различной продолжительностью помола [130]. С этой целью проведено нормирование по массе на термограммах сапонита (надо учитывать тот факт, что сырьём для выполнения экспериментов является сапонитсодержащий материал с содержанием именно сапонита по массе 80%) и порошка серпентина (содержание минерала 98,8%) соответствующих термоэффектов (следует отметить, что в сырьевом материале сапонита содержание серпентина находится на уровне 2...3 %, а данные таблицы 3 представлены без учёта этого количества).

**Таблица 2.3.3** - Количество и массовое отношение минералов с учётом синтеза новообразований и соотношения  $2h_{sl}/D_0$

| Продолжительность<br>механообработки, мин | $q_{serp}$ , г | $q_{sap}$ , г | $\frac{q_{serp}}{q_{sap}}$ | $\frac{2h_{sl}}{D_0}$ |
|-------------------------------------------|----------------|---------------|----------------------------|-----------------------|
| 0                                         | 0              | 0,500         | 0                          | 0                     |
| 10                                        | 0,020          | 0,470         | 0,04                       | 0,014                 |
| 30                                        | 0,082          | 0,375         | 0,22                       | 0,079                 |
| 60                                        | 0,115          | 0,321         | 0,36                       | 0,138                 |

На рисунке 2.3.1 приведена зависимость соотношения  $2h_{sl}/D_0$  от продолжительности механоактивации (t), которая демонстрирует наличие нескольких участков на кинетике формирования серпентина:

- участок 1 – накопление повреждений и начало образования серпентина (до 10 мин. обработки);
- участок 2 – активное образование серпентина (от 10 до 30 мин.);
- участок 3 – снижение интенсивности образования серпентина (более 30 мин.).

На такой характер изменения интенсивности образования серпентина указывает изменение скорости изменения соотношения  $2h_{sl}/D_0$  на каждом участке:

- участок 1 – скорость изменения  $2h_{sl}/D_0$  составляет  $\vartheta_{2h/D} = 0,00135 \text{ мин}^{-1}$ ;
- участок 2 –  $\vartheta_{2h/D} = 0,0033 \text{ мин}^{-1}$ ;
- участок 3 –  $\vartheta_{2h/D} = 0,0020 \text{ мин}^{-1}$ .

Для прогноза максимального значения соотношения  $2h_{sl}/D_0$  предположим, что скорость  $\vartheta_{2h/D}$  на следующих за участком 3 участках уменьшается в два раза (соотношение скорости на участке 2 к скорости на участке 3 равно 1,69). Введём дополнительный фактор, усиливающий тормозящий эффект образования серпентина при механоактивации:

$$\vartheta_{2h/D}^{i>3} = 2 + \Delta(i - 3) \quad (2.3.16)$$

где  $i$  – номер участка ( $i = 4, 5, \dots$ );  $\Delta$  – величина тормозящего эффекта.

Расчёты, проведённые при  $\Delta = 5\%$ , показывают, что максимальное значение  $(2h_{sl}/D_0)_{max} = 0,194$ , а при  $\Delta = 10\%$  –  $(2h_{sl}/D_0)_{max} = 0,192$ . Отсюда можно заключить, что при различных вариантах изменения  $\Delta$  максимальная величина  $2h_{sl}/D_0$  не будет превышать 0,20. С учётом этой оценки соотношения  $2h_{sl}/D_0$  и при  $D_0 = 100 \text{ мкм}$  [136], максимальная толщина приповерхностного (активированного) слоя,  $h_{sl} = 20 \text{ мкм}$ .

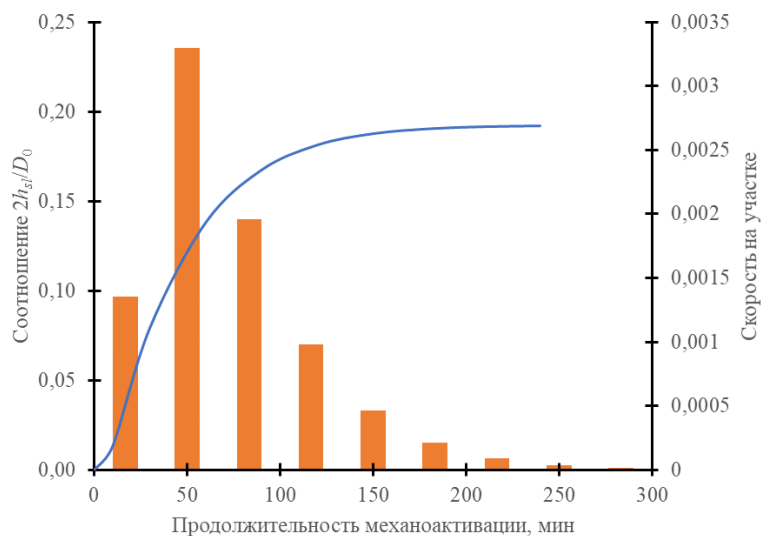


**Рисунок 2.3.1** – Зависимости  $2h_{sl}/D_0 = f(t)$  и  $\vartheta_{2h/D} = f(t)$

Из представленных данных можно заключить, что процесс механоактивации приводит к формированию на поверхности частиц сапонита слоя серпентина, который закономерно вносит изменения в наблюдаемые поверхностные свойства частиц. Вероятно, что механическое воздействие, различия в механических свойствах сапонита и серпентина, а также структурные изменения приводят к изменению профиля поверхности частицы, который в работе [136] оценён величиной фрактальной размерности.

Таким образом, можно сформулировать следующие положения:

1. На основе классических представлений кристаллохимии показан возможный алгоритм расчёта основных физико-химических показателей кристаллической структуры минералов сапонита и серпентина: плотности заполнения элементарных ячеек, прочности химических связей, показателя структурной плотности кристаллической решётки.

2. Кристаллохимический показатель структурной плотности минералов, рассчитанный на основе данных о размерных величинах химической связи элементов в узлах кристаллической решётки и координационных чисел этих элементов может служить индикатором направленности процесса модификации минерального сырья.

3. Рассчитанные характеристики кристаллической решётки минералов сапонита и серпентина подтверждают предложенную ранее схему механизма модификации сапонита в серпентин при механическом диспергировании.

4. Проведена оценка толщины слоя активированного вещества, в котором происходит переход сапонит  $\rightarrow$  серпентин. Этот слой вносит вклад как в изменение поверхностных свойств, так и в изменение профиля поверхности частиц, оцениваемого соответствующей величиной фрактальной размерности.

В опубликованной нами работе [154] показан вышеприведенный алгоритм расчёта основных физико-химических показателей кристаллической структуры минералов сапонита и серпентина: плотности заполнения элементарных ячеек, прочности химических связей, показателя структурной

плотности кристаллической решётки ( $\gamma$ ). Определение количества разорванных связей  $k_a(t)$  в процессе трансформации сапонита в серпентин и сопоставление с соотношением  $2h_{sl}/D_0$  ( $D_0$  – диаметр частицы) позволило реализовать кинетическое описание данного процесса и определить максимальную толщину приповерхностного (активированного) слоя ( $h_{sl}$ ), равную 20 мкм.

#### **2.4 Оценка качества механоактивации строительных песков с использованием различных параметров**

Для масштабного внедрения предлагаемой в настоящей работе количественной оценки процесса механоактивации в практику строительного материаловедения представлялось интересным дать характеристику изменения поверхностных свойств высокодисперсных порошков строительных песков, полученных путем механического помола сырьевого материала нескольких месторождений. Основные результаты данной работы представлены в [155]. Для выполнения экспериментов были использованы пески месторождений (Архангельская область): «Краснофлотский-Запад» и «Кеница» [1].

Математические выражения для расчета параметров механоактивации научно обоснованны и подробно представлены в п. 2.2 настоящей работы. Следует отметить, что основные экспериментальные данные, используемые нами для расчета параметров активации, были получены в предварительных исследованиях, изложенных в работах [156, 157].

Истинные плотности ( $\rho_{ист}$ ) исследуемых песков имеют близкие значения и изменяются в диапазоне 2640 и 2710 кг/м<sup>3</sup>. В процессе измельчения продолжительностью ( $\tau$ ) 5, 10, 20 и 30 мин были получены фракции высокодисперсных горных пород, которые охарактеризованы по величине удельной поверхности и среднему размеру частиц. Кроме того, исходя из минерального состава (таблица 2.4.1) для песков исследуемых месторождений

были рассчитаны энергия атомизации ( $E_a$ , Дж/моль) и ее массовая удельная величина ( $E_m$ , Дж/кг). Процедура вычисления  $E_a$  для полиминеральных песков состояла в суммировании стандартных энтальпий образования оксидов и теплот образования составляющих атомов. Переход от  $E_a$  к  $E_m$  осуществлялся по следующей формуле:

$$E_m = \frac{E_a}{M} \quad (2.4.1)$$

где  $M$  – суммарная молекулярная масса соответствующих оксидов с учетом их долевого присутствия, кг/кмоль. Итоговые значения макро- и микропараметров опытных образцов представлены в таблице 2.4.2.

На рисунке 2.4.1, для примера, приведена экспериментально найденная рабочая зависимость метода ОВРК для опытной пробы порошка, полученной при продолжительности помола 5 мин. Следует отметить, что для всех серий эксперимента такая функциональная взаимосвязь имела коэффициент достоверности аппроксимации не ниже 0,9.

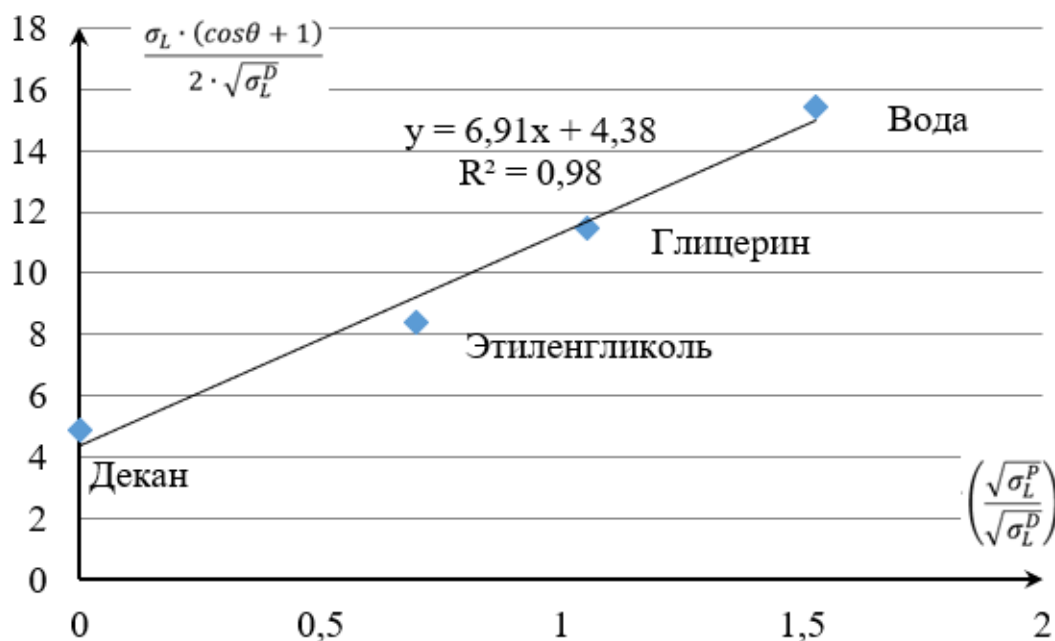


**Рисунок 2.4.1** - График экспериментально найденной рабочей зависимости метода ОВРК для опытной пробы порошка песка «Краснофлотский-Запад»

Повторим, что это обстоятельство не будет оказывать существенного влияния на результат расчётов, так как в финальных формулах учитывается поверхность частиц, которая нивелирует отклонение частиц от сферической формы [136]. Поэтому, в качестве размерной характеристики порошков использовали (на основании законов сферической симметрии) их радиус ( $R$ ). Кроме того, в качестве начальных параметров полиминеральных систем ( $S_\infty$ ) был взят (с учетом положений [119]) параметр удельной поверхности  $S_\infty \approx 60 \text{ м}^2/\text{кг}$ . С целью определения начального значения поверхностного натяжения ( $\sigma_0$ ) построили функциональные зависимости  $\sigma=f(\tau)$  для полученных фракций песков. Экстраполируя данные взаимосвязи на  $\tau \rightarrow 0$ , получили значения  $\sigma_0$ . Так, для полиминерального песка месторождения «Краснофлотский-Запад»  $\sigma_0 = 66,80 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ , для песка месторождения «Кеница»  $\sigma_0 = 66,92 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

**Таблица 2.4.1-** Элементный состав полиминеральных песков в пересчете на оксиды

| Определяемый компонент         | Образец песка месторождения |          |
|--------------------------------|-----------------------------|----------|
|                                | «Краснофлотский-Запад»      | «Кеницы» |
| SiO <sub>2</sub>               | 91,35                       | 90,56    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,06                        | 5,77     |
| MgO                            | 0,74                        | 0,48     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,65                        | 0,80     |
| CaO                            | 0,26                        | 0,25     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,04                        | 0,03     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,36                        | 0,28     |
| SO <sub>3</sub>                | 0,02                        | 0,04     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,04                        | 0,05     |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —*                          | 0,01     |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,37                        | 1,61     |
| MnO                            | 0,02                        | 0,02     |
| SrO                            | —                           | 0,07     |
| ZrO <sub>2</sub>               | —                           | 0,01     |
| * элемент не обнаружен         |                             |          |

**Таблица 2.4.2** - Энергетические параметры высокодисперсных фракций полиминеральных песков

| Расчетный или определяемый параметр                                            | Песок месторождения |          |          |          |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------|----------|----------|
| «Краснофлотский-Запад»                                                         |                     |          |          |          |
| Истинная плотность ( $\rho_m$ ), кг/м <sup>3</sup>                             | 2710                |          |          |          |
| Удельная массовая энергия атомизации, $E_m \cdot 10^3$ , кДж/кг                | 30,44               |          |          |          |
| Продолжительность помола, мин                                                  | 5                   | 10       | 20       | 30       |
| Удельная поверхность по БЭТ, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг                     | 8241±17             | 10140±23 | 15302±15 | 22231±20 |
| Средний размер (радиус) частиц, $R \cdot 10^{-9}$ , м                          | 754±6               | 643±9    | 446±3    | 388±7    |
| Поверхностное натяжение, $(\sigma \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ , Дж/м <sup>2</sup> | 66,97               | 67,02    | 67,25    | 67,58    |
| «Кеница»                                                                       |                     |          |          |          |
| Истинная плотность ( $\rho_m$ ), кг/м <sup>3</sup>                             | 2640                |          |          |          |
| Удельная массовая энергия атомизации, $E_m \cdot 10^3$ , кДж/кг                | 30,41               |          |          |          |
| Продолжительность помола, мин                                                  | 5                   | 10       | 20       | 30       |
| Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг                            | 7819±13             | 9920±19  | 18670±12 | 28603±18 |
| Средний размер (радиус) частиц, $R \cdot 10^{-9}$ , м                          | 672±4               | 559±5    | 406±3    | 329±4    |
| Поверхностное натяжение, $(\sigma \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ , Дж/м <sup>2</sup> | 67,06               | 67,23    | 67,53    | 67,81    |

На рисунке 2.4.2 (а и б) приведены электронные фотографии исследуемых песков, которые позволяют охарактеризовать форму частиц получаемых порошков как слабо окатанную.

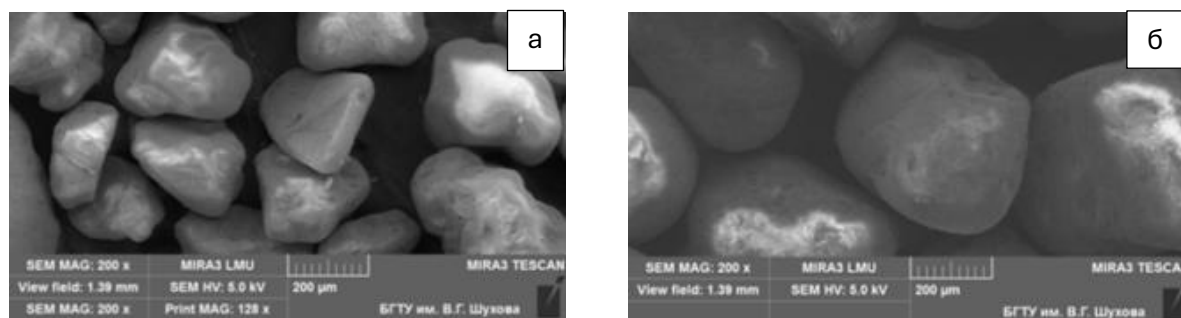


**Рисунок 2.4.2** – Морфология частиц кремнеземного сырья: а – песка месторождения «Краснофлотский-Запад»; б – песка месторождения «Кеница»

В таблице 2.4.3 представлены рассчитанные активационные параметры полученных с различной продолжительностью помола минеральных порошков полиминеральных песков.

**Таблица 2.4.3** - Активационные параметры высокодисперсных фракций полиминеральных песков

| Расчетный или определяемый параметр                        | Песок месторождения |      |      |      |
|------------------------------------------------------------|---------------------|------|------|------|
| «Краснофлотский-Запад»                                     |                     |      |      |      |
| Продолжительность помола, мин                              | 5                   | 10   | 20   | 30   |
| Поверхностная энергия ( $E_s$ ), кДж/кг                    | 0,55                | 0,68 | 1,03 | 1,50 |
| $k_s=\sigma_1/\sigma_0$                                    | 1,00                | 1,00 | 1,01 | 1,01 |
| Доля разорванных связей, $k_a\cdot10^{-6}$                 | 3,23                | 3,79 | 5,48 | 6,33 |
| Фрактальная размерность, $D_s$                             | 2,31                | 2,32 | 2,34 | 2,35 |
| Степени изменения свойств, $\frac{k_a}{k_s} \cdot 10^{-6}$ | 3,23                | 3,79 | 5,43 | 6,39 |
| «Кеница»                                                   |                     |      |      |      |
| Продолжительность помола, мин                              | 5                   | 10   | 20   | 30   |
| Поверхностная энергия ( $E_s$ ), кДж/кг                    | 0,52                | 0,67 | 1,26 | 1,94 |
| $k_s=\sigma_1/\sigma_0$                                    | 1,00                | 1,00 | 1,01 | 1,01 |
| Доля разорванных связей, $k_a\cdot10^{-6}$                 | 3,73                | 4,49 | 6,22 | 7,70 |
| Фрактальная размерность, $D_s$                             | 2,31                | 2,32 | 2,34 | 2,36 |
| Степени изменения свойств, $\frac{k_a}{k_s} \cdot 10^{-6}$ | 3,73                | 4,49 | 6,16 | 7,62 |

Приведенные результаты показывают, что для исследуемых образцов определяющими факторами механической активации являются продолжительность помола и природа сырьевого материала. Так, диспергирование на планетарной шаровой мельнице продолжительностью 30 мин активирует исходный полиминеральный песок, однако результат этой активации для исследуемых месторождений различен. Степень изменения поверхностных свойств, оцениваемая по отношению коэффициентов  $k_a$  и  $k_s$  для песка месторождений «Краснофлотский-Запад» и «Кеница» возрастает к 30 мин помола в 2 раза, причем скорости этих процессов (если описать эти зависимости уравнением прямой линии) практически равны (для полиминеральных песков «Краснофлотский-Запад» –  $0,13 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$  и «Кеница» –  $0,16 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$ ) (рисунок 2.4.3).

Геометрические характеристики активной поверхности (фрактальная размерность,  $D_s$ ) для исследуемых песков возрастают при механической обработке, а после 30 минут характеризуются следующими близкими значениями: 2,35 (для песка «Краснофлотский-Запад») и 2,36 (для песка «Кеница») (напомним: минимальное значение фрактальной размерности для поверхности может иметь



значение, равное 2; максимальное для геометрической фигуры со сложной поверхностью – 3).

Таким образом, увеличение параметра  $D_s$  на 18% (по отношению к идеальной плоскости) свидетельствует о начале структурной перестройки поверхности порошковых систем. Кроме того, важным результатом проведенных исследований является зафиксированный факт в различии характера зависимостей  $k_a/k_s=f(\tau)$  и  $D_s=f(\tau)$  для песков разных месторождений (рисунки 2.4.4 и 2.4.5).

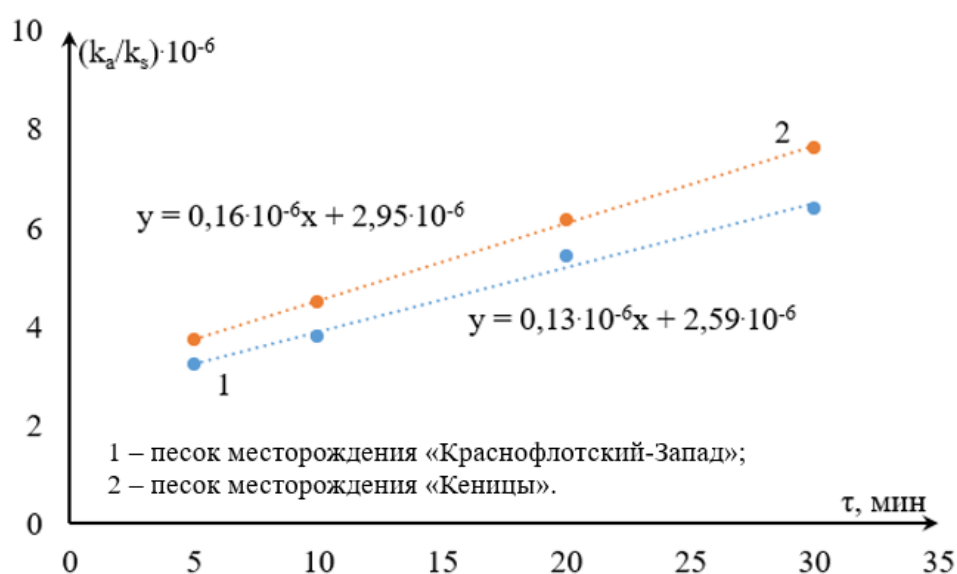


**Рисунок 2.4.3** – Зависимость вида  $k_a/k_s=f(\tau)$  для различных месторождений песков

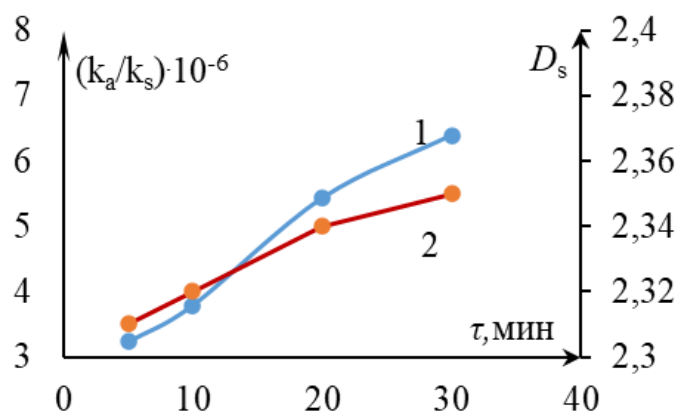


**Рисунок 2.4.4** – Зависимости  $k_a/k_s=f(\tau)$  (1) и  $D_s=f(\tau)$  (2) для песка месторождения «Краснофлотский-Запад»

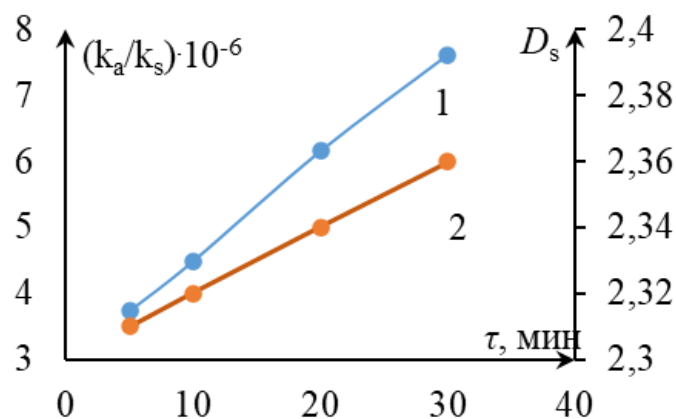


**Рисунок 2.4.5** – Зависимости  $k_a/k_s=f(\tau)$  (1) и  $D_s=f(\tau)$  (2) для песка месторождения «Кеница»

Так, если для минеральной системы на основе песков месторождения «Кеница» данные зависимости представляют собой прямые (рисунок 2.4.5), что может свидетельствовать о процессах активации только поверхности частиц, то для песков месторождения «Краснофлотский-Запад» наблюдается различие в характере и, главное, в скорости изменения соотношения  $k_a/k_s$  и  $D_s$  от продолжительности помола (рисунок 2.4.4). Динамика зависимости  $D_s = f(\tau)$  с ростом продолжительности измельчения снижается заметно быстрее, чем скорость зависимости  $k_a/k_s = f(\tau)$ . Это указывает на накопление разорванных связей не только на поверхности материала, но и в его объёме [136], что может быть связано с объемно-поверхностной перестройкой структуры материала при его механическом помоле.

Таким образом, можно отметить, что несмотря на значительное увеличение удельной поверхности и уменьшение размерных характеристик частиц у порошков рассматриваемых песков при увеличении продолжительности механического помола на используемом размольном оборудовании, степень изменения поверхностных свойств составляет 6 – 7 %, объемных – до 18%. Возрастание данных объемно-поверхностных показателей свидетельствует о наличии активационных процессов при механическом дроблении материала.

Из рассмотренных минеральных систем, несмотря на весьма близкие значения рассчитанных параметров, более восприимчивым к механоактивации является полиминеральный песок месторождения «Кеница». Этот материал характеризуется более интенсивным накоплением разорванных связей в поверхностном слое и более высокой степенью изменения свойств.

## 2.5 Термодинамическая совместимость компонентов

В общем смысле, под термином «Термодинамическая совместимость» мы понимаем способность компонентов системы при определенных условиях находиться в состоянии термодинамического равновесия и образовывать однородные смеси, свойства которых стабильны (совсем или практически не зависят от внешних факторов) и одинаковы во всем объеме.

Вопросы термодинамической совместимости компонентов изучаются достаточно давно, так, уже с 70-х годов XX века появляются работы по изучению термодинамической совместимости компонентов древесины. Установлено, что строгим критерием сочетания компонентов в области термодинамической совместимости, например, для полимеров является термодинамический параметр  $\Delta G_{см}$  – изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) смешения [158 - 165].

Например, в работе [166] показано, что для бинарных систем полимеров изменение свободной энергии смешения ( $\Delta G_{см}$ ) в зависимости от состава имеет вид зависимости, приведенной на рисунке 2.5.1. Исходя из представленной зависимости, можно судить о наличии двух областей, соответствующих определенным составам компонентов, при которых эти компоненты термодинамически совместимы ( $N = 0,0 \dots 0,3$  и  $N = 0,7 \dots 1,0$ ; где  $N$  – мольная доля компонента).

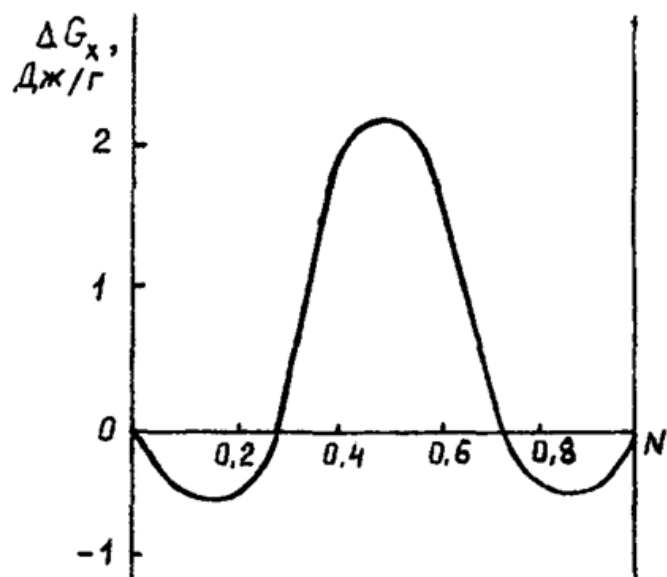


**Рисунок 2.5.1** – Изменение свободной энергии смешения бинарной полимерной смеси

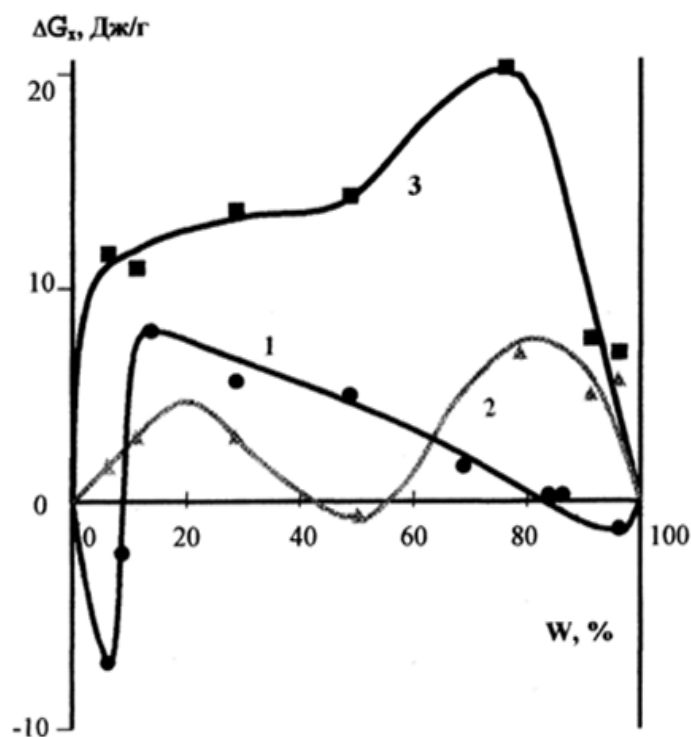


**Рисунок 2.5.2** - Зависимость изменения свободной энергии Гиббса смешения от состава системы (лигнин – гемицеллюлозы (1), гемицеллюлозы – целлюлоза (2), лигнин – целлюлоза (3))

Термодинамический подход к оценке совместимости компонентов древесины использован авторами работ научной школы профессора К.Г.

Боголицына [167-170]: рассчитаны значения изменения энергии Гиббса  $\Delta G_{см}$  для следующих пар: лигнин – гемицеллюлозы, лигнин – целлюлоза и целлюлоза – гемицеллюлозы.

Из рис. 2.5.2 видно, что лигнин и гемицеллюлозы имеют две области, соответствующие составам, при которых они термодинамически совместимы – в композиции при массовой доле лигнина 0-11,2 и 84,3-100%. В системе гемицеллюлоза-целлюлоза это наблюдается при соотношении компонентов 1:1. Целлюлоза и лигнин являются термодинамически несовместимыми полимерами, и любая их смесь будет расслаиваться на составляющие компоненты.

Говоря о применении данного подхода для создания строительных материалов, можно отметить, что большинство композиций, используемых в процессе производства строительных материалов, представляют собой термодинамически неравновесные системы, для которых характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов элементов в матрице и армирующих элементах. Эти градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия, в частности взаимной диффузии и химических реакций, метасоматических явлений [171]. А для количественного анализа любых процессов физико-химического взаимодействия между разнородными веществами удобно использовать термодинамический подход, в основу которого положено рассматриваемое нами понятие «термодинамическая совместимость компонентов системы».

Порошковые компоненты композитов в высокодисперсном состоянии обладают значительной удельной площадью поверхности. Известно, что при их получении дроблением сырьевого материала и увеличении площади поверхности потенциальная энергия всей системы возрастает. В общем случае потенциальная энергия системы зависит от многих параметров. Если состав системы постоянен, то при изобарно-изотермических условиях изменение

внутреннего энергетического потенциала системы будет определяться величиной поверхностного натяжения системы и изменением удельной площади поверхности.

Таким образом, для определения величины изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ( $\Delta G$ ) – как функции состояния системы, необходимо рассмотреть такие состояния системы, при которых происходит изменение поверхностного натяжения и удельной площади поверхности. Этот подход дает возможность определить оптимальный состав композита с определенным процентным содержанием сырьевых компонентов горных пород, имеющих тенденцию к трансформационным превращениям (самопроизвольным и вынужденным). А расчет величины относительного изменения поверхностной энергии системы  $\frac{\Delta E_S}{E_{S0}}$  даст возможность определить полноту использования внутренней энергии композита и сопоставить с затратами энергоресурсов на дробление исходных сырьевых материалов.

Нами проведена оценка адекватности представленных далее математических моделей для высокодисперсных бинарных систем «полиминеральный песок-сапонитсодержащий материал» [114] и «полиминеральный песок-базальт» [10, 11, 172] с целью оптимизации состава смесей.

## **2.6 Термодинамические модели прогнозной оценки трансформационных превращений высокодисперсного сырья**

Особенность любого композиционного материала заключается в наличии границы раздела фаз, поэтому, например, физико-механические свойства такой системы будут определяться, в первую очередь, прочностью контактов в поверхностных слоях составляющих компонентов. Вместе с тем, в [39] показано, что процессы структурообразования в минеральных

композитах, где составными частями являются горные породы, и свойства контактной зоны (поверхностные слои) определяются величиной поверхностной энергии, присущей различным в кристаллохимическом отношении взаимодействующим минералам.

Исходя из классических положений коллоидной химии одним из основных факторов, определяющих величину поверхностной энергии, является удельная площадь поверхности контактирующих порошков, которая, в свою очередь, при прочих стабильных факторах (дефекты кристаллической решетки, наличие макро- и микропор и пр.) зависит от размерных характеристик частиц. Таким образом, на трансформационные превращения высокодисперсного сырья в процессе производства строительных композитов значительное влияние оказывают размерные эффекты сырьевых компонентов [117, 173].

Принято [104] [174] в химии дисперсных систем размер частиц характеризовать через дисперсию образца, при этом понимая, что чем выше дисперсность, тем больше атомов вещества находится в поверхностном слое. При этом, понятно, что (как показано в разделе 2.1) основными характеристиками таких порошковых систем, определяющих их способность к модификации, являются площадь поверхности или, с учетом массы вещества, удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и наличие активных центров, интегральной характеристикой которых является активность поверхности. Здесь считаем необходимым упомянуть монографию В.И. Ролдугина [85], в которой отражен несомненно важный и достаточный современный опыт по изучению физикохимии поверхности твердых тел, однако, с точки зрения формирования порошковых композитов, нет ответа на вопрос, при каких условиях (например, количественном сочетании разных по свойствам минеральных дисперсий) возможно проявление синергизма. Между тем, этот вопрос имеет важное значение для развития научных основ строительного материаловедения, так как основным сырьевым материалом порошковых

композиций строительного назначения являются горные породы. Процесс образования новой поверхности при измельчении твердого материала много сложнее, чем для, например, жидкостей. Если для жидких систем при формировании новой поверхности изменяются свойства только молекул поверхностного слоя, то для твердых тел процесс дробления (увеличения удельной поверхности) затрагивает молекулы, частицы и пр. всей объемной фазы (впервые этот теперь очевидный факт отметил Гиббс еще в [88]). При этом производимая работа разрушения кристаллической решетки твердого тела неминуемо связана с выделением энергии разрыва химических связей и формированием энергетического потенциала частиц поверхностных слоев.

Поэтому, если исходить из принципов самопроизвольности превращений, связанных с уменьшением энергетического потенциала поверхности при взаимодействии минеральных порошков и достижения в этом случае состояния определенной энергетической стабильности для характеристики совместимости минеральных компонентов можно воспользоваться классическими принципами термодинамики, связанными с объединенным уравнением первого и второго законов [175]. Так, при условно постоянных параметрах температуры системы ( $T=const$ ,  $dT=0$  и  $SdT=0$ ), неизменном давлении ( $p=const$ ,  $dp=0$  и  $Vdp=0$ ) и количестве вещества ( $n=const$ ,  $dn=0$  и  $\mu dn=0$ ) изменение изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) композиции при смешивании порошков разной природы будет определяться только произведением  $\sigma S_{уд}$ .

Учитывая, что полный дифференциал ( $dG$ ) равен сумме частных производных  $\sigma dS_{уд} + S_{уд} d\sigma$  можно получить конечное выражение для расчета  $\Delta G_s$  (изменение энергии Гиббса единицы площади поверхности) путем интегрирования зависимости в диапазоне изменения переменных: от  $\sigma^I$  до  $\sigma^{II}$  и  $S_{уд}^I$  до  $S_{уд}^{II}$  (где  $I$  – начальное,  $II$  – конечное состояние системы). Нами в работе [114] впервые было дано теоретическое обоснование такого подхода, который был применен для системы порошков из полиминерального песка и сапонитсодержащего материала. При этом, итоговое выражение,



используемое для расчетов в исследованиях, проводимых в рамках нашей научной школы для расчета  $\Delta G_s$  в качестве критерия термодинамической совместимости компонентов при определенном их содержании в минеральной смеси, имеет следующий вид [172, 371, 510]:

$$\Delta G_s = \Delta \sigma + \sigma^{II} \cdot \ln \frac{S_{уд}^{II}}{S_{уд}^I} \quad (2.6.1)$$

Если учесть термодинамический принцип самопроизвольности установления термодинамического равновесия, то область соотношения компонентов при смешении порошков, в которой наблюдаются отрицательные значения параметра  $\Delta G_s$ , определяет количественное содержание составных частей композиции, которая соответствует термодинамической совместимости компонентов. Если исходить из уравнения (2.6.1) для определения этой области необходимыми параметрами системы являются начальные и конечные величины поверхностного натяжения ( $\Delta \sigma = \sigma^I - \sigma^{II}$ ) и отношение удельных поверхностей порошковой системы. Следует учитывать, что величина удельной поверхности определяется в основном морфологией поверхности, то поверхностное натяжение характеризует природу материала, является функцией его происхождения [4, 14, 15]. Применение вышеописанного подхода к оценке сродства минеральных компонентов, составляющих различные композиции с точки зрения ее энергетической стабилизации (устойчивости к внешним возмущающим факторам), проверено нами на различных системах (результаты реализации данного подхода для бинарной порошковой системы «ССМ-полиминеральный песок» представлены ниже).

Однако, надо иметь в виду следующий момент. Любая математическая модель может быть применена, если показывает результаты, имеющие практическое подтверждение. В процессе развития научных направлений неизбежно происходит совершенствование подобных математических аппаратов. Так, в работе Е. В. Королева с соавторами [119] предложена математическая модель, учитывающая, в отличие от термодинамической

модели, непосредственное изменение поверхностной энергии не только с учетом изменения удельной поверхности композиции, но и прогнозируемое с учетом геометрического фактора границы раздела фаз.

В этом варианте основное математическое выражения для расчета критериального значения  $\frac{E_{SI}-E_{S0}}{E_{S0}} = \frac{\Delta E_S}{E_{S0}}$  (по физическому смыслу – относительное изменение поверхностной энергии) имеет следующий вид [119]:

$$\frac{\Delta E_S}{E_{S0}} = \left(1 - \left|\frac{\sigma_I - \sigma_0}{\sigma_0}\right|\right) \left(\frac{S_{ydl}}{S_{yd0}}\right) - 1 \quad (2.6.2)$$

или с учетом взаимосвязи удельной поверхности и геометрических размеров частиц:

$$\frac{\Delta E_S}{E_{S0}} = \left(1 + \left|\frac{\sigma_I - \sigma_0}{\sigma_0}\right|\right) \left(\frac{d_0}{d_1}\right) - 1 \quad (2.6.3)$$

Корректность предлагаемой математической модели (с ее незначительным уточнением) для оценки дисперсионного взаимодействия композитов на основе тонкодисперсных минеральных частиц впервые подтверждена нами в работе [176]. Поэтому, нам представлялось целесообразным провести сравнительную оценку результатов расчета по оптимизации состава порошковой системы «полиминеральный песок (месторождение Краснофлотский-Запад) – сапонитсодержащий материал» с использованием двух математических моделей. Данная смесь (как показали наши дальнейшие исследования) при оптимальном содержании компонентов может быть использована в качестве, например, наполнителя-модификатора при изготовлении мелкозернистого бетона или сапонитовой добавки для укрепления слабых грунтов.

Подготовка опытных проб из исходных сырьевых материалов и их последующее диспергирование для проведения исследований проводилось по методикам, изложенным в [14], [179]. Предварительно образцы высушивали и доводили до постоянной массы при температуре 105°C. Измельчение исходных материалов проводили: для полиминерального песка двухстадийным диспергированием, первая стадия - сухое диспергирование на планетарной

шаровой мельнице PM 100 (Retsch GmbH) (продолжительность помола 120 мин,  $420 \text{ мин}^{-1}$ ), вторая стадия – дробление водной суспензии на коллоидной мельнице (продолжительность помола 30 мин,  $16000 \text{ мин}^{-1}$ ); для сапонитсодержащего материала - сухим способом диспергирования на планетарной шаровой мельнице PM 100 (Retsch GmbH) (продолжительность помола 180 мин,  $420 \text{ мин}^{-1}$ ).

Такие режимы диспергирования обеспечивали стабильные результаты помола всех образцов. Гранулометрический состав полученных тонкодисперсных минеральных порошков (определенный на анализаторе размера Delsa Nano методом фотонно-корреляционной спектроскопии) представлен на рисунках 2.6.1. и 2.6.2. На рисунках 2.6.3 и 2.6.4 приведены электронные фотографии фрагментов полученных порошков, которые показывают, что фракционный состав данных материалов достаточно неоднородный, однако согласуется с данными фотонно-корреляционной спектроскопии. Размерные характеристики частиц изменяются в диапазонах: для МСП -  $361 \pm 96 \text{ нм}$  и для порошка полиминерального песка (после двухстадийного помола) -  $102 \pm 34 \text{ нм}$ .

Полученные порошки были охарактеризованы по величине удельной поверхности  $S_{уд}$  методом сорбции азота на анализаторе Autosorb-iQ-MP. Результаты определения показали, что МСП имеет  $S_{уд} = 18456 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а порошок песка, несмотря на более мелкий средний размер частиц, обладает  $S_{уд} = 8580 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

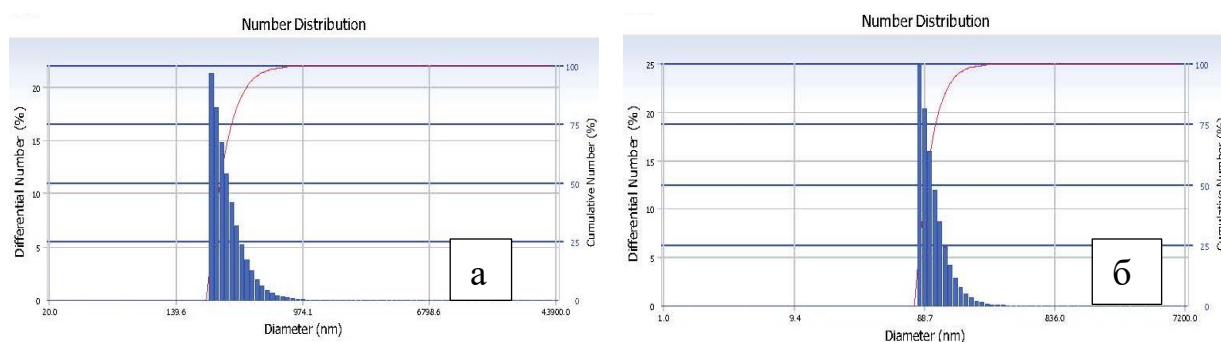


**Рисунок 2.6.1** – Фракционное распределение частиц порошка песка, определенное на анализаторе DelsaNano: *а* – средний диаметр 313 нм (первая стадия измельчения); *б* – средний диаметр 102 нм (вторая стадия измельчения)

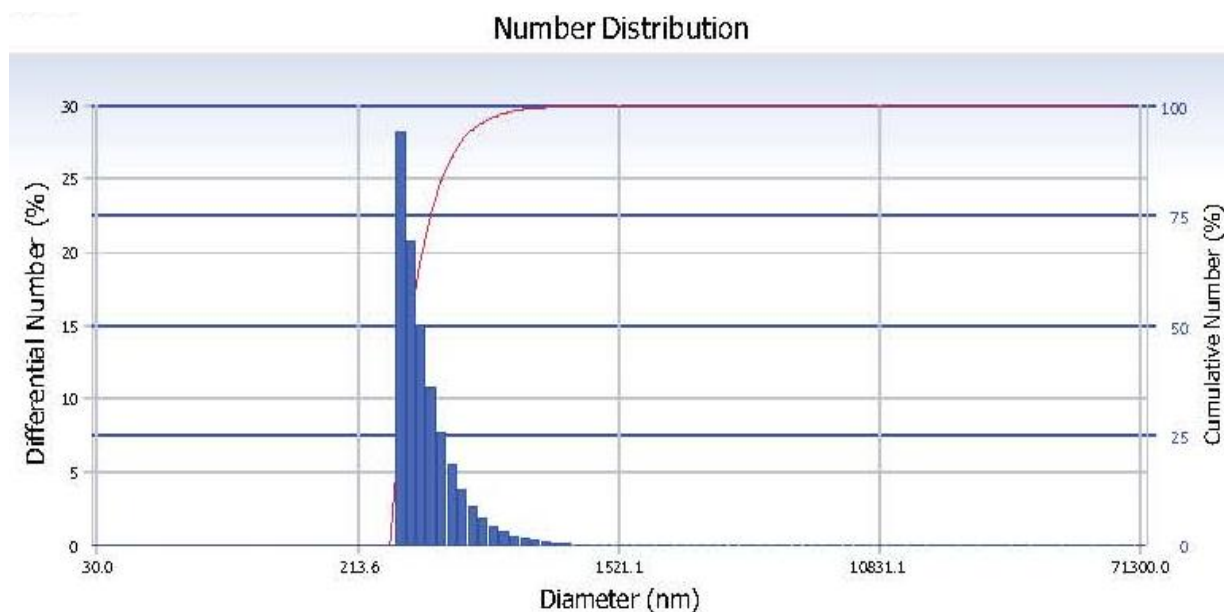


**Рисунок 2.6.2** - Фракционное распределение частиц МСП, определенное на анализаторе DelsaNano со средним диаметром частиц 361 нм

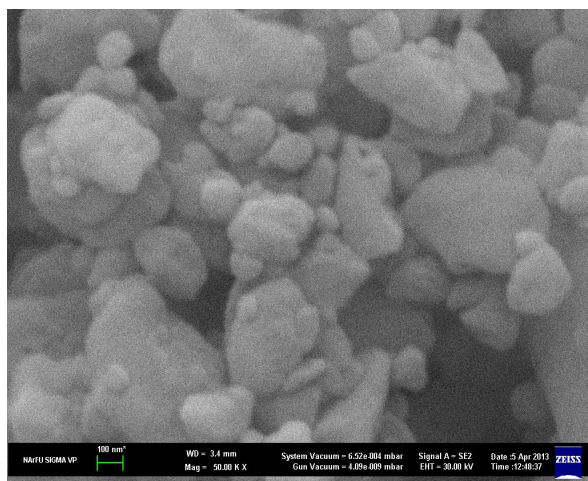


**Рисунок 2.6.3** - Электронная фотография образца песка со средним размером частиц  $102 \pm 34$  нм

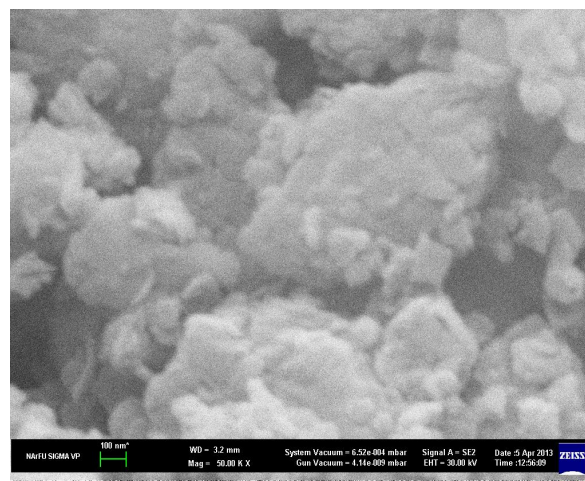


**Рисунок 2.6.4** - Электронная фотография образца МСП со средним размером частиц  $361 \pm 96$  нм

Из полученных минеральных порошков и их механических смесей путем их уплотнения на гидравлическом прессе в металлических формах готовили компакты. Количественное содержание (по массе) МСП в компактах изменялось в диапазоне от 0 до 12%. Далее методом Г.А. Зисмана [93] определяли поверхностное натяжение ( $\sigma$ , Дж/м<sup>2</sup>) анализируемых образцов. Все измерения сопровождались тремя параллельными опытами, среднее

значение показателей использовалось для расчета  $\Delta G_s$  и  $\Delta E_s/E_0$  по уравнениям 2.6.1 и 2.6.2. Полученные результаты представлены в таблице 2.6.1.

**Таблица 2.6.1** - Характеристика бинарной дисперсной системы «полиминеральный песок-МСП» [371, 510].

| № п/п | Массовая доля МСП, Р | $(\sigma_k \pm 0,1) \cdot 10^3$ , Н/м | $S_{y\phi}$ , м <sup>2</sup> /кг | $\Delta G_s \cdot 10^2$ , Дж/м <sup>2</sup> | $\frac{\Delta E_s}{E_{s0}}$ |
|-------|----------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| 1     | 0                    | 23,7                                  | 8580±43                          | 0                                           | 0,00                        |
| 2     | 0,02                 | 21,7                                  | 11739±59                         | 0,6                                         | 0,25                        |
| 3     | 0,03                 | 21,5                                  | 1624±8                           | -3,6                                        | -0,23                       |
| 4     | 0,04                 | 21,4                                  | 780±4                            | -5,4                                        | -0,92                       |
| 5     | 0,06                 | 21,3                                  | 7148±36                          | -0,7                                        | -0,25                       |
| 6     | 0,08                 | 17,5                                  | 20459±102                        | 1,0                                         | 0,76                        |
| 7     | 0,10                 | 22,3                                  | 16126±81                         | 1,2                                         | 0,76                        |
| 8     | 0,12                 | 22,2                                  | 18456±92                         | 1,5                                         | 1,02                        |

Полученные данные (табл. 2.6.1) позволили получить функциональные зависимости  $\Delta G_s = f(p)$  и  $\Delta E_s/E_0 = f(p)$ , представленные на рисунке 2.6.5

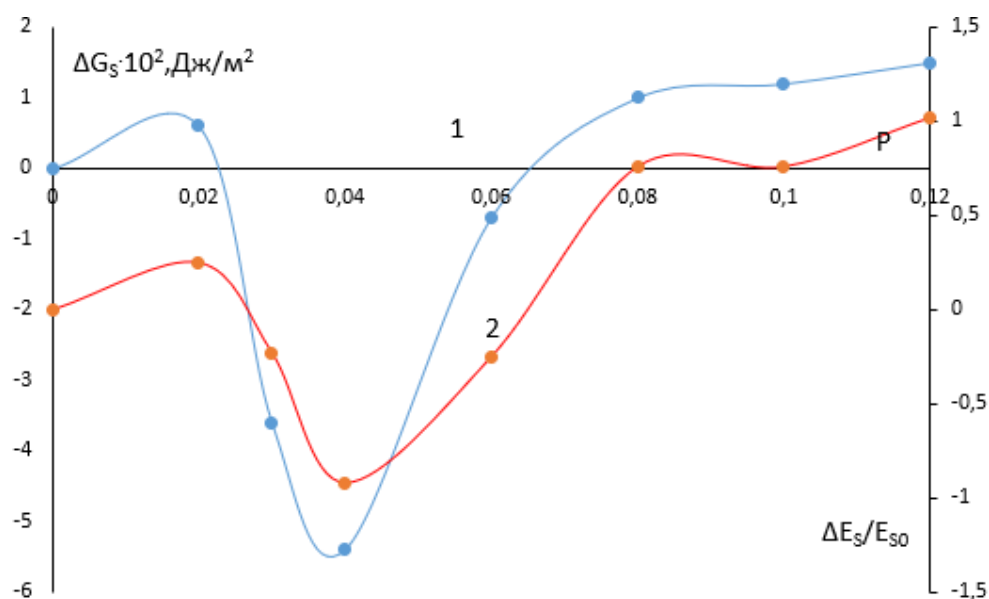


**Рисунок 2.6.5** - Энергетическая характеристика бинарной высокодисперсной системы «песок - МСП»: 1- Функциональная зависимость  $\Delta G_s = f(p)$  системы (модель I); 2- Функциональная зависимость  $\Delta E_s/E_{s0} = f(p)$  системы (модель II)

Представленные зависимости на рисунке 2.6.5 показали наличие области термодинамической совместимости компонентов при содержании МСП в интервале 3–6 масс.%. При практически схожих результатах наблюдается и

отличие. Так, энергетическая характеристика показывает, что при содержании МСП 7–9% анализируемый минеральный порошок обладает повышенным энергетическим потенциалом (состояние термодинамически неустойчивого равновесия) – это состояние равновесия, при котором изменения рецептурно-технологических параметров приводят к изменению реакционной способности системы. Таким образом, практическое использование данных моделей заключается в возможности проектировать состав минеральной смеси, управляя ее реакционной способностью.

Для подтверждения этого факта нами было проведено определение прочностных характеристик (удельное сцепление и угол внутреннего трения) проб песка с добавкой сапонитсодержащего материала 5 мас. % [180, 510, 514]. Полученные результаты показали [514] (рисунок 2.6.6), что при практически постоянном значении угла внутреннего трения удельное сцепление песчаного материала с высокодисперсной добавкой возрастает в 10 раз (4,5 кПа и 40,5 кПа для исходного и модифицированного образца песчаного материала соответственно).

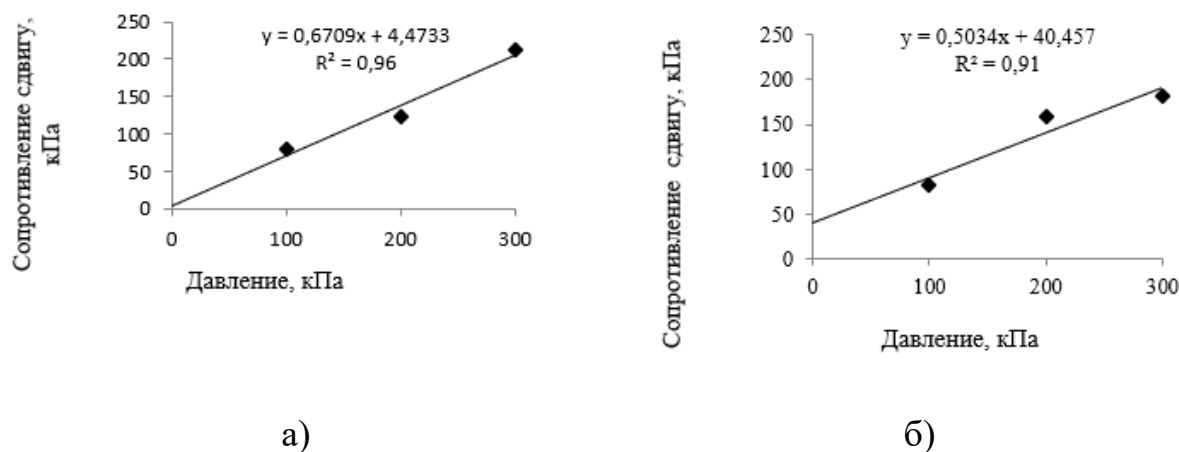


**Рисунок 2.6.6** - Предельное сопротивление сдвигу образцов песка с модулем крупности 1,5-2: а) без добавки; б) с добавкой 5% МСП

Кроме того, термодинамические расчеты для модели II показали рост активности системы (наличие максимума на кривой 2) при увеличении массовой концентрации МСП, что позволяет предположить перспективность

использования бинарной смеси «песок-МСП» в качестве добавки для создания строительных композитов в интервале концентраций МСП 4...8 мас. %. Верификация данной гипотезы будет рассмотрена нами в главе 4.

Для визуального подтверждения вышеописанных термодинамических взаимодействий в системе были подготовлены образцы с различным содержанием компонентов бинарной системы на стеклянных подложках. Представленная на рисунке 2.6.7 фотофиксация устойчивости данных образцов показала, что в смесях, для которых характерна термодинамическая совместимость и максимальная энергетическая активность компонентов, наблюдается однородный характер формирования поверхности, в то время как в смесях, находящихся за пределами области термодинамической совместимости и низкой активности компонентов (более 8 масс. % МСП), наблюдается видимое нарушение и растрескивание поверхности.

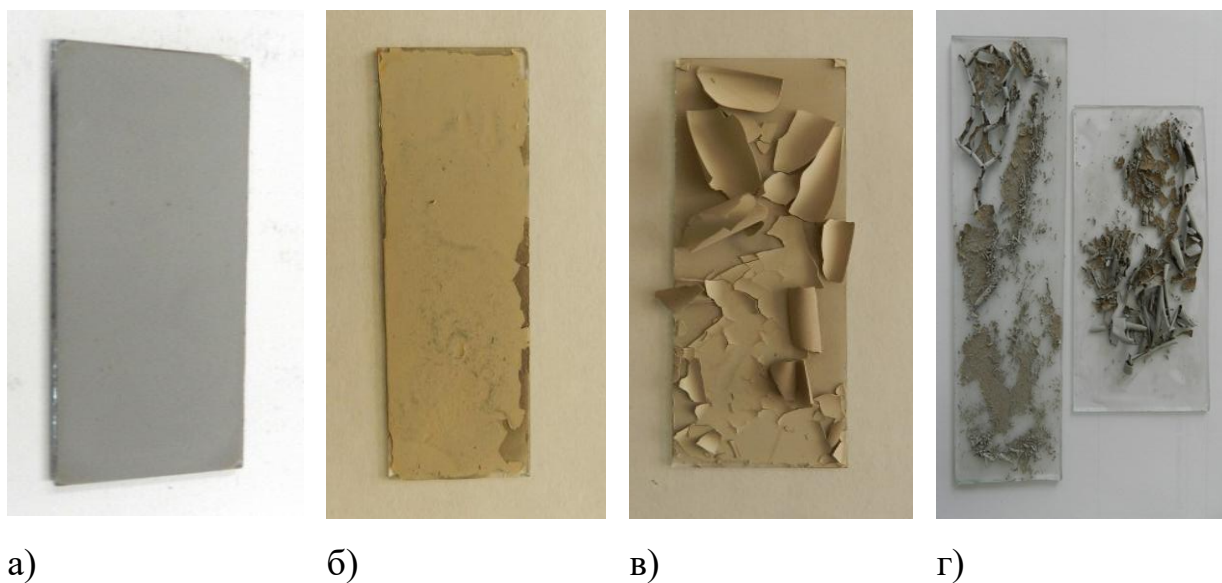


**Рисунок 2.6.7** - Образцы с различным содержанием компонентов бинарной системы «песок-МСП»: а) содержание добавки МСП 4 мас. % (состав П4С); б) содержание добавки МСП 6 мас. % (состав П6С); в) содержание добавки МСП 10 мас. % (состав П10С); г) содержание добавки МСП 12 мас. % (состав П12С)

Представленные модели нами были использованы для характеристики совместимости порошковых компонентов бинарной смеси

«базальт-полиминеральный песок». Для создания опытных образцов композита в качестве сырьевых материалов были выбраны горные породы Архангельской области: базальт – эффузивная магматическая порода (месторождение «Мяндуха», Плесецкий район Архангельской области) и кремнеземсодержащая порода осадочного происхождения – полимиктовый песок месторождения «Холмогорское» (Архангельская область), предварительно отмытый от глинистых включений. Механоактивацию базальта и песка проводили путем совместного механического сухого помола продолжительностью 20 и 80 мин при 420 об/мин крупными размольными телами диаметром 2 см на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100. Результатом измельчения является уменьшение размера частиц с  $\sim 1$  мкм (20 минут измельчения) до  $\sim 500$  нм (80 минут измельчения).

Параллельно с определением физико-химических (энергетических) характеристик созданные смеси (диапазон изменения весовых концентраций песка составлял от 0 до 60%) затворяли водой. Далее пастообразный материал укладывали в металлические формы  $70 \times 70 \times 70$  мм для формирования и набора прочности при естественных условиях. Механические испытания на сжатие полученных композитов проводили на 14-е сутки набора прочности на испытательной машине Shimadzu AGS-5kNX. Подробные результаты данных экспериментов отражены нами в работе [176]. Здесь только лишь отметим, что минимальное значение  $\Delta E_s / E_{so}$  четко совпадает с максимальной прочностью образцов, которая наблюдается при 50 %-ном содержании песка в смеси.

Полученные результаты показывают наличие высокой отрицательной корреляции между сравниваемыми параметрами, причем минимум значений  $\Delta E_s / E_{so}$  строго соответствует максимальной прочности смеси [202].



**Таблица 2.6.2** - Результаты испытаний физико-механических свойств образцов [515]

| Номер образца | Состав заполнителя цементного раствора |               | Прочность на изгиб $R_{изг}$ , МПа | Прочность на сжатие $R_{сж}$ , МПа |
|---------------|----------------------------------------|---------------|------------------------------------|------------------------------------|
|               | базальт, мас. %                        | песок, мас. % |                                    |                                    |
| 1             | 30                                     | 70            | 4,09                               | 14,71                              |
| 2             | 40                                     | 60            | 4,45                               | 15,89                              |
| <b>3</b>      | <b>50</b>                              | <b>50</b>     | <b>3,63</b>                        | <b>20,15</b>                       |
| 4             | 0                                      | 100           | 2,01                               | 4,25                               |

Продолжая исследования, были проведены испытания физико-механических свойств опытных образцов строительного раствора (таблица 2.6.2), согласно [181]. Полученные данные подтверждают повышение прочностных характеристик образцов при использовании в качестве заполнителя смеси базальта и песка.

## **2.7 Параметры состояния: поверхностная энергия, критическое поверхностное натяжение, аналоговая постоянная Гамакера**

Как уже обсуждалось ранее, одним из наиболее важных процессов получения строительных композитов с физико-химической точки зрения является процесс формирования новой поверхности твердого тела, сопровождающийся высвобождением связанной внутренней энергии системы и переходом ее в поверхностную энергию. Поэтому параметры состояния, оценивающие возможность системы проявлять активность в трансформационных превращениях или, наоборот, стабилизировать свойства, должны быть связаны с ее энергетическими характеристиками. Мерой накопления энергии в разуплотненном поверхностном слое (мерой работы, производимой молекулами при формировании поверхностного слоя) [89, 182] является параметр поверхностного натяжения.

Существуют различные способы определения поверхностного натяжения (поверхностных напряжений) твердых тел [85]: «нулевой ползучести», раскалывания кристалла, растворения порошка, «залечивающейся царапины», «нейтральной капли» [104, 93, 183-185]. Эти

методы имеют свои преимущества и недостатки. Однако наиболее эффективным, по нашему мнению, является метод «нейтральной капли», при реализации которого образец не разрушается, т.е. может быть подвергнут и другим испытаниям. Данный метод основан на измерении угла смачивания поверхности твердого тела при контакте с рабочим раствором (например, метод Зисмана и ОВРК). Данные способы основаны на измерении угла смачивания поверхности твердого тела при контакте с рабочим раствором в состоянии равновесия на границе раздела жидкость - поверхность твердого образца. Теоретическое обоснование и практическая реализация данных методов на порошковых системах подробно нами описана в [204].

### **2.7.1 Аналоговая постоянная Гамакера - параметр для оценки дисперсионного взаимодействия в порошковых системах**

Отличительной особенностью композиционных материалов является то, что свойства материалов не определяются свойствами его компонентов. В некоторых информационных источниках встречается термин неаддитивность (эмерджентность) [189-191]. Как правило, формирование системных эффектов в композите происходит на границе раздела фаз «матричный материал-дисперсная фаза», причем матричный материал фазы по параметрам структуры и свойствам отличается от матричного материала в объеме.

Авторы [192, 193] предложили название этого структурного элемента композита – «пленочная фаза». Наличие такой фазы оказывает влияние не только на структурно-чувствительные свойства композита на поверхности, но и на его объемные характеристики (механические, деформационные свойства, стойкость к воздействию эксплуатационных факторов) [194].

Показано [195], что изменение свойств жидкости (или матричного материала), находящейся в контакте с твердой поверхностью (дисперсной фазой), при прочих равных условиях зависит от константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия:

$$\rho = \rho_0 + \frac{\pi \rho_0^2 (A'_B \rho' - A_B \rho_0)}{6} \cdot \frac{1}{h^3} \quad (2.7.1.1)$$

где  $A'_B$ ,  $A_B$  – константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия молекул жидкости с твердой поверхностью и между молекулами жидкости;  $\rho_0, \rho'$  – плотности жидкости и твердой поверхности;  $h$  – расстояние от твердой поверхности.

Уравнение (2.7.1.1) характеризует процесс формирования пленочной фазы матричного материала при взаимодействии между молекулами жидкости (матричного материала) и поверхностью твердого тела (дисперсной фазы), кроме того, оно позволяет произвести расчет ее толщины. Это позволяет реализовать новый принцип конструирования композитов, который основан на формировании синергетического эффекта вследствие перекрытия слоев пленочной фазы матричного материала, образующихся на дисперсной фазе композита.

Основным элементом такого метода конструирования композитов является расчет величины константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Согласно теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (теория ДЛФО) существует прямо пропорциональная взаимосвязь этой константы с постоянной Гамакера:

$$A = \frac{\pi^2 N_A^2}{V_m} A_B, \quad (2.7.1.2)$$

где  $A$  – постоянная Гамакера;  $V_m$  – молярный объем;  $N_A$  – постоянная Авогадро.

Таким образом, исходя из уравнения (2.7.1.2),  $A$  можно рассматривать в качестве критерия для оценки правильности выбора дисперсных компонентов в композиции, при которых будет наблюдаться проявление системного синергетического эффекта. Фундаментальной основой такого подхода может служить [105] теория молекулярного взаимодействия между макротелами, предложенная Б. В. Дерягиным с соавторами. Согласно которой, для характеристики сил молекулярного (дисперсионного) взаимодействия в конденсированных системах применяется постоянная  $A$  (постоянная

Гамакера). Согласно [196, 197], постоянная Гамакера характеризует энергию взаимодействия частиц, разделенных прослойкой третьей фазы. Однако практически выполнить определение  $A$  достаточно сложная экспериментальная задача. Вместе с тем получение оценочного количественного критерия для характеристики интенсивности дисперсионного взаимодействия является важной прикладной задачей.

Практически такой подход может быть реализован экспериментальным определением постоянной Гамакера композиции сырьевой смеси, сочетание компонентов которой будет давать максимальное значение величины  $A$  (начальный этап подбора сырьевых материалов).

Значение постоянной Гамакера для некоторых систем (веществ) можно найти в справочной литературе [86, 94, 196], однако, с учетом развития теоретических положений физикохимии поверхностных явлений (уравнение 2.3.2.2), целесообразно применять метод расчета постоянной Гамакера, который основан на определении и сравнении равновесного краевого угла смачивания ( $\theta_0$ ) поверхности анализируемого материала с эталонными рабочими жидкостями (с известным значением поверхностного натяжения  $\sigma_{lic}$ ). Однако, в этом случае, использование данного подхода позволяет определить не абсолютное значение искомой величины, а возможное аналоговое значение постоянной.

Согласно уравнению Фрумкина – Дерягина, равновесный краевой угол связан с расклинивающим давлением,  $\Pi(h)$ , которое возникает в пленке жидкости, следующим уравнением:

$$\cos \theta_0 = 1 - \frac{1}{\sigma_{lic}} \int_{h_{min}}^{\infty} \Pi(h) dh, \quad (2.7.1.3)$$

где  $h_{min}$  – наименьшая толщина пленки, которая соответствует ван-дер-ваальсовому расстоянию (0,24 нм) [106].

В теории Б. В. Дерягина зависимость краевого угла смачивания от величины расклинивающего давления (2.7.1.3) определена для случая расположения пленки жидкости между пластинками твердого тела.

Согласно нашему подходу, рассматривается взаимодействие капли жидкости с поверхностью, образованной уплотненными тонкодисперсными частицами, однако, полученные экспериментальные результаты дают основание применять классический математический аппарат, созданный в теории молекулярного взаимодействия к нашей системе. Кроме того, необходимо отметить существование экспериментальных трудностей воспроизводимого определения равновесного краевого угла капли жидкости на поверхности твердого тела в переходной зоне между объемной жидкостью и плоской равновесной пленкой с толщиной  $h_{min}$  (переход профиля жидкости в плоскую равновесную пленку), однако, образование такой тонкой пленки смачивающей жидкости на поверхности твердого тела, находящейся в равновесии с объемной фазой, происходит не всегда. Отмеченный факт объясняется различием в изотермах расклинивающего давления, которые в свою очередь определяются природой поверхностных сил, действующих в рассматриваемой системе [198]. Однако известно, что краевой угол смачивания одной и той же поверхности пленкой и объемной фазой жидкости определяется только физико-химическими свойствами самой жидкости (при постоянных внешних факторах), поэтому в наших исследованиях для характеристики процесса смачивания (абстрагируясь на данном этапе от характеристик тонкой пленки) введем понятие аналога постоянной Гамакера ( $A_m$ ), определяемой по равновесному углу смачивания поверхности объемной фазой капли жидкости. Тогда, учитывая предложенное Гамакером уравнение для силы притяжения (дисперсионное взаимодействие) между телами, имеющими форму плоскости для единицы поверхности  $\left(-\frac{A}{6\pi h^3}\right)$  и функциональную связь расклинивающего давления с дисперсионным взаимодействием, уравнение 2.7.1.3 будет иметь следующий вид:

$$\cos \theta_0 = 1 + \frac{A_m}{6\pi\sigma_{lic}} \int_{h_{min}}^{\infty} \frac{dh}{h^3} \quad (2.7.1.4)$$

Тогда,

$$\cos \theta_0 = 1 + \frac{A_m}{6\pi\sigma_{lic}} \cdot \left( -\frac{1}{2 \left( \frac{1}{h_{\infty}^2} - \frac{1}{h_{min}^2} \right)} \right) \quad (2.7.1.5)$$

Учитывая, что  $\frac{1}{h_{\infty}^2} \ll \frac{1}{h_{min}^2}$  можно записать:

$$\cos \theta_0 = 1 + \frac{A_m}{12\pi\sigma_{lic}h_{min}^2} \quad (2.7.1.6)$$

или

$$\cos \theta_0 - 1 = \frac{A_m}{12\pi h_{min}^2 \sigma_{lic}} \quad (2.7.1.7)$$

Расчет  $A_m$  по выражению 2.7.1.7, основываясь на значениях поверхностного натяжения смачивающей жидкости не представляется возможным, так как в этом случае постоянная Гамакера принимает отрицательные или равные нулю значения (так как  $\cos \theta$  принимает значения от +1 до -1). Однако постоянную  $A_m$  анализируемого материала можно рассчитать как тангенс угла наклона прямой, умноженный на  $12\pi h_{min}^2$ , имея функциональную зависимость  $\cos \theta_0 - 1 = f(\sigma_{lic}^{-1})$ , полученную экспериментально на основе измерения значений равновесных углов смачивания поверхности дисперсного материала жидкостями с известными значениями поверхностного натяжения. Нами в работах по применению вышеописанного подхода [93] показано, что постоянная Гамакера или ее аналог могут принимать как положительные, так и отрицательные значения ( $A_m < 0$  возникает в случае взаимного отталкивания контактирующих тел). Кроме того, необходимо отменить важный факт о том, что при реализации предложенной концепции, основанной на изменении свойств одной из сред (в данном случае

изменении концентрации водно-спиртовой смеси) постоянная величина  $A$  для одной и той же системы получаться не может и для каждого состава жидкой смеси будет своя постоянная. Однако функциональная зависимость 2.7.1.9, установленная для жидкостей одной природы (вода-этанол) с невысоким интервалом варьирования концентрационных параметров, позволяет рассчитать некую константу данной тройной системы, названную нами как аналог постоянной Гамакера. В исследовании [93] нами показана возможность экспериментального определения величины аналога постоянной Гамакера ( $A_m$ ), характеризующей энергию дисперсионного взаимодействия поверхности твердого тела при его контакте с водно-этанольным (слабо полярным) раствором ( $A_{m01}$ ). Индексом «0» обозначена жидкая фаза, а контактирующая с поверхностью анализируемого твердого тела – «1». Для определения  $A_{m01}$  использована функциональная зависимость 2.7.1.8.

$$\cos \theta_0 = 1 + \frac{A_{m01}}{12\pi\sigma_{lic}h^2} \quad (2.7.1.8)$$

Величина  $A_{m01}$  функционально связана со свойствами раствора  $A_{00}$  и непосредственно твердой фазы  $A_{11}$  по уравнению [104] и [105]:

$$A_{m01} = A_{11} + A_{00} - 2\sqrt{A_{11}A_{00}} \quad (2.7.1.9)$$

Путем алгебраических преобразований из уравнения 2.7.1.9 можно получить выражение для расчета  $A_{11}$  по известным значениям  $A_{m01}$  и  $A_{00}$ .

Так (2.7.1.10):

$$\begin{aligned} A_{m01} &= A_{11} + A_{00} - 2\sqrt{A_{11}A_{00}} \\ A_{m01} &= (\sqrt{A_{11}})^2 - 2\sqrt{A_{11}A_{00}} + (\sqrt{A_{00}})^2 \\ A_{m01} &= (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{00}})^2 \\ \sqrt{A_{m01}} &= \sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{00}} \\ \sqrt{A_{11}} &= \sqrt{A_{m01}} + \sqrt{A_{00}} \\ A_{11} &= (\sqrt{A_{m01}} + \sqrt{A_{00}})^2 \end{aligned}$$

$$A_{11} = A_{m01} + 2\sqrt{A_{m01} A_{00}} + A_{00}$$

Чтобы осуществить экспериментальное определение угла смачивания поверхности опытных образцов необходим ряд слабо полярных растворов с поверхностным натяжением не выше 35 мН/м. Это условие соблюдается при использовании водно-этанольной системы с массовым содержанием спирта от 100 % до 60 % (таблица 2.7.1.1).

В работе [243] приводится алгоритм расчета  $A_{00}$  для одноатомных спиртов (для абсолютизированного этанола  $A_{00} = 3,91 \cdot 10^{-20}$  Дж)

$$A_{00} = \pi^2 N^2 C_{00} \quad (2.7.1.11)$$

где  $N$  – число атомов (молекул) вещества в единице объема (или концентрация раствора);  $C_{00}$  – постоянная Лондона для этанола.

$$C_{00} = \frac{3}{4} \alpha^2 I \text{ и } \alpha = \frac{3R_0}{4\pi N_a}$$

где  $\alpha, I$  – поляризация и потенциал ионизации органического вещества;  $N_a$  — постоянная Авогадро;  $R_0$  - молекулярная рефракция, рассчитываемая по формуле Лоренца–Лоренца с учетом молекулярной массы на основании измерений плотности ( $\rho$ ) и показателя преломления ( $n$ ) спирта [199].

**Таблица 2.7.1.1** - Физико-химические характеристики водных растворов этанола [202]

| № | Концентрация этанола, об. % | $\sigma_{lic}$ , мН/м | Показатель преломления, $n$ | Молекулярная рефракция, м <sup>3</sup> /кмоль | $A_{00}$ , 10 <sup>20</sup> Дж |
|---|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 96                          | 27,97                 | 1,3625                      | 12,77                                         | 3,90                           |
| 2 | 90                          | 28,23                 | 1,3642                      | 12,56                                         | 3,93                           |
| 3 | 80                          | 28,99                 | 1,3649                      | 12,20                                         | 3,95                           |
| 4 | 70                          | 30,05                 | 1,3646                      | 11,85                                         | 3,94                           |
| 5 | 60                          | 31,56                 | 1,3633                      | 11,50                                         | 3,92                           |
| 6 | 50                          | 32,31                 | 1,3612                      | 11,16                                         | 3,88                           |
| 7 | 40                          | 33,23                 | 1,3580                      | 10,82                                         | 3,81                           |

Так для абсолютного этанола (при 20 °С)  $n = 1,3614$  и  $\rho = 0,7893$  г/см<sup>3</sup> [200]. Величина потенциала ионизации этанола равна 11,7 эВ [201]. Проведённый нами расчет  $A_{00}$  для 100 % этанола с учетом объема капли,



наносимой дозатором на поверхность исследуемого образца  $0,00954 \text{ см}^3$ , позволил получить значение, равное  $3,88 \cdot 10^{-20}$  Дж.

Таким образом, полученное значение постоянной Гамакера для этанола позволяет нам сделать важное допущение: если принять  $A_{00} = 3,88 \cdot 10^{-20}$  Дж за абсолютную величину, то тогда относительная погрешность нашего расчета постоянной  $A_{00}$  составляет 0,8 %. Исходя из этого, значения постоянной Гамакера, изменяющиеся в диапазоне  $(3,88 \pm 0,03) \cdot 10^{-20}$  Дж, можно считать постоянной величиной.

В работе [202] по полученным нами экспериментальным данным [176] при исследовании композиций из тонкодисперсных порошков базальта и полиминерального песка приводятся результаты апробации вышеописанного алгоритма расчета  $A_{11}$  (порошок базальта), как постоянной дисперсионного взаимодействия тонкодисперсных частиц одинаковой природы и  $A_{12}$  для образцов, в которых часть дисперсной фазы (1 - базальт) замещена тонкодисперсными частицами (2 - полиминеральный песок).

Проведенные расчеты показали, что в диапазоне концентраций спирта от 96 до 60 об. % величина  $A_{00}$  остается практически постоянной ( $A_{00} = 3,92 \cdot 10^{-20}$  Дж) (табл. 2.7.1.1).

Для расчета постоянных  $A_{m011}$  и  $A_{m012}$  нами построены функциональные зависимости  $\cos \theta_0 - 1 = f(\sigma_{lic}^{-1})$ . Для всех серий экспериментов они имеют линейный характер с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации ( $r^2$ ). В таблице 2.7.1.2 представлены значения коэффициентов уравнения вида:  $\cos \theta_0 - 1 = a \frac{1}{\sigma_{lic}} + b$ .

**Таблица 2.7.1.2** - Показатели дисперсных систем [202]

| No | $C_S^*$ ,<br>масс. % | Средневзвешенный<br>среднеобъемный<br>размер частиц <sup>**</sup> , нм | Коэффициенты уравнения<br>$\cos\theta_0 - 1 = a(l/\sigma_{lic}) + b$ |       | $r^2$ | $A_{m011}, A_{m012},$<br>$10^{20}$ , Дж |
|----|----------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------|
|    |                      |                                                                        | $a \cdot 10^3$                                                       | $b$   |       |                                         |
| 1  | 0                    | $1062 \pm 216$                                                         | 2,3                                                                  | -0,15 | 0,99  | 0,50                                    |
| 2  | 5                    | $1059 \pm 183$                                                         | 3,4                                                                  | -0,19 | 0,93  | 0,74                                    |
| 3  | 10                   | $1088 \pm 127$                                                         | 3,3                                                                  | -0,18 | 0,94  | 0,72                                    |
| 4  | 20                   | $833 \pm 118$                                                          | 3,8                                                                  | -0,20 | 0,92  | 0,83                                    |
| 5  | 25                   | $964 \pm 165$                                                          | 4,3                                                                  | -0,21 | 0,99  | 0,93                                    |
| 6  | 30                   | $1053 \pm 142$                                                         | 4,4                                                                  | -0,21 | 0,98  | 0,96                                    |
| 7  | 35                   | $1019 \pm 141$                                                         | 4,5                                                                  | -0,22 | 0,98  | 0,98                                    |
| 8  | 40                   | $1122 \pm 128$                                                         | 4,2                                                                  | -0,21 | 0,99  | 0,91                                    |
| 9  | 45                   | $890 \pm 237$                                                          | 4,3                                                                  | -0,21 | 0,96  | 0,93                                    |
| 10 | 50                   | $867 \pm 238$                                                          | 3,8                                                                  | -0,20 | 0,99  | 0,83                                    |

\* - массовая концентрация песка в смеси;

\*\* - средневзвешенный среднеобъемный размер частиц, соответствующий диаметру частиц в такой моносферной системе, в которой объем частиц такой же, как и в данной полидисперсной системе.

Следует заметить, что для всех серий эксперимента линейная зависимость  $\cos\theta_0 - 1 = f(\sigma_{lic}^{-1})$  содержит свободный член уравнения « $b$ », который имеет практически постоянное значение, равное  $(-0,20 \pm 0,02)$  (для композиции «базальт – песок»), который, исходя из уравнения (2.7.2.8), должен быть равен нулю. Физический смысл этой константы может вытекать из следующих соображений. При  $A_{m011} (A_{m012}) = 0$  константа  $b = \cos\theta_0 - 1$  или  $\cos\theta_0 = b + 1 = const.$  Это значит, что существует некоторый постоянный для данной системы краевой угол смачивания, величина которого определяется природой взаимодействующих веществ (для системы, образованной только частицами базальта, данная константа не вписывается в отмеченный интервал и равна  $-0,15$ ) (табл. 2.7.1.2). Данный факт (исходя из положений теории поверхностных сил Б. В. Дерягина [203]) может быть связан с образованием смачивающей пленки, находящейся в равновесии с объемной жидкостью (каплей).

Условие их равновесия определяется равенством расклинивающего давления в пленке  $\Pi(h)$  и капиллярного давления в капле. При существовании такого равновесия возможно допустить равенство свойств жидкости и прослойки,

что реализуется в допущении условного равенства постоянных Гамакера  $A_{m0}$  и  $A_{m1}$ . Тогда, исходя из уравнения (2.7.1.8),  $A_{m01} = 0$ . Плоская пленка, находящаяся в сфере действия поверхностных сил подложки, при переходе в объемную жидкость образует переходную зону, где еще продолжают действовать поверхностные силы. Только за пределами радиуса действия этих сил жидкость приобретает объемные свойства. Величина константы « $b$ » возможно связана с краевым углом переходной зоны (угол наклона касательной к поверхности). Так для поверхности, образованной тонкодисперсными частицами базальта  $\theta = 32^\circ$ , а для тонкодисперсной композиции «базальт – песок»  $\theta = 37^\circ$  (рисунок 2.7.1.1).

Функциональная зависимость  $(A_{11}, A_{12}) = f(C_s)$  ( $C_s$  - массовая концентрация песка в смеси) характеризуется уравнением полинома второй степени (рисунок 2.7.1.2), который имеет следующее аналитическое выражение ( $r^2 = 0,92$ ):

$$(A_{11}, A_{12}) = -10^{-23} C_s^2 + 8,15 \cdot 10^{-22} C_s + 7,38 \cdot 10^{-20} \quad (2.7.1.12)$$

Полученная функциональная зависимость (рисунок 2.7.1.2) показывает, что композиция, состоящая из высокодисперсных порошков базальта и песка, характеризуется максимальным значением аналоговой постоянной Гамакера при некотором массовом соотношении компонентов.

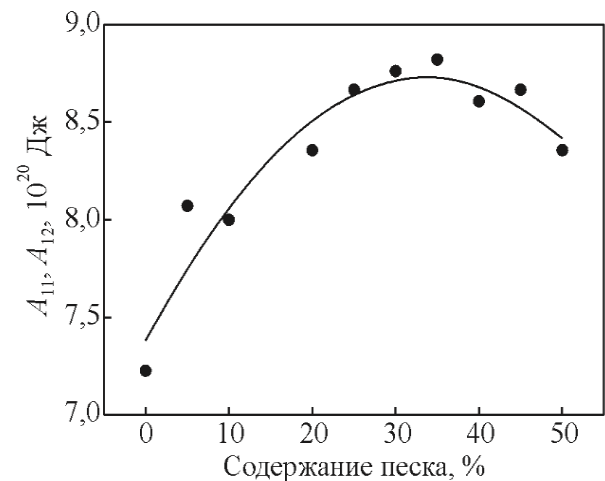
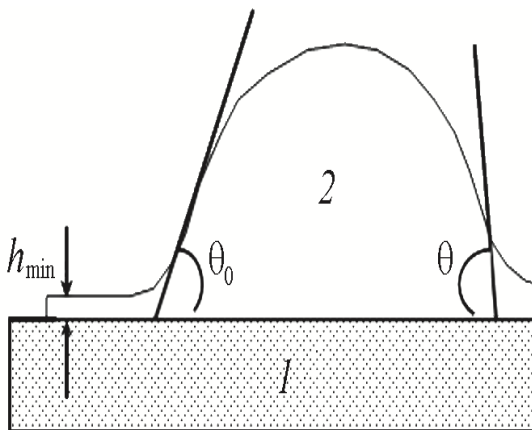


**Рисунок 2.7.1.1** - Схема профиля **Рисунок 2.7.1.2** - Функциональная зависимость  $(A_{11}, A_{12}) = f(C_s)$

образца: 1 — поверхность образца;

2 - капля жидкости

Соотношение компонентов смеси данных порошковых материалов, при котором проявляется максимальный ван-дер-ваальсовский дисперсионный эффект, можно рассчитать следующим образом. Продифференцировав уравнение (2.7.1.12) по  $C_s$ , получили выражение для производной, относящейся к функциональной зависимости вида  $\frac{dA_{11}, A_{12}}{dC_s} = f(C_s)$ :

$$\frac{d(A_{11}, A_{12})}{dC_s} = -2 \cdot 10^{-23} C_s + 8,15 \cdot 10^{-22}. \quad (2.7.1.13)$$

Так как производная функции (2.7.1.12) в точке максимума равна 0, получим  $C_s \approx 41$  %. Соответственно, оптимальное соотношение компонентов для тонкодисперсной смеси «базальт-песок», которое характеризуется максимальным значением аналоговой постоянной Гамакера, будет следующее: 59 % базальт и 41 % полиминеральный песок.

Вместе с тем используя положения, сформулированные в [104, 203] можно отметить, что для взаимодействующих тел различного рода используется выражение:

$$F_{12} = \sqrt{F_{11} F_{22}}$$

где  $F_{12}$  – сила взаимодействия двух тел (1 и 2), которая связана с постоянной Гамакера следующим соотношением:  $F = \frac{Ar}{6h}$  ( $A$  – постоянная Гамакера,  $h$  – расстояние между телами и  $r$  – их усредненный размер  $r = \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2}$ )

тогда для приближенных расчетов  $A_{12} = \sqrt{A_{11} A_{22}}$ .

Или для нашего случая:

$$A_{m12} = \sqrt{A_{m11} A_{m22}} \quad (2.7.1.14)$$

(напомним, символ  $m$  обозначает аналоговую величину постоянной Гамакера).

Нами проведен расчет постоянной Гамакера по выражению (2.7.1.14) высокодисперсных композиций сапонитсодержащего материала с кварцевым и (или) полиминеральными песками нескольких (изученных ранее) месторождений с целью определения систем, у которых прогнозируется

наибольшее проявление дисперсионного взаимодействия частиц. С этой целью были получены методом механического диспергирования порошки со сравнимыми средними размерами частиц (диапазон составил 300÷500 нм) следующих месторождений строительных песков Архангельской области: «Кеница», «Краснофлотский-Запад», «Холмогорское». Для проведения исследований также использовалась высокодисперсная система, полученная из кварцевого мелкозернистого поликристаллического песка (содержание оксида кремния 97,5 ÷ 99,5%). Для этих систем предварительно были определены необходимые для итогового расчета параметры. Для поликристаллического кварца  $A_{m01} = 4,5 \cdot 10^{-20}$  Дж [93]. Тогда  $A_{m11}$  для этого материала рассчитывали по уравнению ( $A_{11} = A_{m01} + 2\sqrt{A_{m01} A_{00}} + A_{00}$ ), используя значение  $A_{00}$  водно-этанольного раствора  $3,9 \cdot 10^{-20}$  Дж. Аналогичные расчеты выполнены для полиминеральных песков месторождений «Кеница»  $A_{m01}=7,0 \cdot 10^{-20}$  Дж [11], «Краснофлотский-Запад»  $A_{m01}=4,0 \cdot 10^{-20}$  Дж [204]. Для песка месторождения «Холмогорское»  $A_{m11}$  рассчитывалось по уравнению 2.7.2.12. Величина  $A_{m11}$  для ССМ после 60 мин продолжительности помола приведена в таблице 2.7.1.3. Результаты расчета ожидаемой силы дисперсионного взаимодействия в анализируемых порошковых системах представлены также в таблице 2.7.1.3.

**Таблица 2.7.1.3** - Аналоговая постоянная Гамакера ( $A_{m12}$ ) для композиций минеральных дисперсных систем

| Порошок                     | $A_{m11} \cdot 10^{20}$ Дж | $A_{m22} \cdot 10^{20}$ Дж | $A_{m12} \cdot 10^{20}$ Дж |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 - МСП                     | 11,7                       |                            |                            |
| 2 - Кварц                   |                            | 16,7                       | 14,0                       |
| 2 – «Краснофлотский -Запад» |                            | 15,8                       | 13,6                       |
| 2 – «Холмогорское»          |                            | 15,4                       | 13,4                       |
| 2 – «Кеница»                |                            | 21,3                       | 16,0                       |

Проведенные расчеты константы ван-дер-ваальсового взаимодействия, оцениваемой по величине аналоговой постоянной Гамакера ( $A_{m12}$ ), показывают, что композиция сапонитсодержащего материала и полиминерального песка месторождения «Кеница» обладает преимуществом по сравнению с другими

рассматриваемыми (табл. 2.7.1.3) минеральными системами. Кроме того, высокодисперсные порошки песков данного месторождения имеют самое высокое (из рассматриваемых месторождений) значение показателя активности поверхности ( $k_s = 4,8 \cdot 10^{-5}$ ) (глава 1). Следовательно, при изготовлении, например, бетона с использованием добавки ССМ наиболее эффективно в качестве наполнителя (заполнителя) использовать пески данного месторождения.

Адекватность и масштабируемость данного подхода на другие объекты, в частности на полиминеральный песок разной степени дисперсности и композицию «полиминеральный песок - сапонитсодержащий материал», представлена в работах нашей научной школы [14, 188, 205, 206, 492].

Таким образом, с целью оптимального выбора сырьевых компонентов с позиции их дисперсионного взаимодействия для создания композиционного материала целесообразно использовать аналоговую величину постоянной Гамакера. Установлено, что величина аналоговой постоянной Гамакера является функцией отклика природы анализируемых материалов, причем наличие функциональной зависимости между постоянной Гамакера и составом испытываемых образцов (уравнение 2.7.1.12) делает возможным обоснование выбора количественного содержания компонентов, дающих максимальный ван-дер-ваальсовый эффект.

Кроме того, нами сделано предположение о наличии постоянной характеристики тонкой пленки, смачивающей анализируемую поверхность. Данная тонкая пленка имеет краевой угол смачивания переходной области «пленка-объемная фаза», величина которого определяется природой поверхности и свойствами смачивающей жидкости. Значение данного параметра рационально рассчитывать, исходя из функциональной зависимости, связывающей равновесный краевой угол смачивания и поверхностное натяжение используемых жидкостей, а краевой угол смачивания переходной области может быть дополнительным количественным критерием выбора совместимых по своей природе материалов.

### **2.7.2 Методические особенности расчета поверхностного натяжения по модели межфазного взаимодействия ОВРК (Оунса-Венда-Рабея-Кьельбле)**

Композиционные материалы, как известно, представляют собой сложные технические системы. Отмечено, что для них характерно проявление интегративного свойства, обеспечивающего неаддитивность влияния свойств компонентов на свойства композита [207]. Причиной данного эффекта является структурообразование на границе раздела фаз. Поэтому, в качестве основного информационного параметра для последующего расчета величины критериев совместимости, реакционной способности и прочих показателей, характеризующих свойства компонентов, используются данные о поверхностном натяжении материала  $\sigma_s$  (свободной энергии поверхности единицы площади материала). Указанный информационный параметр удобно определять неразрушающим способом, например, рассчитывать по модели межфазного взаимодействия ОВРК (Оунса – Венда – Рабея - Кьельбле) на основании экспериментально определенных краевых углов смачивания поверхности исследуемого материала рабочими жидкостями [208, 209] при условии обязательной минимизации случайных и систематических ошибок, что зачастую приводит к получению плохо воспроизводимых результатов.

По мнению авторов [90, 210], существует возможность частично избавиться от экспериментальных неточностей, получая при этом воспроизводимые результаты краевых углов, и, следовательно, свободной энергии поверхности по модели ОВРК, для этого необходимо учитывать некоторые методические особенности при непосредственном измерении статических краевых углов для различных рабочих жидкостей. Так, необходимо принимать во внимание фактор продолжительности установления механического равновесия в системе рабочая жидкость-поверхность исследуемого твердого тела, влияние на его величину метода измерения статического краевого угла смачивания и поверхностного натяжения, рассчитанного методом ОВРК.

В работе [90] показано влияние динамической вязкости рабочих жидкостей на продолжительность стабилизации капли на поверхности материала (установления механического равновесия), это экспериментально подтверждено для этиленгликоля и глицерина, которые имеют относительно высокие значения динамической вязкости, а также для декана и воды, которые использовались в исследовании в качестве рабочих жидкостей с низкой вязкостью. На рисунке 2.7.3.1 показана кинетика изменения среднего краевого угла смачивания поверхности образца базальта ( $\bar{\theta}$ ) рабочими жидкостями с низкой вязкостью, а на рисунке 2.7.3.2 представлены зависимости средних краевых углов смачивания образца от среднего объема получаемых капель рабочих жидкостей с низкой вязкостью.

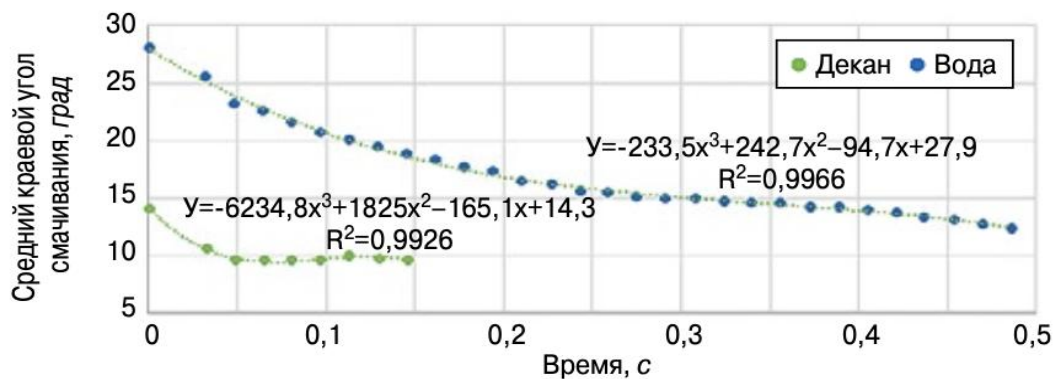


**Рисунок 2.7.3.1** - Кинетика изменения среднего краевого угла смачивания поверхности образца рабочими жидкостями с низкой вязкостью [90]

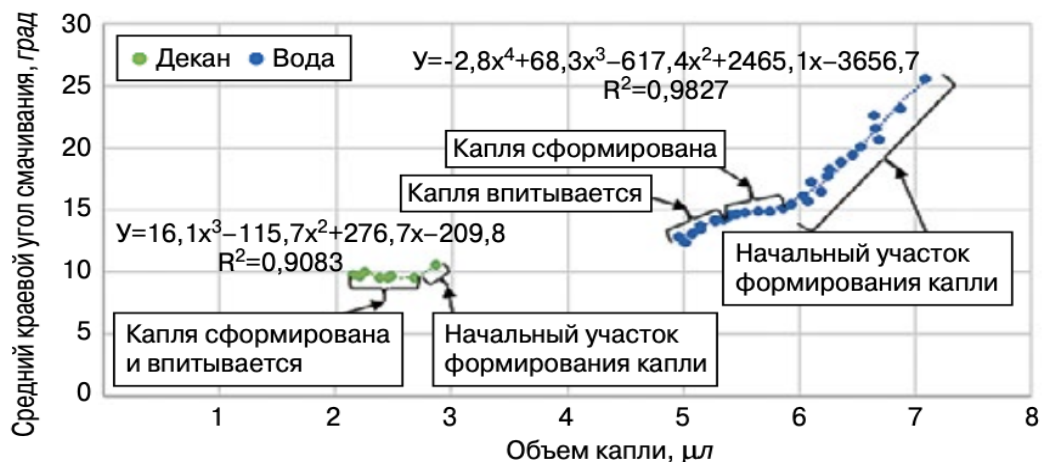


**Рисунок 2.7.3.2** - Зависимости средних краевых углов смачивания поверхности образца от среднего объема рабочих жидкостей с низкой вязкостью [90]



Зависимость  $\bar{\theta} = f(t)$  (здесь  $t$ -время) имеет вид:

$$\bar{\theta} = -233,5t^3 + 242,7t^2 - 94,7t + 27,9 \quad (2.7.3.1)$$

для воды и для декана:

$$\bar{\theta} = -6234,8t^3 + 1825t^2 - 165,1t + 14,3. \quad (2.7.3.2)$$

Вычисление времени формирования равновесного угла смачивания поверхности водой проводили при условии:  $\frac{d^2\bar{\theta}}{dt^2} = 0$ . Тогда из уравнений 2.7.3.1 и 2.7.3.2 следует, что достижение механического равновесия для воды наблюдается через  $t_b = 0,35$  с, а значение  $\bar{\theta}_b = 14,63^\circ$ ; аналогично было получено для декана:  $t_b = 0,1$  с, а значение  $\bar{\theta}_b = 9,6^\circ$  ( $t_b$  и  $\bar{\theta}_b$  – время и краевой угол смачивания, соответствующие достижению механического равновесия системы).

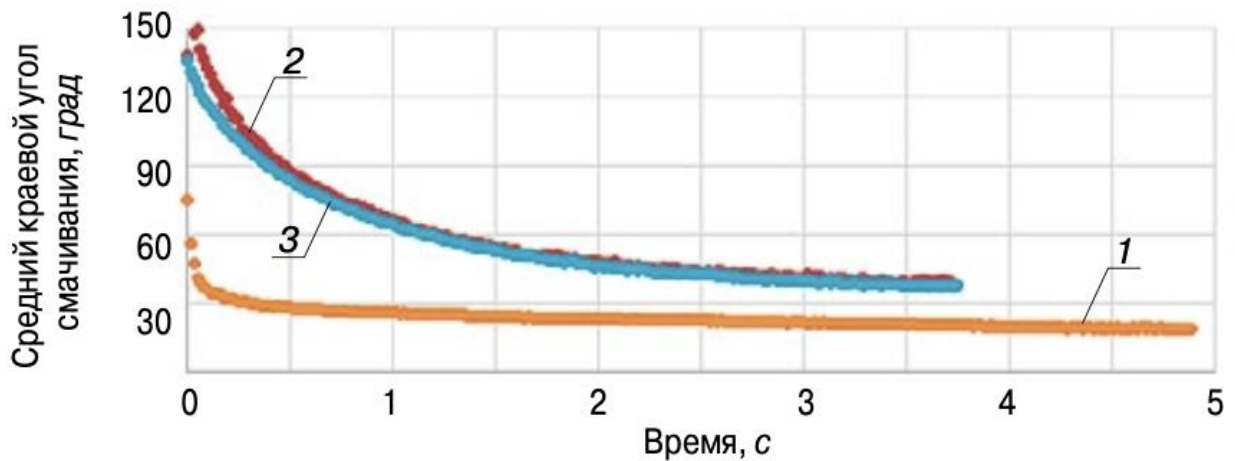


**Рисунок 2.7.3.3** – Кинетика изменения среднего краевого угла смачивания поверхности образца рабочими жидкостями с высокой вязкостью: 1 – этиленгликоль; 2 – глицерин (метод Юнга–Лапласа); 3 – глицерин (метод сегмента) [90]

Также, при исследовании кинетики изменения среднего краевого угла смачивания образца рабочими жидкостями с высокой вязкостью – этиленгликоль и глицерин (рисунок 2.7.3.3), было показано, что  $\bar{\theta} = f(t)$  имеют существенные различия в скорости изменения значений  $\bar{\theta}$  в начальный период времени и получение полиномиальной функции с порядком 3 и

высоким коэффициентом достоверности ( $R^2$ ) не представляется возможным. Поэтому, предлагается получать значения  $\bar{\theta}_b$  и  $t_b$  для рабочих жидкостей с высокой вязкостью следующим образом:

1) по экспериментальным данным произвести расчет величины скорости изменения  $\bar{\theta}$ :

$$\vartheta_{\bar{\theta}} = \frac{\Delta \bar{\theta}_i}{\Delta t_i}$$

2) построение и анализ кинетической зависимости  $\vartheta_{\bar{\theta}} = f(t)$ :

при наблюдении асимптотической зависимости  $\vartheta_{\bar{\theta}} = f(t)$  величины  $\bar{\theta}_b$  и  $t_b$  следует определять по величине максимальной кривизны функции (предварительно необходимо провести аппроксимацию кинетической зависимости); при периодическом изменении знака величины  $\vartheta_{\bar{\theta}}$  значения  $\bar{\theta}_b$  и  $t_b$  следует определять по точке, в которой  $\vartheta_{\bar{\theta}}(t_b) = 0$ . Практическая реализация данного подхода для глицерина и этиленгликоля подтверждена графическими зависимостями (рис.2.7.3.4 и 2.7.3.5).

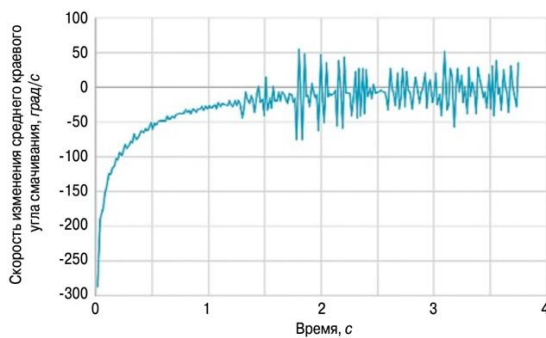


**Рисунок 2.7.3.4** – Зависимость скорости изменения среднего краевого угла смачивания образца глицерином от времени

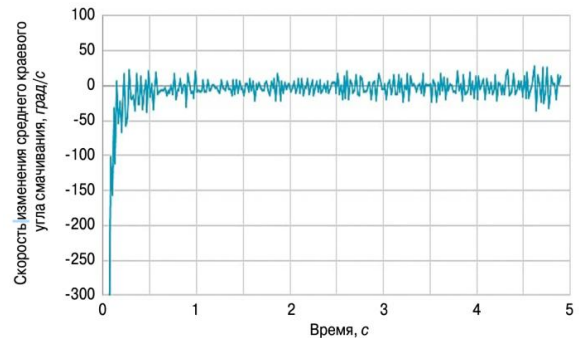


**Рисунок 2.7.3.5** – Зависимость скорости изменения среднего краевого угла смачивания образца этиленгликолем от времени

Величины  $\bar{\theta}_b$  и  $t_b$  равны:

$\bar{\theta}_b = 38,97^\circ$  и  $t_b = 3,43$  с для глицерина;

$\bar{\theta}_b = 21,87^\circ$  и  $t_b = 3,1$  с для этиленгликоля.

Таким образом, важным результатом исследований, представленных в работе [90], является вывод о том, что выбранные рабочие жидкости (вода, декан, глицерин, этиленгликоль) можно рекомендовать для реализации метода определения поверхностного натяжения (поверхностной энергии) по модели Оунса–Вендта–Рабея–Кьельбле при условии соблюдения рекомендаций по временным периодам измерения краевых углов, которые для рабочих жидкостей должны быть определены в предварительных экспериментах с использованием анализируемой поверхности опытных образцов. Момент времени, при котором происходит формирование равновесного краевого угла на поверхности, определяется исходя из функциональной взаимосвязи изменения данного параметра во времени при значении второй производной функции, равной нулю. Так, например, для опытных тонкодисперсных минеральных образцов необходима фиксация значений краевого угла смачивания для рабочих жидкостей с высокой вязкостью (этиленгликоль, глицерин) в течение первых 3–4 с контакта. Для воды и декана (жидкости с относительно низкой вязкостью) этот временной период составляет менее 1 с, поэтому будет определяться инструментальными возможностями прибора.

Еще одним важным фактором при использовании метода определения поверхностного натяжения (поверхностной энергии) по модели Оунса–Вендта–Рабея–Кьельбле является зависимость краевого угла смачивания от шероховатости поверхности (уравнение Венцеля–Дерягина [104]). В настоящее время остается неопределенным фактор выбора величины избыточного усилия прессования исходного порошка в процессе пробоподготовки (данный параметр для большинства работ составляет от 2 до 16 тонн). Поэтому оптимизация условий изготовления опытных образцов порошковых систем по усилию прессования при реализации метода ОВРК является важной практической задачей. В исследовании [211] в качестве критерия оптимизации этого процесса для экспериментальных данных работы [129] предложено использовать коэффициент детерминации ( $R^2$ ) линейной зависимости между  $\cos\theta$  и обратной величиной поверхностного натяжения

рабочих жидкостей ( $1/\sigma_{ж}$ ), которая следует из уравнения Дерягина (уравнение 2.7.2.7).

С целью оптимизации условий изготовления опытных образцов порошковых систем по усилию прессования при реализации метода ОВРК нами были изготовлены образцы-запрессовки диаметром 30 мм ( $S = 28 \text{ см}^2$ ) при воздействии в течение 2 минут фиксированного избыточного усилия ( $p$ ) 2, 4, 8, 12 и 16 тонн ( $7 \div 56 \text{ МПа}$ ).

Установлено, что для анализируемого порошка кварцевого песка при использовании органических рабочих жидкостей (декан, глицерин) с увеличением давления прессования угол смачивания уменьшается. Обратный эффект наблюдается в случае применения в качестве рабочей жидкости воды. В этом варианте для всех серий экспериментов наблюдается увеличение угла смачивания, при этом изменение значений  $\cos\theta$  (рисунок 2.7.3.6) имеет линейный характер (в отличие от декана и глицерина).

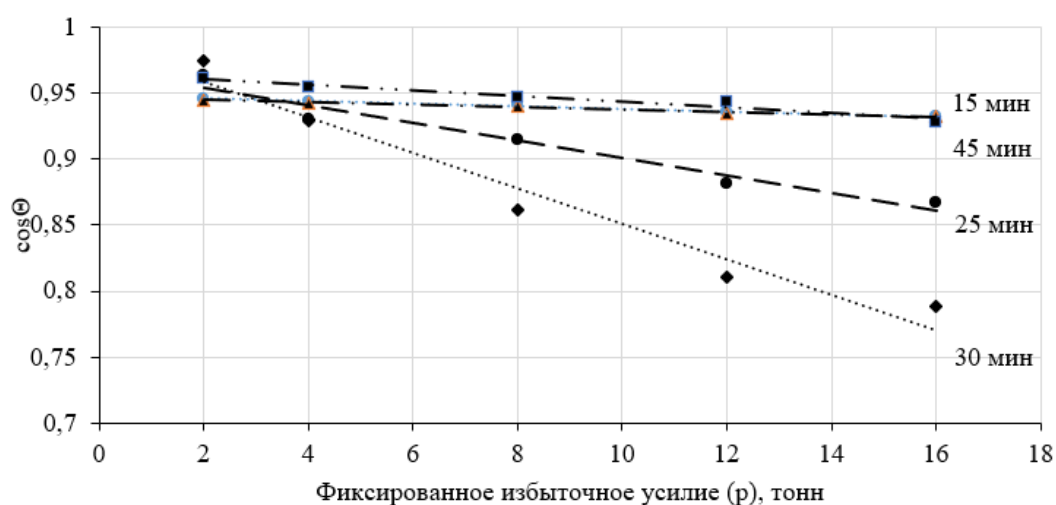


**Рисунок 2.7.3.6** - Функциональная зависимость  $\cos\theta=f(p)$  для воды при различном времени механического помола кварцевого песка

Параллельно для всех исследуемых порошков была определена удельная поверхность на установке Autosorb – iQ-MP методом сорбции азота, исходя из положений теории Брунауэра – Эммета – Теллера (теория БЭТ). Результаты представлены в табл. 2.7.3.1.

**Таблица 2.7.3.1** – Значение удельной поверхности порошков кварцевого песка при разном времени механического помола

| $t$ , мин                     | 0    | 15   | 25   | 30   | 45   |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг | 1200 | 2370 | 2690 | 3000 | 1570 |

На рисунках 2.7.3.7–2.7.3.9 приведены функциональные зависимости  $\cos\theta=f(S_{уд})$  для используемых рабочих жидкостей для уплотненных дисперсных образцов (компактов), полученных при различном усилии уплотнения. Приведенные данные показывают, что в случае использования декана в качестве смачивающей жидкости значения  $\cos\theta$  практически не зависят от удельной поверхности для образцов, полученных при разном усилии уплотнения. Для глицерина и воды наблюдается область независимости косинуса угла смачивания от удельной поверхности для исследуемого образца кварцевого песка. Можно заключить, что критическое значение удельной поверхности порошков при любом режиме прессования в этом случае составляет 2370 м<sup>2</sup>/кг.

Следовательно, области для которых отсутствует влияние удельной поверхности (размерных характеристик частиц, шероховатости поверхности и пр.) запрессованных образцов порошков кварцевого песка позволяют определить возможные оптимальные условия подготовки опытных образцов для реализации метода ОВРК.

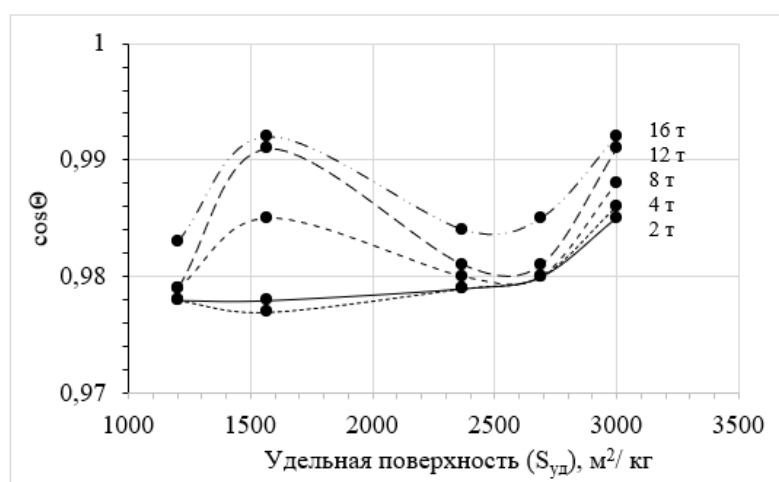


**Рисунок 2.7.3.7** - Функциональная зависимость  $\cos\theta=f(S_{уд})$  для образцов, обработанных деканом при различном усилии прессования

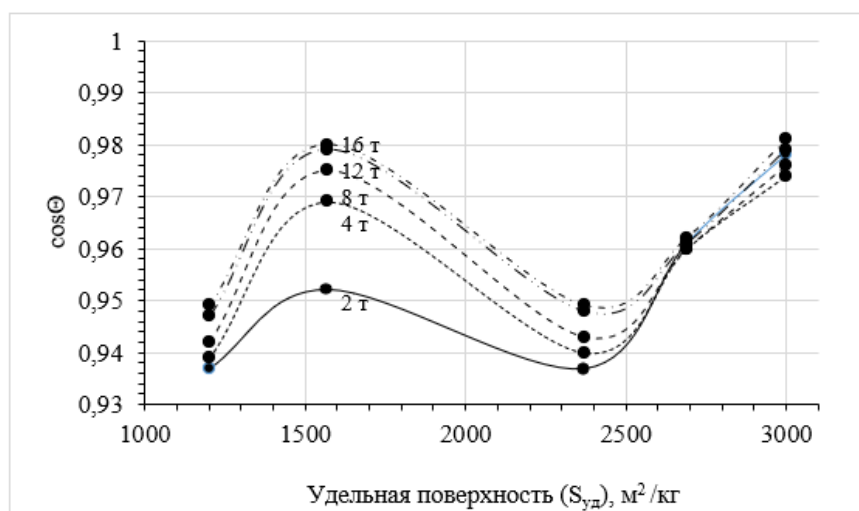


**Рисунок 2.7.3.8** - Функциональная зависимость  $\cos\theta=f(S_{уд})$  для образцов, обработанных глицерином при различном усилии прессования

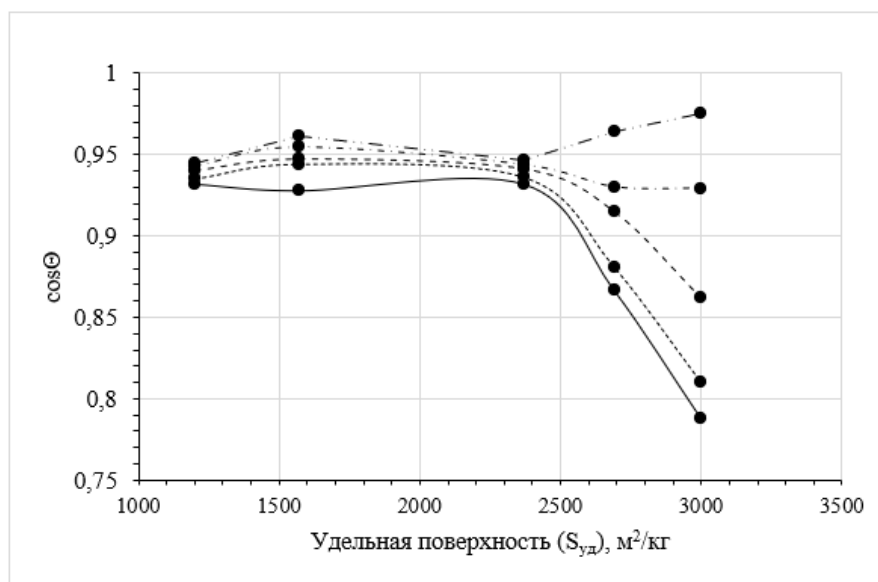


**Рисунок 2.7.3.9** - Функциональная зависимость  $\cos\theta=f(S_{уд})$  для образцов, обработанных водой при различном усилии прессования

Так, для воды и глицерина усилие прессования 2 тонны, при этом удельная поверхность должна иметь значения порядка 2370 м²/кг. Для декана можно использовать эти значения в более широком диапазоне, но для унификации пробоподготовки используем аналогичные значения усилия прессования и удельной поверхности. На рисунке 2.7.3.10 представлена функциональная зависимость  $\cos\theta-l=f(1/\sigma_s^d)$ , где  $\sigma_s^d$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения, которая имеет

линейный характер с коэффициентом детерминации (достоверности аппроксимации)  $R^2=0,94$ . Кроме того, для сравнительного анализа представлены аналогичные зависимости для других условий пробоподготовки, которые имеют значительно более низкое значение показателя  $R^2$ .

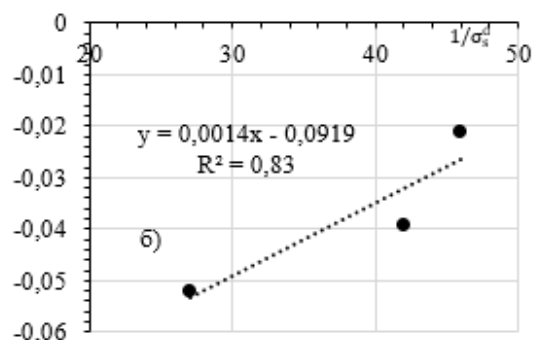
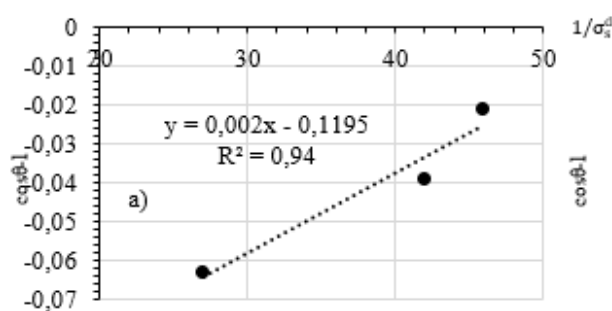
Таким образом, при реализации метода определения поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) минеральных порошков на основе кварцсодержащих горных пород методом Оунса–Вендта–Рабеля–Кьельбле необходимо учитывать не только смачиваемость поверхности опытных образцов рабочими жидкостями, но и ее шероховатость, препятствующую растеканию капли жидкости на границе раздела фаз. Данный эффект наиболее заметно проявляется для водной среды, для декана влияние неоднородности поверхности опытных образцов практически не проявляется.

Для процесса пробоподготовки опытных образцов из порошков разной степени дисперсности необходимо в результате предварительных исследований установить зависимость косинуса угла смачивания от величины удельной поверхности исходного материала, которая должна быть использована при определении диапазона усилий прессования, для которого данная зависимость практически отсутствует или проявляется слабо. Так, например, для используемого кварцевого песка этот факт отмечается при усилии прессования, равного двум тоннам. Следует отметить, что увеличение удельной поверхности порошковых материалов методом механического диспергирования более  $2370 \text{ м}^2/\text{кг}$  и увеличение усилия прессования до  $12 \div 16 \text{ т}$  ( $\sim 43 \div 56 \text{ МПа}$ ) приводит к дополнительным погрешностям определения поверхностного натяжения уплотненных опытных образцов методом ОВРК. Данный эффект может быть связан с дополнительным неконтролируемым разрушением кристаллической структуры частиц анализируемого материала и, как следствие, увеличением неоднородности поверхности. В качестве критерия

оптимизации условий пробоподготовки предложен коэффициент детерминации функциональной зависимости  $\cos\theta - l = f(1/\sigma_s^d)$ .

Вместе с тем отмечено, что при механическом размоле сырьевого материала минеральных кварцсодержащих горных пород значительное увеличение продолжительности диспергирования может приводить к уменьшению значений удельной поверхности, связанное с самопроизвольной агрегацией частиц. Так, для исследуемого порошка кварцевого песка данный эффект проявляется при увеличении времени помола более 30 мин.

Таким образом, нами установлено, что при реализации метода определения поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) минеральных порошков на основе кварцсодержащих горных пород методом ОВРК необходимо учитывать не только смачиваемость поверхности опытных образцов рабочими жидкостями, но и ее шероховатость, препятствующую растеканию капли жидкости на границе раздела фаз. А в качестве критерия оптимизации условий пробоподготовки целесообразно использовать коэффициент детерминации функциональной зависимости косинуса угла смачивания поверхности опытных образцов рабочими жидкостями (декан, глицерин, вода) от дисперсионной составляющей их поверхностного натяжения,  $\cos\theta - l = f(1/\sigma_s^d)$ . Так, для кварцевого песка максимальное значение коэффициента детерминации (0,94) отмечается при усилии прессования высокодисперсных фракций, равного двум тоннам.





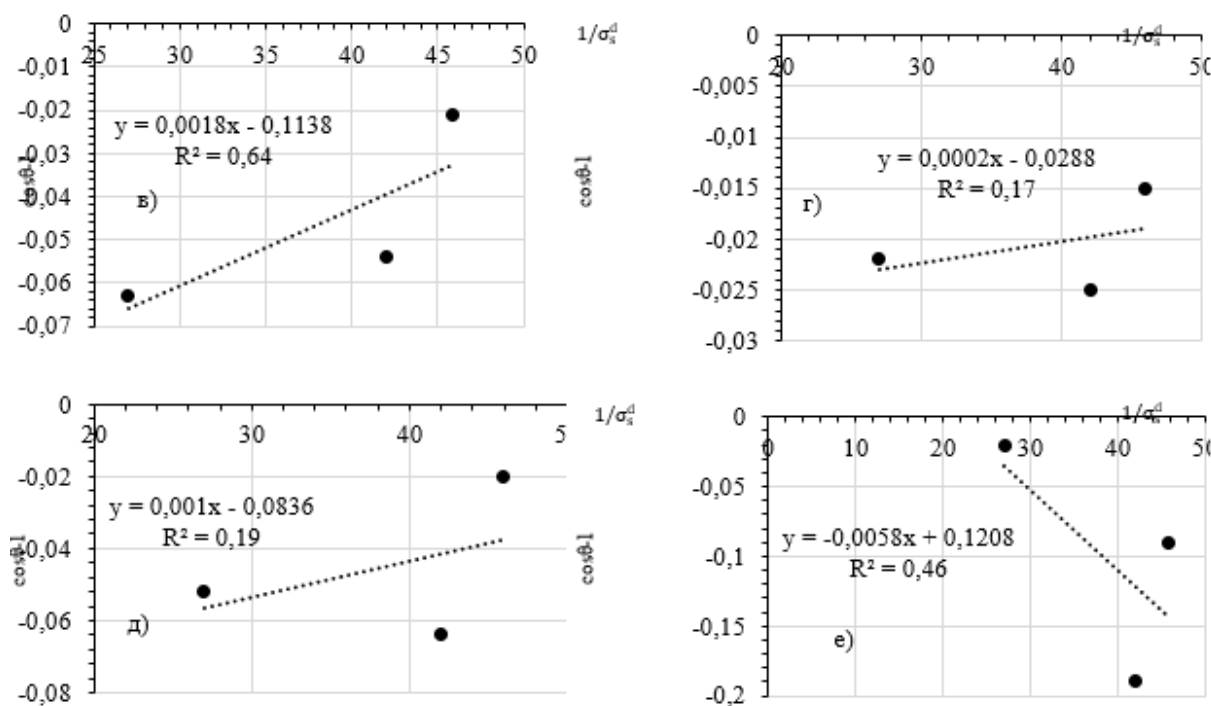


**Рисунок 2.7.3.10** - Функциональная зависимость  $\cos\theta-1=f(1/\sigma_s^d)$ :

а)  $p = 2$  т (вода, глицерин, декан),  $2370 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; б)  $p = 2$  т (вода, декан),  $p = 12$  т (глицерин),  $2370 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; в)  $p = 2$  т (вода),  $2690 \text{ м}^2/\text{кг}$ , глицерин, декан ( $2370 \text{ м}^2/\text{кг}$ )); г)  $p = 2$  т (вода, глицерин, декан),  $3000 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;  $p = 12$  т (вода, глицерин, декан),  $2370 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; е)  $p = 12$  т (вода, глицерин, декан),  $3000 \text{ м}^2/\text{кг}$

## 2.8 Удельная поверхность минеральных порошков

Важным условием создания композиционных материалов является управление физико-химическими процессами на границе раздела фаз [45], а в качестве основного структурообразующего фактора выступает удельная поверхность взаимодействующих систем. В свою очередь, параметр удельной поверхности зависит не только от размерных характеристик порошка, но и от степени развитости (шероховатости) поверхности [212]. Данный показатель является доминирующим фактором при оценке реакционной способности дисперсной системы в различных процессах ее трансформации при получении технологических продуктов, в том числе строительного назначения (портландцементы, композиционные вяжущие, добавки в строительные смеси и растворы и пр.). В разделе 1.7 диссертации также показано, что активность

поверхности порошков связана с их удельной поверхностью. Так,  $ks=(\sigma S_{y\phi})/E_m$ . Если учесть, что удельная массовая энергия атомизации вещества – есть величина постоянная, активность поверхности управляется двумя параметрами: поверхностной энергией единицы площади поверхности ( $\sigma$ ) и удельной поверхностью. Оба эти параметра связаны с природой вещества. Корректное определение этих показателей дает возможность делать теоретические заключения по проектированию заданных свойств материала. Методы определения удельной поверхностной энергии рассмотрены нами в предыдущих разделах. В представляемом материале мы считаем весьма важным уделить внимание параметру удельной поверхности порошковых систем и подходам, которые использованы нами при создании эффективных композиционных смесей. Поэтому важным моментом при решении подобных задач является выбор метода определения этой характеристики. Анализ методов определения и возможные варианты трактовки экспериментальных результатов обсуждены нами в работе [213]. Так, среди наиболее распространенных методов определения удельной поверхности порошков ( $S_{y\phi}$ ) используют методы, основанные на измерении газопроницаемости или адсорбционной способности анализируемых проб [204, 214].

Известно, что методы измерения проницаемости порошков основаны на оценке фильтрационных процессов при прохождении потока газа через слой порошка с известной относительной плотностью. Скорость фильтрации газа через пористый слой порошка обратно пропорциональна квадрату его удельной поверхности [215 - 217].

Сопоставление результатов определения удельной поверхности порошков фильтрационными ( $S_{y\phi}^{\phi}$ ) и адсорбционными ( $S_{y\phi}^a$ ) методами показывает, что в случае первого, полученные результаты чаще всего являются заниженными, что объясняется сложной структурой частиц анализируемых проб, так как в этом случае не учитывается развитая поверхность частиц порошка. Таким образом, сопоставление результатов

определения  $S_{уд}$ , полученное для одной и той же пробы двумя методами, позволяет судить о состоянии поверхности системы, образованной частицами, наличии активных центров, реакционном потенциале.

Для характеристики реакционной способности порошковых материалов, получаемых методом механического помола (см. раздел 1.7), предложено использовать термодинамический критерий – активность поверхности ( $ks$ ) [91], заключающийся в оценке энергетического перехода потенциальной энергии макросистемы в поверхностную энергию за счет совершаемой работы разрушения кристаллической решетки образца.

Таким образом, параметр  $ks$  и сопоставительная величина  $\frac{S_{уд}^a}{S_{ад}^ф}$  характеризуют состояние поверхности порошка, а именно ее развитость, наличие активных центров, то есть реакционную способность.

Исходя из этой гипотезы, должна существовать функциональная связь между этими величинами ( $ks$  и  $\frac{S_{уд}^a}{S_{ад}^ф}$ ), кроме того, представляется интересным сравнить активность поверхности исследуемых порошковых материалов с диаметром ( $d_{эkv}$ ) эквивалентной сферы (цифровое значение размерной характеристики пористых частиц краеугольной несимметричной формы), рассчитанным с учетом значений истинной плотности ( $\rho$ ) анализируемых объектов и их удельной поверхности, определенной сорбционным (как наиболее достоверным для тонкодисперсных порошков) методом [218, 219]:

$$d_{эkv} = \frac{2}{\rho S_{уд}}. \quad (2.8.1)$$

Исследования проводили для исходных сырьевых материалов разных по природе и происхождению. Так, для получения порошков горных пород использовались кварцевый песок (КП), содержание  $SiO_2$  составляет 98% массовых и полиминеральный песок (ПП) месторождения «Краснофлотский-Запад» (г. Архангельск), основными пороодообразующими минералами которого являются кварц (74%) и альбит (17%).

В таблице 2.8.1 представлены результаты определения элементного состава сырьевых материалов в пересчете на оксиды (представленные в наибольшем количестве), значения экспериментально определенных плотностей и рассчитанные с учетом данных показателей величины удельной массовой энергии атомизации сырьевых материалов.

**Таблица 2.8.1** - Основной элементный состав опытных образцов (в пересчете на оксиды), их плотность и удельная массовая энергия атомизации

| Образец | Содержание оксида, % |           |         |           |       |        |       | $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | $E_m$ ,<br>МДж/кг |
|---------|----------------------|-----------|---------|-----------|-------|--------|-------|-------------------------------|-------------------|
|         | $SiO_2$              | $Al_2O_3$ | $Na_2O$ | $Fe_2O_3$ | $CaO$ | $SO_3$ | Следы |                               |                   |
| КП      | 98,30                | -         | -       | -         | -     | -      | 1,7   | 2610                          | 31,3              |
| ПП      | 91,35                | 5,06      | 1,37    | 0,65      | 0,26  | -      | 1,11  | 2710                          | 30,4              |

В таблице 2.8.2 приведены результаты определения удельной поверхности полученных порошков фильтрационным и сорбционным методами, а также значения эквивалентного диаметра, рассчитанного по уравнению (2.8.1) с использованием удельной поверхности, определенной сорбционным методом. В этой таблице представлены характеристики тонкодисперсных фракций полиминерального песка (образец ПП), полученные при разном временном режиме механического помола (ПП<sub>15</sub>...ПП<sub>60</sub>). Индекс при аббревиатуре обозначает продолжительность (мин) механического диспергирования, причем, вследствие крупности частиц и их неправильной формы [220, 221], экспериментально невозможно было создать образцы полиминерального песка без предварительного диспергирования, способные фиксировать на поверхности каплю рабочей жидкости (метод расчета поверхностной энергии ОВРК).

Как и ожидалось (табл. 2.8.2), фильтрационный метод определения удельной поверхности порошков, основанный на просачивании газа (воздуха) через слой образца только по внешней поверхности частиц, дал заниженные результаты.

**Таблица 2.8.2** - Характеристика минеральных порошков

| Образец          | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг |                      | $d_{эк}$ , мкм |
|------------------|------------------------------------------|----------------------|----------------|
|                  | Адсорбционный метод                      | Фильтрационный метод |                |
| КП               | 1260                                     | 475                  | 0,61           |
| ПП <sub>15</sub> | 701                                      | 200                  | 0,36           |
| ПП <sub>30</sub> | 952                                      | 370                  | 0,20           |
| ПП <sub>40</sub> | 887                                      | 400                  | 0,18           |
| ПП <sub>60</sub> | 1335                                     | 685                  | 0,11           |

В таблице 2.8.3 представлены краевые углы поверхности образцов КП и ПП, изготовленных под избыточным давлением, рабочими жидкостями метода ОВРК (декан, глицерин, вода).

Обсуждая полученные результаты (табл. 2.8.3), можно отметить, что дисперсионная составляющая удельной поверхностной энергии ( $\sigma_s^d$ ) порошков при увеличении усилия прессования незначительно возрастает. Рост значений данного показателя составил порядка 2%. Данный факт можно объяснить усилением межчастичного (вандерваальсова) взаимодействия в порошковой системе с увеличением нагрузки прессования образцов.

В противоположность дисперсионному взаимодействию поляризационная составляющая удельной поверхностной энергии ( $\sigma_s^p$ ) уменьшается примерно на 3%, что может свидетельствовать о незначительном количественном изменении активных центров на поверхности частиц. Функциональные зависимости  $\sigma_s = f(p)$  для всех серий эксперимента удовлетворительно описываются уравнениями прямых линий, причем свободный член этих математических выражений представляет собой удельную поверхностную энергию исходного порошка ( $\sigma_{s0}$  при  $p=0$ ), которая и использовалась для дальнейших расчетов. В таблице 2.8.6 представлены значения коэффициентов уравнения общего вида ( $R^2$  - коэффициент достоверности аппроксимации):

$$\sigma_s = ap + b. \quad (2.8.2)$$

**Таблица 2.8.3** - Углы смачивания и удельная поверхностная энергия порошка КП и ПП

| Время помола, мин | Усилие прессования, т | Углы смачивания, $\theta_{\text{ср}} \pm 0,1^\circ$ |          |      | Удельная поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup> |              |            |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|----------|------|----------------------------------------------------|--------------|------------|
|                   |                       | декан                                               | глицерин | вода | $\sigma_s^p$                                       | $\sigma_s^d$ | $\sigma_s$ |
| 0                 | Порошок КП            |                                                     |          |      |                                                    |              |            |
|                   | 2                     | 12,0                                                | 20,5     | 19,1 | 45,3                                               | 22,1         | 67,4       |
|                   | 4                     | 12,0                                                | 20,1     | 19,4 | 45,2                                               | 22,2         | 67,4       |
|                   | 8                     | 11,9                                                | 19,6     | 19,9 | 45,0                                               | 22,3         | 67,3       |
|                   | 12                    | 11,9                                                | 18,7     | 20,7 | 44,7                                               | 22,4         | 67,1       |
|                   | 16                    | 10,6                                                | 18,4     | 21,3 | 44,4                                               | 22,6         | 66,9       |
| 15                | Порошок ПП            |                                                     |          |      |                                                    |              |            |
|                   | 2                     | 14,1                                                | 19,9     | 13,1 | 47,5                                               | 21,7         | 69,1       |
|                   | 4                     | 14,0                                                | 18,2     | 13,5 | 47,4                                               | 21,8         | 69,2       |
|                   | 8                     | 12,7                                                | 17,4     | 13,8 | 47,2                                               | 22,0         | 69,2       |
|                   | 12                    | 11,4                                                | 16,0     | 15,2 | 46,7                                               | 22,3         | 69,0       |
|                   | 16                    | 11,2                                                | 14,6     | 15,8 | 46,5                                               | 22,4         | 68,9       |
| 30                | 2                     | 14,6                                                | 19,8     | 13,8 | 47,3                                               | 21,7         | 69,0       |
|                   | 4                     | 13,9                                                | 17,7     | 13,9 | 47,2                                               | 21,9         | 69,1       |
|                   | 8                     | 11,8                                                | 16,7     | 14,0 | 47,1                                               | 22,1         | 69,2       |
|                   | 12                    | 11,4                                                | 15,5     | 15,0 | 46,8                                               | 22,3         | 69,1       |
|                   | 16                    | 11,2                                                | 14,3     | 15,9 | 46,5                                               | 22,4         | 68,9       |
| 40                | 2                     | 14,4                                                | 19,1     | 12,8 | 47,6                                               | 21,7         | 69,3       |
|                   | 4                     | 13,8                                                | 16,5     | 14,1 | 47,2                                               | 22,0         | 69,2       |
|                   | 8                     | 13,5                                                | 15,1     | 15,0 | 46,9                                               | 22,2         | 69,1       |
|                   | 12                    | 13,0                                                | 14,6     | 16,0 | 46,6                                               | 22,3         | 68,9       |
|                   | 16                    | 12,4                                                | 13,3     | 16,4 | 46,4                                               | 22,5         | 68,9       |
| 60                | 2                     | 12,1                                                | 15,7     | 9,2  | 48,2                                               | 22,0         | 70,2       |
|                   | 4                     | 11,6                                                | 14,3     | 11,3 | 47,8                                               | 22,2         | 70,0       |
|                   | 8                     | 11,1                                                | 12,8     | 13,0 | 47,3                                               | 22,4         | 69,7       |
|                   | 12                    | 10,6                                                | 17,1     | 13,3 | 47,2                                               | 22,2         | 69,3       |
|                   | 16                    | 9,9                                                 | 18,9     | 15,9 | 46,3                                               | 22,2         | 68,5       |

Обращает внимание факт пониженного (по сравнению с общим уровнем) значения коэффициента достоверности аппроксимации для песков ПП<sub>15</sub>, ПП<sub>30</sub>. На наш взгляд, для полиминерального песка это связано с недостаточной однородностью поверхности, создаваемой порошками при времени помола 15 и 30 мин вследствие разной размолоспособности минералов – компонентов сырьевого материала.

Кроме того, можно отметить, что коэффициент уравнения «а» для одинаковых по природе порошков (ПП) увеличивает свое значение с возрастанием времени (*t*) механоактивации сырья, при этом данная

зависимость описывается уравнением полинома второй степени (рис. 2.8.1, табл. 2.8.4).

**Таблица 2.8.4** - Значения коэффициентов в уравнении (2.8.2)

| Порошок          | Коэффициенты уравнения |                       | $R^2$ |
|------------------|------------------------|-----------------------|-------|
|                  | $-a$                   | $b$                   |       |
| КП               | 0,036                  | $67,53 \cdot 10^{-3}$ | 0,98  |
| ПП <sub>15</sub> | 0,018                  | $69,22 \cdot 10^{-3}$ | 0,70  |
| ПП <sub>30</sub> | 0,021                  | $69,12 \cdot 10^{-3}$ | 0,71  |
| ПП <sub>40</sub> | 0,031                  | $69,32 \cdot 10^{-3}$ | 0,94  |
| ПП <sub>60</sub> | 0,115                  | $70,50 \cdot 10^{-3}$ | 0,95  |

Учитывая, что физический смысл этого коэффициента связан со сравнительной оценкой эффективности механоактивации (скорости процесса структурного разрушения), на наш взгляд, можно заключить, что процесс помола для полиминерального песка переходит в активную фазу при времени дезинтеграции более 40 мин.

В таблице 2.8.5 сведены результаты расчетов удельной поверхностной энергии, поверхностной энергии и активности поверхности исследуемых порошковых систем, которые показывают, что количественный переход потенциальной энергии системы в поверхностную значительно возрастает при механическом дроблении сырьевого материала, но даже в этом случае доля такого превращения (значения  $k_s$ ) имеет порядок величины, соответствующий  $10^{-6}$ .

**Таблица 2.8.5** - Энергетические характеристики порошков

| Образец          | $E_m$ , МДж/кг | $\sigma_{s-0}$ , МДж/м <sup>2</sup> | $E_s = \sigma_{s-0} \cdot S_{уд}$ , Дж/кг | $k_s = \frac{E_s}{E_m} \cdot 10^6$ |
|------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------|
| КП               | 33,2           | 67,53                               | 84,42                                     | 2,44                               |
| ПП <sub>15</sub> | 30,4           | 69,22                               | 48,52                                     | 1,59                               |
| ПП <sub>30</sub> |                | 69,12                               | 65,66                                     | 2,16                               |
| ПП <sub>40</sub> |                | 69,32                               | 61,70                                     | 2,03                               |
| ПП <sub>60</sub> |                | 70,50                               | 94,12                                     | 3,09                               |

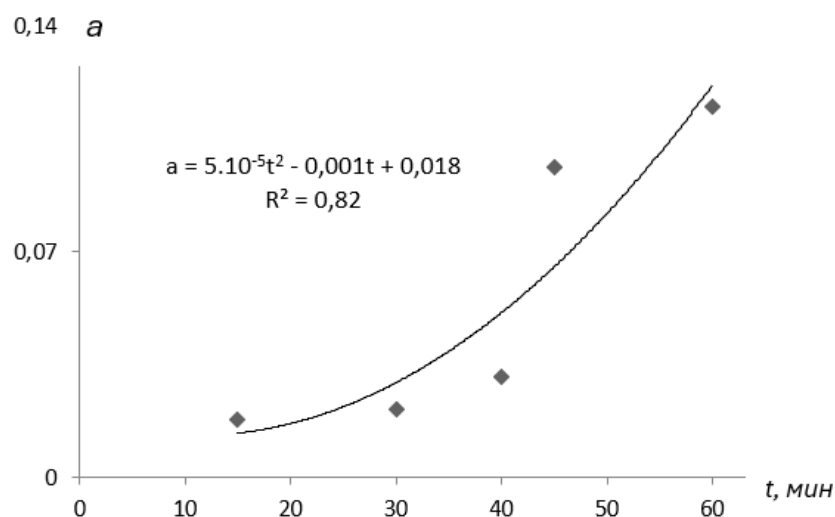


**Рисунок 2.8.1** - Функциональная зависимость вида  $a=f(t)$  для полиминерального песка

Несмотря на концептуальное положение о том, что фильтрационные методы определения удельной поверхности не позволяют получать данный показатель, учитывающий развитость поверхности анализируемого порошка, эти методы в сочетании с адсорбционными дают характеристику неоднородности (шероховатости, пористости) поверхности. Наличие функциональной взаимосвязи между активностью поверхности (определенной на основе адсорбционного метода) и удельной поверхностью дисперсных систем, определенной фильтрационным методом ( $S_{уд.ф.}$ ), как функция вида  $k_s = f\left(\frac{S_{уд.ад.}}{S_{уд.ф.}}\right)$ , позволяет сделать вывод о том, что данное соотношение удельных поверхностей можно использовать в качестве показателя ее активности. Существование вышеприведенной функциональной связи может свидетельствовать о том, что  $k_s$  является функцией состояния поверхности, образованной тонкодисперсными частицами (определяется начальным и конечным ее состоянием). Вместе с тем при составлении математического выражения, связывающего активность поверхности и отношение  $\frac{S_{уд.ад.}}{S_{уд.ф.}}$ , необходимо учитывать принцип расчета  $k_s$ , основанный на использовании физико-химического фактора, определяющего природу сырьевого материала – удельной массовой энергии атомизации. Исходя из



этого принципа, функциональная взаимосвязь может быть выявлена корректно для систем, близких по своей химической природе. На рисунке 2.8.2 представлены функциональные зависимости  $ks = f\left(\frac{S_{уд.ад.}}{S_{уд.ф.}}\right)$  для порошков, объединенных по принципу физико-химического сродства (состав и порядок величины удельной поверхности, табл. 2.8.2).

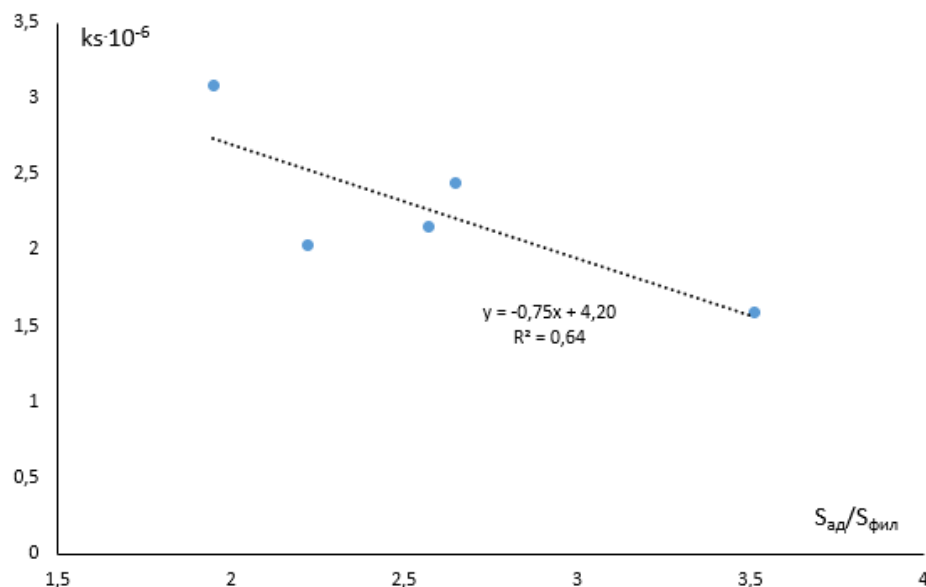


**Рисунок 2.8.2** - Функциональные зависимости  $ks = f\left(\frac{S_{уд.ад.}}{S_{уд.ф.}}\right)$  для кварцсодержащих порошков

Таким образом, функциональная связь (рис. 2.8.2) позволяет сделать вывод о том, что при сравнении отношения удельных поверхностей, определенных разными методами для порошков, полученных при разной продолжительности помола, активность поверхности возрастает при уменьшении величины показателя  $\frac{S_{уд.ад.}}{S_{уд.ф.}}$ .

Кроме того, полученное математическое выражение функциональной зависимости  $ks = -0,75 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{S_{уд.ад.}}{S_{уд.ф.}} + 4,20 \cdot 10^{-6}$  позволяет дать оценку активности порошков в том случае, когда экспериментальные результаты приводят к равенству значений  $S_{уд.ад.} = S_{уд.ф.}$ . Так, например, для рассматриваемых групп порошков в случае поверхности, образованной

частицами правильной (округлой, сферической) формы, составляющих однородную (не шероховатую) поверхность, активность поверхности  $ks = 3,45 \cdot 10^{-6}$ . Кроме того, уменьшение величины отношения удельных поверхностей дает характеристику морфологического строения частиц порошков.

Сопоставление результатов расчета значений диаметров эквивалентной сферы и отношения удельных поверхностей порошков полиминерального песка дали четкую прямолинейную зависимость между этими параметрами (рис. 2.8.3). Данный факт может свидетельствовать о том, что структурные и морфологические изменения при изменяющейся продолжительности помолла для исследуемого полиминерального песка протекают одновременно в параллельном режиме.

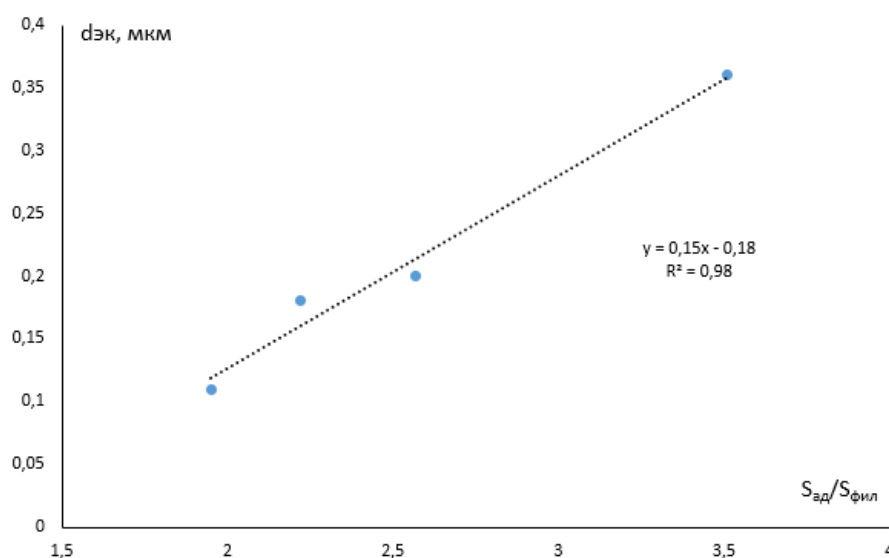


**Рисунок 2.8.3** - Функциональная зависимость  $d_{эк} = f(S_{уд.ад}/S_{уд.ф})$  для полиминерального песка

Таким образом, активность поверхности порошковых систем является функцией состояния, по величине которой можно проводить оценку и сравнительный анализ реакционной способности различных по физико-химической природе дисперсных систем. Для корректного определения данной функции состояния для порошков различной природы необходимо применять адсорбционные методы определения удельной поверхности. Тем не

менее, удельная поверхность, установленная методом газопроницаемости в сочетании с аналогичной величиной, определенной сорбционным методом, является важным критерием, позволяющим судить об ожидаемой эффективности процесса механического размола сырьевого материала известного минерального состава.

## **2.9 Концепция определения кинетических характеристик твердофазных реакций с учетом энергетических параметров взаимодействующих компонентов**

При оптимизации процесса подбора компонентного состава сложной смеси, состоящей из твердой порошковой минеральной фазы и раствора (суспензии) связующего (вяжущего) приходится решать задачу по выбору критерия оптимизации. Таким критерием, на наш взгляд, может являться скорость топохимической реакции или ее кинетические параметры и, прежде всего, константа скорости. В этом случае экспериментальную работу по сравнительной оценке кинетических констант скоростей необходимо проводить, используя отработанный нами прием пробоподготовки основной анализируемой пробы в виде уплотненного (запрессованного) минерального порошка на поверхность которого наносится реагент в виде раствора или суспензии. Другой экспериментальный прием может быть связан со смешением реагирующих дисперсных систем с последующим доведением смеси до возможно минимальной влажности. В этом (последнем) случае определяется энергетическая характеристика поверхности после взаимодействия, поэтому, для определения константы скорости необходимо повторять эксперимент, варьируя массовые или объемные концентрации реагентов.

Учитывая, что реакционная способность твердых тел определяется активностью поверхности (наличием реакционных центров – мест на поверхности твердого тела, где начинается химическая реакция), можно решить кинетические задачи, используя величину относительного изменения

свободной поверхностной энергии, экспериментально измеряя краевой угол на границе раздела фаз и рассчитывая величину поверхностного натяжения любым известным способом. В нашем случае, так как уточнены многие методические вопросы, лучше использовать методы Г.А. Зисмана или ОВРК.

Ранее к твердофазным относили только те реакции, участники и продукты которых находятся в твердой фазе [222]. В последнее время круг объектов исследования науки о твердофазных превращениях расширен, и в него входят любые реакции с участием твердых тел [107 - 113]. Все твердофазные реакции многостадийны и характеризуются как минимум индукционным периодом, периодом наиболее эффективного взаимодействия и заключительной стадией. Поэтому одной из важных задач кинетического описания данных процессов является определение скорости при достижении в системе квазистационарного режима (период наиболее эффективного взаимодействия), при котором скорость подвода вещества равна скорости расходования в результате химической реакции. Так как скорость реакции определяется изменением количества исходного вещества или продукта в единицу времени, то для экспериментального изучения скорости реакции между компонентами, находящимися в твердых фазах, необходимо выбрать какое-либо свойство реакционной системы, которое бы зависело от степени превращения веществ.

Для гомогенных реакций в качестве характеристики скорости процесса традиционно используется концентрация реагентов. Для реакций, протекающих на границе раздела фаз, концентрация в объемной фазе может быть практически постоянна, но изменяется количество реагента в поверхностном слое. Для таких реакций при оценке скорости процесса используют степень превращения ( $\alpha$ ) [110, 112, 223, 224]:

$$\alpha = \frac{v_0 - v_t}{v_0}, \quad (2.9.1)$$

где  $v_0$  и  $v_t$  – начальное и текущее количество вещества в жидкой фазе.

Понятно, что при  $t=0$   $v_0=v_t$  и  $\alpha=0$ ; при  $t=\infty$   $v_t=0$  и  $\alpha=1$ . Удельная скорость твердофазной реакции (скорость реакции, отнесенная к единице реакционной поверхности) будет равна:

$$V_{\text{уд}} = \frac{1}{S} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (2.9.2)$$

где  $S$  – удельная поверхность твердой фазы.

Учитывая, что твердофазные реакции представляют собой химические превращения, характеризующиеся первым порядком, основное кинетическое уравнение будет иметь следующий вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kS(\alpha), \quad (2.9.3)$$

где  $k$  – константа скорости твердофазного процесса.

Обычно кинетическое исследование включает два этапа: экспериментальное определение зависимости степени или скорости превращения от времени и ее математическое описание; оценку кинетических параметров реакции и их интерпретация в соответствии с природой происходящих процессов. Поэтому практическое решение уравнения (2.9.3) на основе экспериментальных результатов является обязательным.

Вместе с тем получить какое-то общее уравнение, пригодное для реакции в целом, без ряда допущений и упрощений вряд ли возможно. Это связано с тем, что твердофазные реакции складываются из ряда стадий, кинетика которых описывается различными закономерностями. Однако учитывая, что реакционная способность твердых тел определяется не их химическим и фазовым составом, а активностью поверхности (наличием реакционных центров – мест на поверхности твердого тела, где начинается химическая реакция), можно, допуская  $S=\text{const}$ , решить вышеперечисленные кинетические задачи. Поскольку изменение состояния поверхности связано с изменением ее поверхностной энергии, то согласно [119, 225, 498, 499] вместо степени превращения вещества для твердофазных (и в частности топохимических реакций), протекающих на поверхности твердого тела,

удобнее использовать величину относительного изменения поверхностной энергии,  $\delta E$  ( $\delta$  – относительное изменение величины):

$$\delta E = \frac{E_0 - E_t}{E_0}, \quad (2.9.4)$$

где  $E_0$  и  $E_t$  – начальное и текущее состояние реагирующей поверхности.

Если исходить из классических представлений коллоидной химии [52], поверхностная энергия системы определяется произведением двух величин, а именно, поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и удельной поверхности ( $S$ ) анализируемого объекта:

$$E = \sigma \cdot S, \quad (2.9.5)$$

Тогда

$$\delta E = 1 - \frac{\sigma_t}{\sigma_0}, \quad (2.9.6)$$

И основное кинетическое уравнение топохимического процесса с учетом изменения поверхностной энергии будет иметь следующий вид:

$$\frac{d\left(1 - \frac{\sigma_t}{\sigma_0}\right)}{dt} = k \cdot S \cdot \left(1 - \frac{\sigma_t}{\sigma_0}\right), \quad (2.9.7)$$

Следует отметить, что данное кинетическое уравнение применимо для системы, находящейся в квазиравновесном состоянии. Поэтому при интегрировании выражения (2.9.7) необходимо выбрать начальный временной период  $t_1$  (достижения времени окончания индукционного периода взаимодействия и выравнивания скоростей подвода и расходования вещества в результате химической реакции), что и будет соответствовать параметру  $\sigma_1$  (при этом  $\sigma_0 \neq \sigma_1$ ).

Для упрощения записи уравнений введем следующие обозначения:

$$K = k \cdot S, \quad (2.9.8)$$

$$1 - \frac{\sigma_t}{\sigma_1} = z, \quad (2.9.9)$$

Тогда в интегральном виде выражение (2.9.7) будет иметь следующий вид (при  $t > t_1$ ):

$$\int_{z_1}^{z_t} \frac{dz}{z} = K \int_{t_1}^t dt, \quad (2.9.10)$$

После интегрирования получаем:

$$\ln \frac{z_t}{z_1} = K(t - t_1), \quad (2.9.11)$$

Учитывая, что при  $t_1$  (начальное произвольно выбранное экспериментальное время периода квазиравновесия)

$$z_1 = 1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_0}, \quad (2.9.12)$$

а при  $t$  (конечное произвольно выбранное экспериментальное время периода квазиравновесия)

$$z_t = 1 - \frac{\sigma_t}{\sigma_1}, \quad (2.9.13)$$

после преобразований можно получить:

$$\ln \frac{\sigma_1 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_1} = K(t - t_1) - \ln \frac{\sigma_0}{\sigma_1}, \quad (2.9.14)$$

Применимость уравнения (2.9.14) проверяется с помощью графического построения функциональной зависимости, имеющей линейный характер:

$$\ln \frac{\sigma_1 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_1} = f(t - t_1), \quad (2.9.15)$$

Тангенс угла наклона данной зависимости (2.9.15) позволяет оценить величину константы скорости с учетом известной удельной поверхности контакта реагирующих компонентов.

Таким образом, предлагаемая модель расчета основной кинетической характеристики, константы скорости через степень изменения активности поверхности (наличие активных центров), дает возможность проводить сравнительный анализ интенсивности протекающих изменений, например, порошковой системы, повышения или понижения, при изменении внешних факторов, ее реакционной способности.

## 2.10 Выводы по главе

На основании вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. При оптимизации состава композиции на основе минеральных высокодисперсных (порошковых) систем, полученных путем механической дезинтеграции сырьевых материалов горных пород, важнейшей характеристикой является энергетическое состояние системы, оцениваемое по величине поверхностной энергии ( $E_s$ ), а удельные величины площади поверхности и свободной поверхностной энергии (численно равной поверхностному натяжению) являются информативными критериями, характеризующими способность конденсированной системы к трансформационным превращениям под воздействием факторов различной природы.

2. Предложена энергетическая модель оценки механоактивации по критериям активности поверхности и фрактальной размерности. Введенное понятие активности поверхности порошков характеризует долю общего запаса генетически обусловленной потенциальной энергии системы, перешедшей в свободную поверхностную энергию при механоактивации сырья. Фрактальная размерность является показателем изменения морфологии поверхности, образованной частицами дисперсного материала.

3. На основе классических представлений кристаллохимии показан возможный алгоритм расчёта основных физико-химических показателей кристаллической структуры минералов сапонита и серпентина: плотности заполнения элементарных ячеек, прочности химических связей, показателя структурной плотности кристаллической решётки. Кристаллохимический показатель структурной плотности минералов, рассчитанный на основе данных о размерных величинах химической связи элементов в узлах кристаллической решётки и координационных чисел этих элементов может служить индикатором направленности процесса модификации минерального сырья.



4. Факторами оптимизации состава минеральных композиций при использовании в качестве одного или нескольких компонентов дисперсных составляющих служат изменение изобарно-изотермического потенциала поверхности и относительное изменение поверхностной энергии под влиянием условий получения высокодисперсных систем. Предложены и апробированы на реальных объектах модели для количественного расчета этих факторов. Данный подход позволяет на основе значений изменения энергии Гиббса определить области термодинамической совместимости минеральных компонентов, по относительному изменению поверхностной энергии – рациональный состав смеси, характеризующийся интенсивным ван-дер-ваальсовым взаимодействием частиц дисперсных фаз.

5. Дополнительным критерием оптимизации состава и выбора компонентов минеральных порошковых композиций, позволяющих получить максимальный эффект дисперсионного взаимодействия, является постоянная Гамакера. Предложен и отработан способ определения аналоговой величины этой постоянной для порошковых систем. Установлено, что величина аналоговой постоянной Гамакера является функцией отклика природы анализируемых материалов, а наличие функциональной взаимосвязи между аналоговой постоянной Гамакера и составом испытываемых образцов делает возможным обоснование выбора количественного содержания компонентов, дающих максимальный ван-дер-ваальсовый эффект.

6. Согласно теории Б. В. Дерягина, образования тонкой пленки смачивающей рабочей жидкости на поверхности анализируемых объектов, предложена гипотеза о том, что данная тонкая пленка имеет краевой угол смачивания переходной области «пленка-объемная фаза», величина которого определяется природой поверхности и свойствами смачивающей жидкости. Значение данного параметра рационально рассчитывать исходя из функциональной зависимости, связывающей равновесный краевой угол смачивания и поверхностное натяжение используемых жидкостей, а краевой угол смачивания переходной области может быть дополнительным

количественным критерием выбора совместимых по своей природе материалов.

7. Установлено, что при реализации метода определения поверхностного натяжения (удельной свободной поверхностной энергии) минеральных порошков на основе кварцсодержащих горных пород методом ОВРК (Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) необходимо учитывать не только смачиваемость поверхности опытных образцов рабочими жидкостями, но и ее шероховатость, препятствующую растеканию капли жидкости на границе раздела фаз. В качестве критерия оптимизации условий пробоподготовки целесообразно использовать коэффициент детерминации функциональной зависимости косинуса угла смачивания поверхности опытных образцов рабочими жидкостями (декан, глицерин, вода) от дисперсионной составляющей их поверхностного натяжения.

8. В качестве критерия количественной энергетической классификации сырья горных пород и смесей на их основе для получения строительных композитов целесообразно использовать величину активности поверхности. Активность поверхности порошковых систем является функцией состояния, по величине которой можно проводить ранжирования и сравнительный анализ реакционной способности различных по физико-химической природе дисперсных систем. Для корректного определения данной функции состояния для порошков различной природы необходимо применять адсорбционные методы определения удельной поверхности. Тем не менее, удельная поверхность, установленная методом газопроницаемости в сочетании с аналогичной величиной, определенной сорбционным методом, является важным критерием, позволяющим судить об ожидаемой эффективности процесса механического размолла сырьевого материала известного минерального состава. Кроме того, количественная величина активности поверхности является мерой активации поверхности материала при проведении процесса его механического помола.

9. Для кинетического описания топохимических процессов, протекающих на активных центрах поверхности, в качестве основного информационного параметра предложено использовать значение поляризационной составляющей поверхностного натяжения, определяемой по углу смачивания поверхности рабочими жидкостями и последующим расчетом искомой величины по методу ОВРК (Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле). Предложенная кинетическая модель топохимических реакций позволяет изучить кинетику, механизм и рассчитать константу скорости процесса взаимодействия в твердых системах.

Таким образом, в данной главе представлены основные методические подходы к термодинамическому описанию процессов, происходящих на границе раздела фаз в сложных минеральных композициях, рассматриваемых нами в качестве «модельных систем». Далее в работе будет подробно рассмотрено применение данного подхода для создания функциональных композитов строительного назначения на основе природного и техногенного сырья Архангельской области.

### **3 САПОНИТСОДЕРЖАЩИЙ ОТХОД – СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС ИНДУСТРИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В процессе обогащения кимберлитовых руд песчано-глинистые породы в обводненном состоянии направляются в специальные накопители («хвостохранилища»), где ежегодно складывается до 4 млн. т.

Наблюдения за процессом седиментации в полевых условиях показывают, что формирующиеся высокодисперсные отложения обладают низкой седиментационной активностью, слабой водоотдачей, что требует выполнения специальных мероприятий по их принудительному осаждению. В связи с этим разработка технологии процесса осветления оборотной воды с выделением твердой сапонитсодержащей фазы из этой суспензии с содержанием сапонита не ниже 60-70% и остаточной влажностью 10-15% является актуальной задачей, имеющей как экологическое (возможность использования оборотной воды в технологическом цикле), так и не менее важное (с точки зрения расширения минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов) индустриальное значение [479].

В данной главе подробно рассмотрен разработанный нами способ выделения сапонитсодержащего материала из оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд коагуляционным методом, а также обсуждены результаты исследований по установлению закономерностей процесса электролитной коагуляции сапонитсодержащей твердой фазы суспензии оборотной воды для научного обоснования рецептурно-технологических принципов получения сапонитсодержащего материала с последующей его модификацией в активный компонент для вяжущих композиций при получении, например, морозостойких мелкозернистых бетонов [232-234], магнезиальных вяжущих, новых теплоизоляционных материалов [235] и керамических изделий [236, 237], для упрочнения грунтов в геотехническом строительстве [238, 239]<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Исследование сырьевых и синтезированных материалов проводилось в лабораториях кафедры «Материаловедения, реставрации и экологии в строительстве» САФУ имени М.В. Ломоносова и кафедры «Строительного материаловедения, изделий и конструкций», Центра высоких технологий (ЦВТ) БГТУ им. В.Г. Шухова.

### 3.1 Характеристика агрегативной устойчивости сапонитсодержащей суспензии оборотной воды

Для выбора возможного способа разрушения суспензии воспользуемся основными положениями классической теории молекулярного взаимодействия между микрообъектами, предложенной еще Б. В. Дерягиным. Согласно этой теории, энергия взаимодействия между частицами связана с природой контактирующих частиц и характеризуется постоянной Гамакера [105]. В то же время, согласно Бойновичу [196], постоянная Гамакера связана с энергией взаимодействия частиц, разделенных прослойкой третьей фазы. Значение постоянной Гамакера ( $A$ ) для некоторых веществ (и систем) можно найти в литературе, например, в [240]. Как было отмечено выше (глава 2), при классическом подходе выполнить эксперимент для определения  $A$  – довольно непростая задача. Однако развитые теоретические положения физико - химии поверхностных явлений позволяют с успехом применять метод расчета постоянной Гамакера, основанный на определении и сравнении равновесного краевого угла смачивания ( $\theta_0$ ) поверхности анализируемого материала с эталонными (с известным значением поверхностного натяжения ( $\sigma_{жс}$ )) рабочими жидкостями.

Другой составляющей энергетического потенциала взаимодействующих частиц при оценке эффективности действия электролита является энергия электростатического отталкивания, которая определяется исходя из экспериментальных значений дзета-потенциала взаимодействующих частиц. В настоящее время существующая инструментальная база позволяет достаточно легко справиться с этой экспериментальной задачей.

Оценка агрегативной устойчивости коллоидной системы по балансу энергетических потенциалов притяжения ( $U_{np}$ ) и отталкивания ( $U_{omm}$ ) частиц на примере суспензии оборотной воды, полученной в процессе обогащения кимберлитовых руд алмазодобывающей промышленности, и определение рациональных условий ее осветления, проведена нами в работе [241].

Аналоговую величину постоянной Гамакера рассчитывали для сапонитсодержащей твердой фазы, выделенной из суспензии путем самопроизвольного осаждения, пользуясь установленной линейной функциональной зависимостью  $\cos(\theta_0) = f(1/\sigma_{жс})$  [242]. По величине углового коэффициента этой зависимости для опытных образцов, полученных при различной нагрузке уплотнения, рассчитывали аналоговую величину  $A_{p0l}$ . Аналоговую величину постоянной Гамакера ( $A_{m0l}$ ) ССМ определяли путем экстраполяции функциональной зависимости  $A_{p0l} = f(p)$  на значение  $p=0$ . Аналоговое значение постоянной  $A_{m1l}$  рассчитывали по выражению (2.7.2.10), учитывая определенное в работе [243] значение  $A_{00} = 3,92 \cdot 10^{-20}$  Дж для водно-этанольных растворов (концентрации от 50 до 96 %).

Расчет значений энергии притяжения ( $U_{np}$ ) и энергии отталкивания ( $U_{omm}$ ) проводился с использованием следующих математических выражений [244]:

$$U_{отт} = 2\pi\epsilon\epsilon_0\varphi^2 r \ln(1 + e^{\vartheta h}) \quad (3.1.1)$$

$$U_{пр} = \frac{A_{m1l}r}{12h} \quad (3.1.2)$$

где  $r$  – радиус частиц (для данного расчета допускаем, что частицы имеют сферическую симметрию);  $\varphi$  – потенциал поверхности (численно равен  $\zeta$ -потенциалу);  $v$  – величина, обратная толщине поверхностного слоя ( $v=1/\lambda$ );  $h$  – минимальное расстояние между поверхностями взаимодействующих частиц;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (вода), Ф/м;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $A_{m1l}$  – сложная постоянная молекулярных сил взаимодействия (аналоговая постоянная Гамакера для ССМ).

$$\vartheta = \left( \frac{2F^2 I}{\epsilon\epsilon_0 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.3)$$

где  $I$  – ионная сила раствора,  $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ;  $c_i$  – концентрация ионов в растворе,  $z_i$  – величина заряда иона;  $F$  – постоянная Фарадея,  $F = 9,65 \cdot 10^4$  Кл/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль·К).

**Таблица 3.1.1** - Углы смачивания поверхности образцов ССМ водно-спиртовыми растворами с разной концентрацией этанола

| Усилие<br>прессования,<br>т | Концентрация<br>этанола, % | $\sigma_{жс}$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup> | Угол смачивания, град |            |            |                                   | $\cos \theta_0$ |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------|------------|-----------------------------------|-----------------|
|                             |                            |                                       | $\theta_1$            | $\theta_2$ | $\theta_3$ | $\theta_{\text{сред}} = \theta_0$ |                 |
| 2                           | 50                         | 31,31                                 | 32,54                 | 32,31      | 32,47      | 32,44                             | 0,8440          |
|                             | 60                         | 28,42                                 | 30,20                 | 30,66      | 30,91      | 30,59                             | 0,8800          |
|                             | 70                         | 28,11                                 | 25,69                 | 25,88      | 26,11      | 25,89                             | 0,8996          |
|                             | 80                         | 27,34                                 | 24,00                 | 25,31      | 24,75      | 24,69                             | 0,9086          |
|                             | 90                         | 26,68                                 | 23,81                 | 23,55      | 23,21      | 23,52                             | 0,9169          |
|                             | 96                         | 24,74                                 | 21,44                 | 22,13      | 22,63      | 22,07                             | 0,9267          |
| 3                           | 50                         | 31,31                                 | 28,76                 | 28,92      | 29,12      | 28,93                             | 0,8752          |
|                             | 60                         | 28,42                                 | 27,79                 | 28,20      | 28,03      | 28,01                             | 0,8829          |
|                             | 70                         | 28,11                                 | 26,77                 | 27,01      | 26,58      | 26,79                             | 0,8927          |
|                             | 80                         | 27,34                                 | 24,45                 | 24,91      | 23,99      | 24,45                             | 0,9103          |
|                             | 90                         | 26,68                                 | 22,69                 | 23,88      | 23,72      | 23,43                             | 0,9175          |
|                             | 96                         | 24,74                                 | 21,14                 | 21,43      | 20,81      | 21,13                             | 0,9328          |
| 5                           | 50                         | 31,31                                 | 27,97                 | 27,38      | 27,85      | 27,73                             | 0,8851          |
|                             | 60                         | 28,42                                 | 27,00                 | 26,59      | 27,00      | 26,86                             | 0,8921          |
|                             | 70                         | 28,11                                 | 25,12                 | 24,53      | 24,96      | 24,87                             | 0,9073          |
|                             | 80                         | 27,34                                 | 23,91                 | 24,25      | 23,99      | 24,05                             | 0,9132          |
|                             | 90                         | 26,68                                 | 22,10                 | 21,27      | 21,54      | 21,64                             | 0,9295          |
|                             | 96                         | 24,74                                 | 17,25                 | 17,81      | 18,42      | 17,83                             | 0,9520          |
| 7                           | 50                         | 31,31                                 | 26,89                 | 26,97      | 26,88      | 26,91                             | 0,8917          |
|                             | 60                         | 28,42                                 | 26,01                 | 26,41      | 25,73      | 26,05                             | 0,8984          |
|                             | 70                         | 28,11                                 | 23,33                 | 23,74      | 23,25      | 23,44                             | 0,9175          |
|                             | 80                         | 27,34                                 | 22,48                 | 22,53      | 22,56      | 22,52                             | 0,9237          |
|                             | 90                         | 26,68                                 | 20,71                 | 20,51      | 20,45      | 20,56                             | 0,9363          |
|                             | 96                         | 24,74                                 | 17,33                 | 17,49      | 17,80      | 17,54                             | 0,9535          |

**Таблица 3.1.2** - Коэффициенты « $a$ » и « $b$ » линейных уравнений  $\cos \theta_0 - 1 = a/\sigma_{жс} + b$  и аналоговая постоянная Гамакера  $A_{mp01}$  для образцов, полученных при различном усилии прессования

| Усилие<br>прессования, т | Коэффициенты |        | $R^2$ | $A_{p01} \cdot 10^{20}$ , Дж |
|--------------------------|--------------|--------|-------|------------------------------|
|                          | $a$          | $-b$   |       |                              |
| 2                        | 0,0101       | 0,4709 | 0,89  | 2,17±0,28                    |
| 3                        | 0,0075       | 0,3683 | 0,90  | 1,63±0,98                    |
| 5                        | 0,0084       | 0,3912 | 0,91  | 1,82±0,16                    |
| 7                        | 0,0079       | 0,3642 | 0,90  | 1,71±0,17                    |

В таблице 3.1.1 представлены экспериментальные результаты по определению угла смачивания ( $\theta_0$ ) поверхности опытных образцов ССМ,

полученных при различном усилии прессования. Для расчета аналоговой величины постоянной Гамакера были построены функциональные зависимости  $\cos(\theta_0) - 1 = f(1/\sigma_{жс})$ . В таблице 3.1.2 указаны коэффициенты «a» и «b» линейных уравнений вида  $\cos\theta_0 - 1 = a/\sigma_{жс} + b$ , которые позволили рассчитать аналоговую постоянную Гамакера для образцов, полученных при различном усилии прессования ( $A_{p01}$ ). Выполненные эксперименты дали возможность получить функциональную взаимосвязь между  $A_{m01}^*$  и  $p$  (рисунок 3.1.1), которая подчиняется линейному уравнению:

$$A_{m01}^* = 0,06 \cdot 10^{-18} p + 2,08 \cdot 10^{-20}.$$

Эти данные позволили рассчитать аналоговую постоянную Гамакера  $A_{m01}$  путем экстраполяции данной линейной зависимости на  $p = 0$ . Проведенные расчеты показали, что  $A_{m01} = 2,08 \cdot 10^{-20}$  Дж

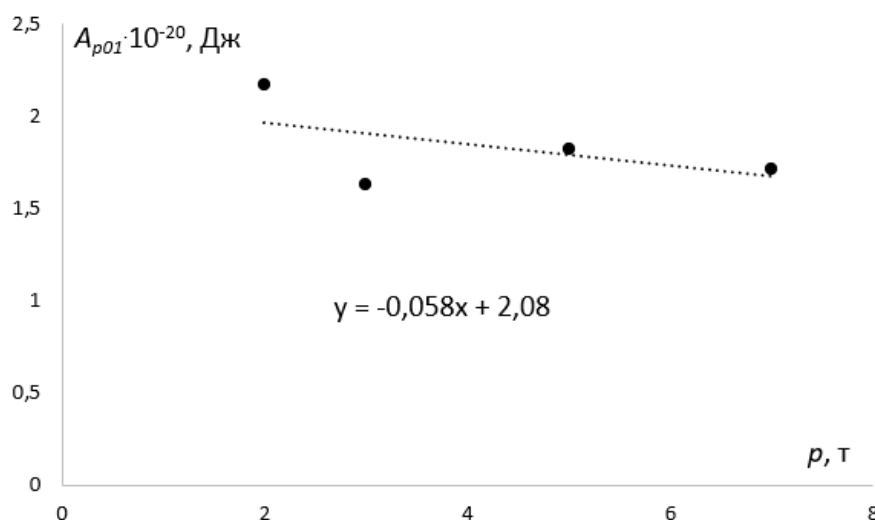


**Рисунок 3.1.1** – Функциональная зависимость  $A_{p01}=f(p)$

Полученные значения усредненных размерных характеристик частиц твердой фазы суспензии ( $397 \pm 98$  нм) и их  $\zeta$ -потенциал ( $\zeta = -29 \pm 2$  мВ) позволили по выражениям (3.1.1) и (3.1.2) рассчитать энергию отталкивания ( $U_{omm}$ ) и энергию притяжения ( $U_{np}$ ) в дисперсионной системе. Установлено, что при сближении частиц за счет броуновского (теплового) движения на расстояние, например, от 200 до 20 нм (сопоставимо значениям среднего



радиуса частиц) энергия отталкивания значительно преобладает над энергией притяжения, связанной с ван-дер-ваальсовыми силами притяжения. Так,  $U_{omm} \approx 5,22 \cdot 10^{-19}$  Дж, а  $U_{np} \approx 0,97 \cdot 10^{-19}$  Дж. Данный факт обуславливает агрегативную устойчивость суспензии, что и делает затруднительным использование оборотной воды без ее специальной обработки.

Для уменьшения электростатического барьера взаимодействия между частицами (условие  $U_{np} \geq U_{omm}$ ) необходимо практически в 5 раз уменьшить потенциал отталкивания. Данный эффект может быть достигнут путем уменьшения величины  $\zeta$ -потенциала, например, до величины примерно 12 мВ. Однако следует ожидать, что в этом случае скорость роста частиц будет наиболее высокой. Вместе с тем процесс их конгломерации (нарушение агрегативной устойчивости) вероятно должен наблюдаться и при более высоких значениях дзета-потенциала. Исходя из коллоидно-химических закономерностей процесса разрушения коллоидных систем, наиболее действенным приемом снижения величины электрокинетического потенциала является введение в систему раствора электролита.

Результаты определения  $\zeta$ - потенциала при добавлении в суспензию различных электролитов показали, что при их концентрации в реакционной среде 0,15 моль/л абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала снижается от -29 (исходная суспензия) до -20, -19 и -8 мВ при добавлении KCl,  $MgCl_2$  и  $Al_2(SO_4)_3$ , соответственно.

Отмечено, что эффективность снижения концентрации взвешенных частиц сапонитсодержащей суспензии за время выдержки 30 мин в случае применения растворов хлорида калия и магния практически достигает 99 %. При использовании сульфата алюминия за этот же период времени, несмотря на наличие многозарядного иона-коагулянта, этот показатель достигает порядка 90 %. Объяснением данного факта может быть параллельно протекающий процесс гидролиза сульфата алюминия, в результате которого часть  $Al^{3+}$  расходуется на образование основной соли, дающей фоновую

концентрацию взвешенных компонентов. Проведенный эксперимент по измерению количества взвешенных веществ во времени в растворе сульфата алюминия при отсутствии в реакционной среде сапонитсодержащей суспензии показал нестабильный характер раствора по измеряемому параметру.

### **3.2 Применение метода электролитной коагуляции для выделения сапонитсодержащего материала из оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд**

Возможности отделения сапонитсодержащего материала из суспензии оборотной воды рассматривались в работах [245 - 247]. Из этих исследований можно выделить метод, предложенный в [246, 247], основанный на процессе очистки оборотной воды, накапливающейся при обогащении кимберлитовых руд, методом электролитной коагуляции (введение электролита  $MgCl_2$ ). Основополагающие положения электролитной коагуляции базируются на теории ДЛФО [244], которая рассматривает баланс молекулярных сил притяжения и сил ионно-электростатического отталкивания, действующих между частицами. Нарушение агрегативной и кинетической устойчивости практически любой коллоидной (микрогетерогенной) системы связано с фактором уменьшения заряда частиц твердой фазы (взвеси), который в идеальном случае может достигать нулевого значения. В последнем идеальном варианте коллоидные частицы находятся в изоэлектрическом состоянии (электрокинетический потенциал, т. е. дзета-потенциал равен нулю). Однако для нарушения устойчивости взвесей зачастую достаточно снизить величину дзета-потенциала частиц до некоторого критического значения, которое определяется природой вещества частицы. Известно, что одним из эффективных приемов, позволяющим достичь данного эффекта, является введение в реакционную смесь раствора электролита, что приведет в

итоге к укрупнению частиц твердой фазы суспензии и смещению седиментационно-диффузного равновесия в сторону образования сапонитсодержащего осадка.

Для проведения экспериментов в качестве добавляемого электролита нами был использован раствор  $\text{MgCl}_2$  различной концентрации. Выбор данного электролита связан с тем, что водные растворы этой соли не подвержены процессу гидролиза, и, следовательно, расчетная концентрация противоионов ( $\text{Mg}^{2+}$ ), вводимая в систему, не требует учета потерь реакционных частиц на побочно протекающие химические трансформации. В первую очередь, нами определена оптимальная концентрация вводимого раствора  $\text{MgCl}_2$ , добавление которой вызывает нарушение седиментационно-диффузионного равновесия в реакционной среде. На рисунке 3.2.1 представлена зависимость коэффициента пропускания ( $T$ ) суспензии от концентрации раствора  $\text{MgCl}_2$  при выдержке реакционной смеси 80 мин. Проведенные эксперименты показали, что добавление к суспензии сапонита раствора соли  $\text{MgCl}_2$  значительно увеличивает скорость седиментации частиц твердой фазы, причем эффективное время действия электролита во всех сериях эксперимента составляет 80...90 минут.

Для расчета текущей скорости процесса осветления суспензии как величины, равной  $\nu = dT/d\tau$ , проведена аппроксимация функциональных зависимостей  $T = f(\tau)$  для оптимальных концентраций электролита различными полиномами. Данная операция показала, что наилучший коэффициент корреляции для всех серий экспериментов имеют полиномы четвертой степени, которые имеют следующий вид:

$$T_0 = a_1\tau^4 + a_2\tau^3 + a_3\tau^2 + a_4\tau + b \quad (3.2.1)$$

В таблице 3.2.1 приведены значения коэффициентов уравнения 3.2.1 для холостых испытаний и испытаний с оптимальной концентрацией электролита (хлорида магния).

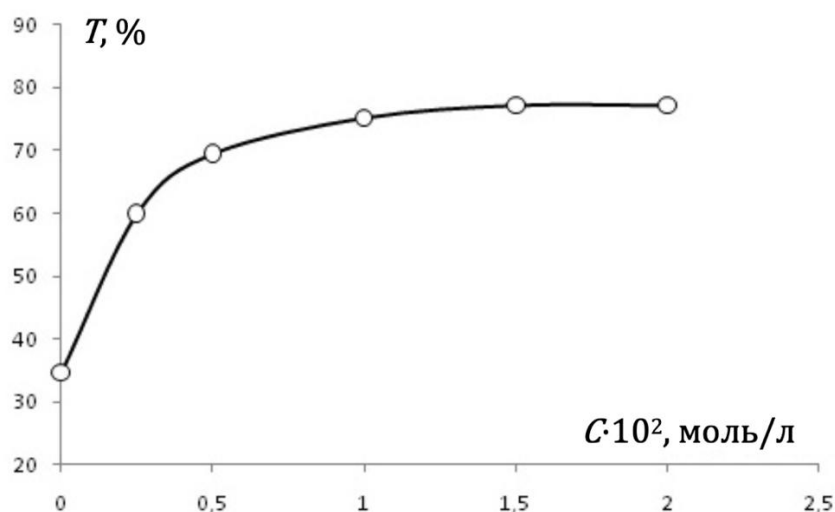


**Рисунок 3.2.1** - Изменение коэффициента пропускания ( $T$ ) суспензии в зависимости от концентрации раствора  $\text{MgCl}_2$  ( $C$ ) при выдержке реакционной смеси 80 мин

**Таблица 3.2.1-** Значения коэффициентов уравнения (3.2.1)

| Концентрация электролита, моль/л | Коэффициенты      |                     |                      |                       |      |
|----------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|------|
|                                  | $a_1$             | $a_1$               | $a_1$                | $a_1$                 | $b$  |
| 0,015                            | $6 \cdot 10^{-6}$ | $-12 \cdot 10^{-4}$ | $68,9 \cdot 10^{-3}$ | $-19,9 \cdot 10^{-2}$ | 3,49 |
| 0                                | $8 \cdot 10^{-9}$ | $-2 \cdot 10^{-6}$  | $-2,0 \cdot 10^{-4}$ | $8,67 \cdot 10^{-2}$  | 0,23 |

Полученные данные показывают, что максимальная скорость осветления суспензии при введении электролита имеет значение  $1,31 \text{ мин}^{-1}$ , которая достигается уже за 30 минут после введения  $\text{MgCl}_2$  концентрацией 0,015 моль/л. К временному интервалу 90 минут скорость процесса осветления суспензии практически равна нулю, что свидетельствует о завершении седиментации частиц в данных условиях. В отличие от этого результаты расчета текущей скорости самопроизвольного осветления суспензии показали практически равномерное увеличение данного параметра, который достигает своего максимума к 90 минут эксперимента ( $1,05 \text{ мин}^{-1}$ ).

Параллельно с проводимым экспериментом по осветлению исследуемой суспензии определялся размер частиц (диаметр  $D$ ) и дзета-потенциал методами измерения динамического и электрофоретического светорассеяния на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала DelsaNano. Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице 3.2.2.

**Таблица 3.2.2** - Значения  $\xi$  - потенциала и размера частиц суспензии

| Концентрация электролита, моль/л | Время выдержки, мин | $\xi$ - потенциал, мВ | D, нм    | Индекс полидисперсности |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------|----------|-------------------------|
| 0                                | 0                   | -20,62                | 2300±100 | 0,891                   |
|                                  | 30                  | -16,78...-19,27       |          | 0,750                   |
|                                  | 60                  |                       |          | 0,690                   |
|                                  | 90                  |                       | 2500     | 0,653                   |
|                                  | 120                 |                       | 2700     | 0,611                   |
| 0,015                            | 0                   | -20,35                | 2700     | 0,641                   |
|                                  | 30                  | -6,71...-10,36        | 5200     | 1,484                   |
|                                  | 60                  |                       | 3600     | 0,985                   |
|                                  | 90                  |                       | 3600     | 0,928                   |
|                                  | 120                 |                       | 3700     | 0,991                   |

Экспериментальные результаты показали, что абсолютная величина дзета-потенциала частиц дисперсной фазы исследуемой суспензии имеет значение меньше, чем 35 мВ. Для большинства зольей это значение потенциала является критическим, то есть если  $\xi > |35|$  мВ, коагуляция не наблюдается. Коагуляция в коллоидных системах наступает значительно раньше, чем золь достигает изоэлектрического состояния (дзета-потенциал равен нулю) и идет тем быстрее, чем ниже значения дзета-потенциала [248]. В нашем случае сапонинсодержащие частицы, имея поверхностный заряд порядка ( $\xi$ -потенциал)  $\xi = -20$  мВ, способны самопроизвольно укрупняться, преодолевая электростатический барьер за счет сил взаимного притяжения. Однако данный процесс протекает с невысокой скоростью. Добавление электролита вызывает резкое уменьшение поверхностного заряда частиц. Частицы достигают практически изоэлектрического состояния  $\xi = -7...-10$  мВ, что вызывает значительное увеличение их размера за первые 30 минут и, как следствие, значительное ускорение процесса осветления суспензии. При этом необходимо заметить, что индекс полидисперсности исходной суспензии значительно повышается после добавления в нее электролита, что может свидетельствовать о наличии в системе как крупных способных быстро седиментировать образований, так и небольших по размерам частиц, для

которых характерна медленная седиментация. Следует обратить внимание на факт, связанный с наличием максимума размера частиц при 30 минут. На наш взгляд, это можно объяснить значительным уменьшением частичной концентрации раствора, что, в свою очередь, приводит к уменьшению контактов между частицами, приводящих к их укрупнению.

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать истинную скорость седиментации частиц ( $U$ ) исследуемой суспензии. Так, исходя из классических положений теории седиментационной устойчивости коллоидных систем [242, 248] и учитывая, что суспензии с достаточно большими частицами являются кинетически неустойчивыми образованиями, можно записать:

$$f = V(d - d_0)g \quad (3.2.2)$$

где  $f$ - сила тяжести, действующая на оседающую частицу;  $V$  - объем частицы;  $g$  - ускорение свободного падения;  $d$  и  $d_0$  - плотности сапонитсодержащей глинистой частицы и воды ( $0,998 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) [104].

Плотность вещества дисперсной фазы определяли после ее предварительного выделения, высушивания и размола на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 до размера 1 мкм стандартным методом [246]. Так, истинная плотность сапонитсодержащей твердой фазы составила  $2,555 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

Сила  $f$  постоянна и под ее действием частица движется в дисперсионной среде равномерно ускоренно. Одновременно с силой тяжести на частицу действует сила вязкого сопротивления среды  $f^1$ :

$$f^1 = 3\pi D\eta U \quad (3.2.3)$$

где  $D$  – диаметр частицы;  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды ( $1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$  [177]);  $U$  – скорость седиментации частицы.

Когда  $f = f^1$  частица начинает двигаться с постоянной максимальной скоростью, которую можно рассчитать по следующему выражению:

$$U = \frac{V(d - d_0)g}{3\pi D\eta} \quad (3.2.4)$$

С учетом, что  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  ( $r$ - радиус частицы), выражение 3.2.4 принимает вид

$$U = \frac{D^2(d - d_0)g}{18\eta} \quad (3.2.5)$$

По уравнению 3.2.5 рассчитывались истинные скорости седиментации частиц сапонитсодержащей суспензии в случаях холостого опыта и опыта с добавлением электролита. Так, самопроизвольное осаждение частиц твердой фазы характеризуется практически постоянной скоростью, равной  $\sim 1,6$  см/ч. При введении в суспензию  $\text{MgCl}_2$  концентрацией  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л скорость седиментации частиц увеличивается до  $\sim 8,8$  см/ч. При этом степень очистки оборотной воды достигает 80 %.

Вместе с тем установлено, что эффективность осветления суспензии оборотной воды под действием растворов хлоридов калия и магния практически одинакова. Однако учитывая, что сапонит имеет трехслойную структуру, содержащую ионы магния [242, 481], в качестве электролита-коагулянта, исходя из принципа «сродства структур», в дальнейших исследованиях использовали растворы  $\text{MgCl}_2$ .

Визуальное подтверждение полученных экспериментальных результатов по эффективности осветления суспензии оборотной воды представлено на рисунке 3.2.2. При добавлении раствора  $\text{MgCl}_2$  (концентрация соли в реакционной среде  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) происходит разрушение коллоидной системы с образованием 44 % (по объему) самопроизвольно уплотненного осадка и 56 % очищенной оборотной воды. В случае увеличения концентрации электролита до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л аналогичные объемные характеристики имеют следующие значения: 29 % твердая фаза и 71 % оборотная вода.

Таким образом, на примере сапонитсодержащей суспензии оборотной воды с концентрацией взвешенных веществ до 300 г/л, образующейся в

процессе обогащения кимберлитовых руд, показана эффективность ее разрушения методом электролитной коагуляции. Исходная суспензия характеризуется агрегативной и седиментационной устойчивостью, расчет энергетических потенциалов частиц твердой фазы, проведенный по теории ДЛФО, показал, что энергия притяжения частиц имеет значение на несколько порядков меньше, чем энергия отталкивания.

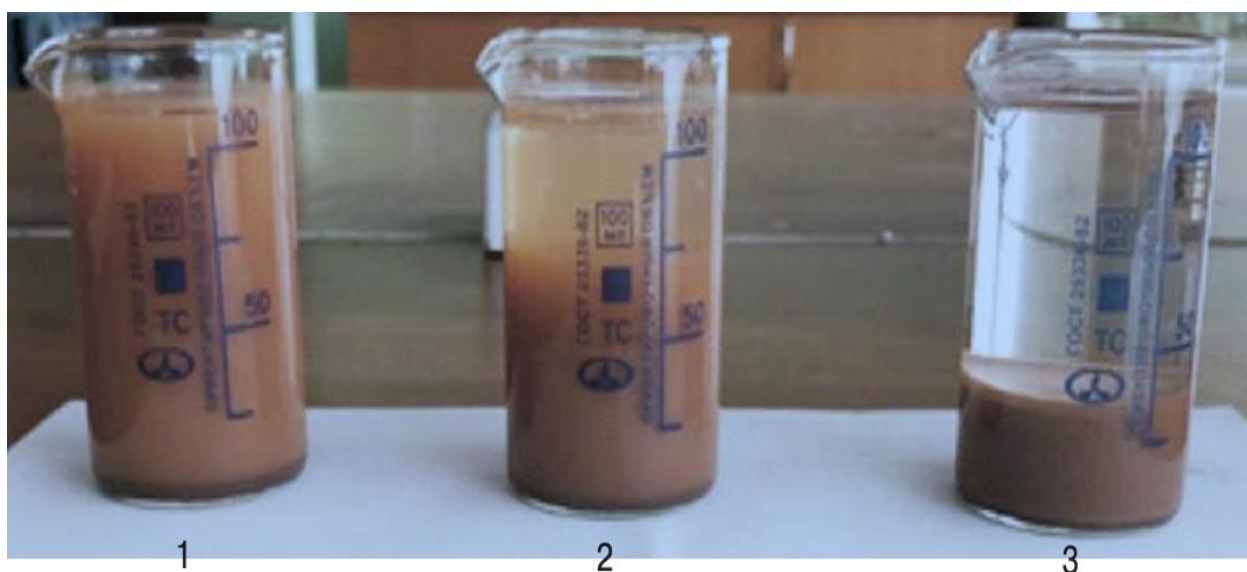


**Рисунок 3.2.2** - Суспензия после добавления разного объема раствора  $\text{MgCl}_2$  с концентрацией 0,10 моль/л и 70 мин выдержки: 1–2 мл; 2–5 мл; 3–10 мл

Для реализации данной математической модели экспериментально определена аналоговая величина постоянной Гамакера сапонитсодержащего материала, равная  $11,71 \cdot 10^{-20}$  Дж. Частицы суспензии в водной дисперсионной среде характеризуются отрицательным значением дзета-потенциала, поэтому для эффективного снижения данного параметра использованы растворы электролитов, имеющих положительный одно-, двух- и трехзарядный ион- коагулянт:  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Наиболее интенсивное уменьшение величины дзета-потенциала частиц (при эквивалентной концентрации коагулирующих ионов) происходит при добавлении в суспензию раствора сульфата алюминия. Однако вследствие



параллельно протекающего процесса гидролиза этой соли в водной среде освещение оборотной воды малоэффективно. Рекомендовано в качестве наиболее предпочтительного электролита использовать водный раствор хлорида магния. При этом технология освещения оборотной воды должна предусматривать предварительную стадию отстаивания, в результате которой происходит быстрая седиментация песчаной грубодисперсной фракции.

Последующее введение раствора электролита с концентрацией в реакционной среде  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л приводит к практически полному удалению твердой фазы из водной дисперсионной среды за 120 мин. Увеличение концентрации электролита до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л сокращает этот период до 70 мин.

Проведенные исследования позволили разработать способ и устройство освещения оборотной воды и выделения сапонитсодержащей твердой фазы, защищенные патентами РФ: патент № 122584 «Устройство для моделирования процесса освещения технологической воды на предприятиях горно-добывающей промышленности», патент № 2810425 «Способ освещения сапонитовой глинистой суспензии», патент № 224463 «Модульное устройство для определения содержания взвешенных частиц в коллоидных системах».

Таким образом, применение метода электролитной коагуляции, основанного на введении в суспензию оптимальной концентрации хлорида магния [247], позволяет решить вопрос освещения оборотной воды. Отделение при этом сапонитсодержащего осадка и его последующая консолидация позволяет получить полиминеральную систему (таблица 3.2.3) для дальнейшего использования в качестве компонента строительных материалов различного функционального назначения.

**Таблица 3.2.3 - Минеральный состав сапонитовых глин**

| Минерал        | Содержание, мас. % |
|----------------|--------------------|
| Флогопит       | 4,09±1,94          |
| Кварц          | 7,62±0,46          |
| Доломит        | 1,91±0,43          |
| Монтмориллонит | 7,34±1,96          |
| Пальгорскит    | 6,83±3,35          |
| Тальк          | 2,99±0,28          |
| Клинохлор      | 3,69±1,13          |
| Коллинсит      | 2,69±0,8           |
| Сапонит        | 62,84±2,09         |

### 3.3 Структурная модификация сапонитсодержащего материала

В данном разделе работы подробно рассмотрены структурные особенности сапонитсодержащего материала, выделенного методом электролитной коагуляции из оборотной воды ГОКа АО «Севералмаз», определяющие направления его использования. Известно, что сапонит- минерал, относится к подклассу слоистых силикатов, группы монтмориллонита. Этот глинистый минерал – основной компонент бентонита. Так, к бентонитовым глинам относят тонкодисперсные минеральные образования, состоящие не менее чем на 60% из минералов группы монтмориллонита [249], одним из представителей этой группы, как отмечено выше, является сапонит [250, 251]. Известно, что сапонит с общей молекулярной формулой  $Mg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$  [130] (в этой формуле показано, что часть атомов Mg в кристаллической решетке сапонита способно замещаться на атомы Al, иногда на атомы Fe) обладает слоистой структурой, высокой дисперсностью, ярко выраженной сорбционной способностью и гидрофильностью. Его кристаллическая структура представляет собой трехслойный пакет, пространство между которыми можно рассматривать в качестве микропор. Такие особенности пористой структуры сапонита позволяют отнести его к слоистым силикатам с расширяющейся структурной ячейкой. Расстояние между элементарными пакетами не постоянно, способно изменяться в зависимости, например, от количества поглощаемой (сорбированной) воды (или других полярных жидкостей). Эта особенность кристаллической структуры

сапонита (рис. 3.3.1) обуславливает его способность к набуханию. Кроме того, связь между пакетами обуславливают только силы Ван-дер-Ваальса. Нижние и верхние плоскости элементарных пакетов сапонита [140, 482], содержащие атомы кислорода, способны свободно раздвигаться, что делает кристаллическую структуру минерала склонной к модификации за счет действия внешних факторов, например, механического измельчения (рис. 3.3.1, 3.3.2).

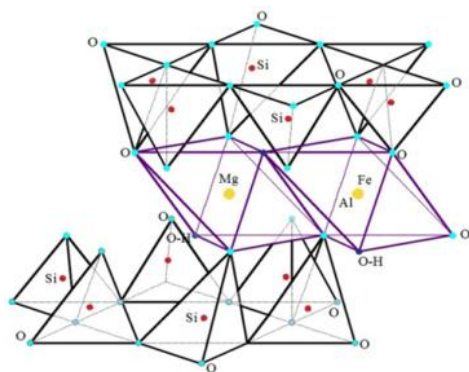


**Рисунок 3.3.1** - Кристаллическая структура сапонита

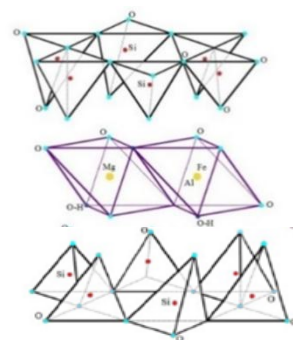


**Рисунок 3.3.2** - Возможное изменение кристаллической структуры сапонита

На рис. 3.3.3 и 3.3.4 представлены ИК-спектры ССМ в диапазоне волновых чисел  $4000 \div 900 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.3.3) и в области «отпечатков пальцев»  $1000 \div 600 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.3.4).

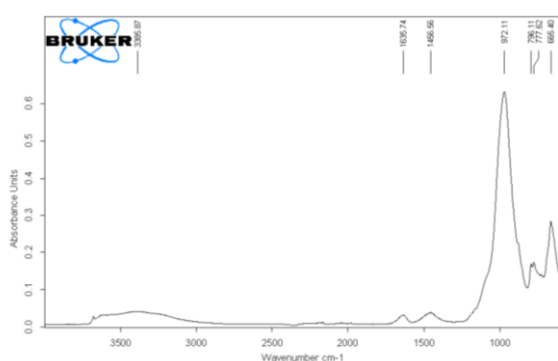


**Рисунок 3.3.3** - ИК-спектр ССМ в области волновых чисел  $1000 \div 4000 \text{ см}^{-1}$

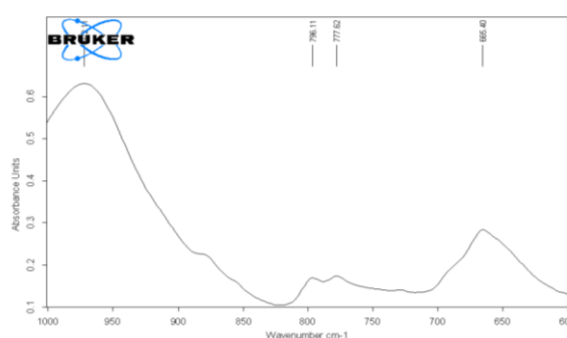


**Рисунок 3.3.4** - ИК-спектр ССМ в области волновых чисел  $600 \div 1000 \text{ см}^{-1}$

Записывались ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70v (Bruker, Германия) и НПВО с алмазным кристаллом на подложке из ZnSe

MIRacle (Pike Technologies, США). Условия записи спектров: диапазон 4000–600  $\text{см}^{-1}$ , разрешение 4  $\text{см}^{-1}$ , 128 сканирования. Из спектров видно, что присутствуют силикатные группы (975  $\text{см}^{-1}$ ). При этом форма пика имеет сложный характер (имеются «плечи»), что может говорить о присутствии различных типов таких групп (силикаты, гидросиликаты и т.д.). В области 3600–3200  $\text{см}^{-1}$  и 1635  $\text{см}^{-1}$  присутствуют полосы О-Н групп, что также может говорить о наличии гидросиликатов и связанной воды. Для более детального отображения диапазона проявления силикатных групп представлен рисунок 3.3.4.

### 3.3.1 Механоактивация сапонитсодержащего материала

Для получения высокодисперсного материала путем механического диспергирования использовали планетарную шаровую мельницу Retsch PM100. Был получен образец сапонитсодержащего материала со средним размером  $445 \pm 40$  нм (рис. 3.3.1.1). Размер частиц определяли на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета – потенциала Delsa Nano методом измерения динамического и электрофоретического светорассеяния. Кроме того, высокодисперсный образец охарактеризовали методом сорбции азота на анализаторе Autosorb-iQ-MP по величине удельной поверхности  $S_{уд}$  (теория БЕТ).  $S_{уд}$  составила 50670  $\text{м}^2/\text{кг}$ .

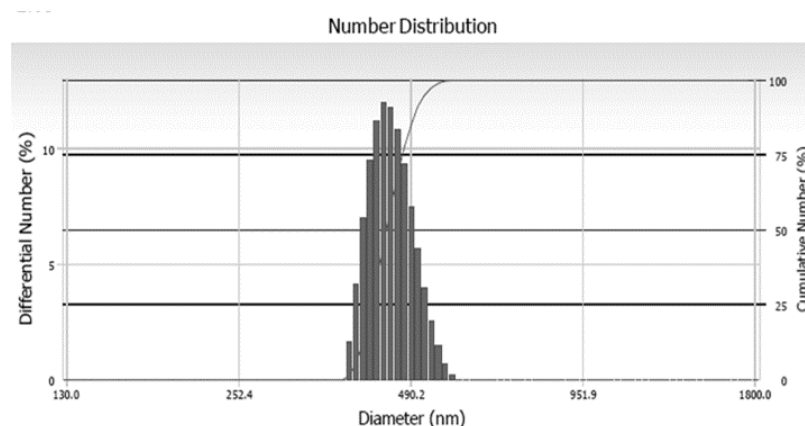


**Рисунок 3.3.1.1**– Состав фракции сапонитсодержащего материала: средний размер частиц  $0,44 \pm 0,04$  мкм.

Инструментальным приемом, позволяющим гарантированно утверждать об активации ССМ при механическом помоле, является метод РФА, позволяющий охарактеризовать фазово-структурную гетерогенность (ФСГ) образца ССМ. Эти работы позволили установить, что содержание аморфной фазы после механического диспергирования увеличилось в 2 раза по сравнению с исходным (с 20 до 40%) (рисунок 3.3.1.2).

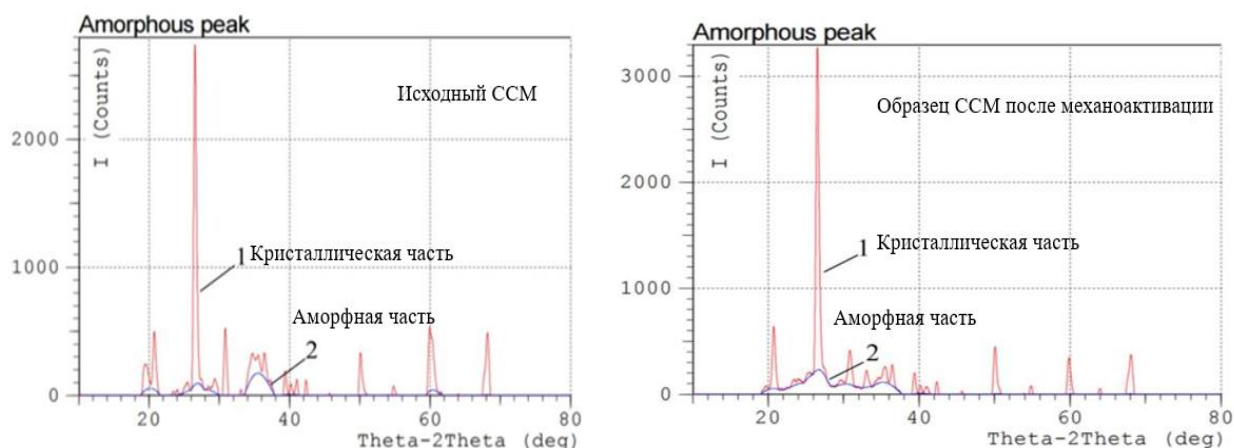
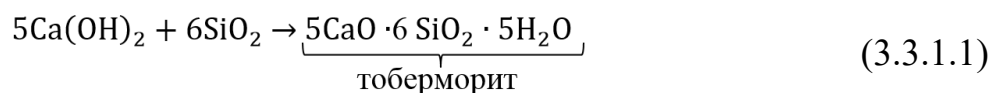


**Рисунок 3.3.1.2 – Результаты рентгено-фазного анализа образцов ССМ**

Таким образом, в процессе диспергирования материала происходит его активизация с высвобождением большого количества поверхностной энергии, которая, в свою очередь, может расходоваться на образование дополнительных гидросиликатов кальция, например, в процессе твердения бетона при использовании ССМ в качестве добавки.

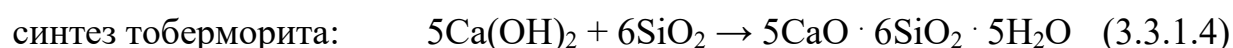
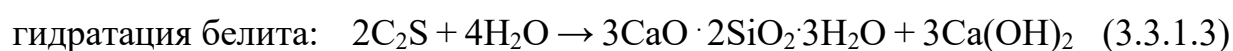
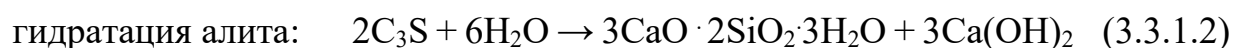
Вместе с тем необходимо отметить, что выделенная из оборотной воды твердая фаза представляет собой сложную смесь, состоящую из спектра минералов, с содержанием именно сапонита порядка 80%. При механическом диспергировании сопутствующие кварцсодержащие минеральные составляющие также могут оказывать влияние на фазово-структурную гетерогенность, повышая при этом концентрацию аморфной (активной) составляющей. Поэтому если учитывать данный факт, увеличение количества аморфизированной поверхности является результатом активации всех компонентов сапонитсодержащего материала.

Выделяющийся при этом диоксид кремния в аморфной форме способен взаимодействовать с гидроксидом кальция, образующимся в процессе гидратации клинкерных минералов с выделением гидросиликатов кальция дополнительной генерации (тоберморит) по схеме:



Минералы группы тоберморита представляют собой ряд кристаллогидратов с убывающим содержанием воды: пломбиерит, клинотоберморит, тоберморит, риверсайдит.

Морфологическое строение микроструктурных элементов тоберморита представлено в виде белых волосовидно-тонких игольчатых и(или) досковидных кристаллов, которые образуют сросшиеся в хаотическом порядке агрегаты. Размеры этих образований могут достигать от сотен мкм до нескольких мм. Такое расположение и форма кристаллов обеспечивает достаточно высокую прочность минерала. Схематично, как это показано в [234,370], образование тоберморита в процессе реакции гидратации клинкерных минералов (с выделением портландита) в присутствии механоактивированного сапонита (частично разрушена кристаллическая решетка с образованием аморфного кремнезема) можно представить следующим образом:



Логично предположить, что для верификации представленной схемы превращения нужно провести реакцию получения ожидаемых продуктов на модельной системе. В качестве такой модели нами использована смесь извести и МСП, затворенная водой. При этом, согласно критерию термодинамической совместимости, использовались следующие доли компонентов смеси:



| Номер<br>смеси | Содержание, % |         |
|----------------|---------------|---------|
|                | МСП           | Известь |
| 1              | 0,05          | 0,95    |
| 2              | 0,10          | 0,90    |
| 3              | 0,20          | 0,80    |
| 4              | 0             | 1,00    |

На рисунках 3.3.1.3–3.3.1.6 представлены электронные микрофотографии анализируемых смесей после 28-суточной их выдержки в нормальных условиях твердения.

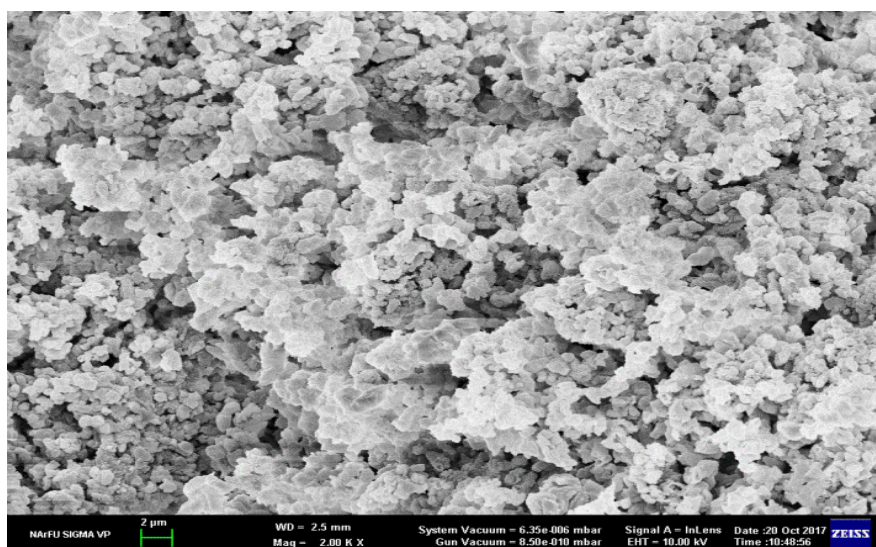


**Рисунок 3.3.1.3** – Микроструктура смеси №4 (100%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

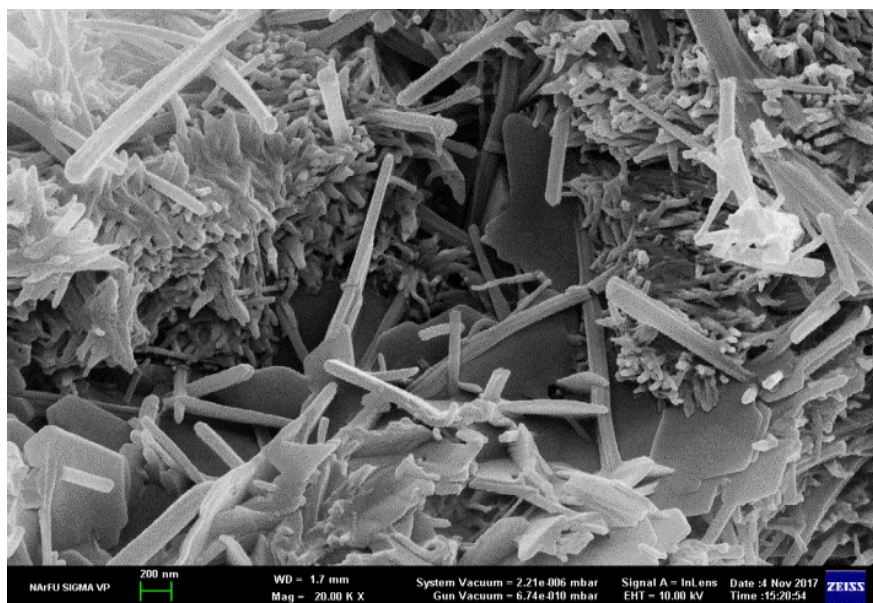


**Рисунок 3.3.1.4** - Микроструктура смеси №1 (5% МСП+95%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

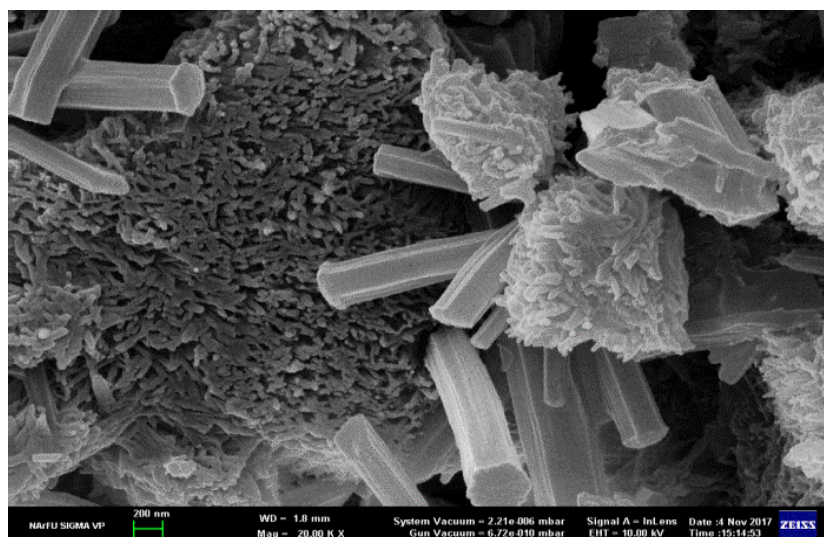


**Рисунок 3.3.1.5** - Микроструктура смеси №2 (10% МСП+90%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

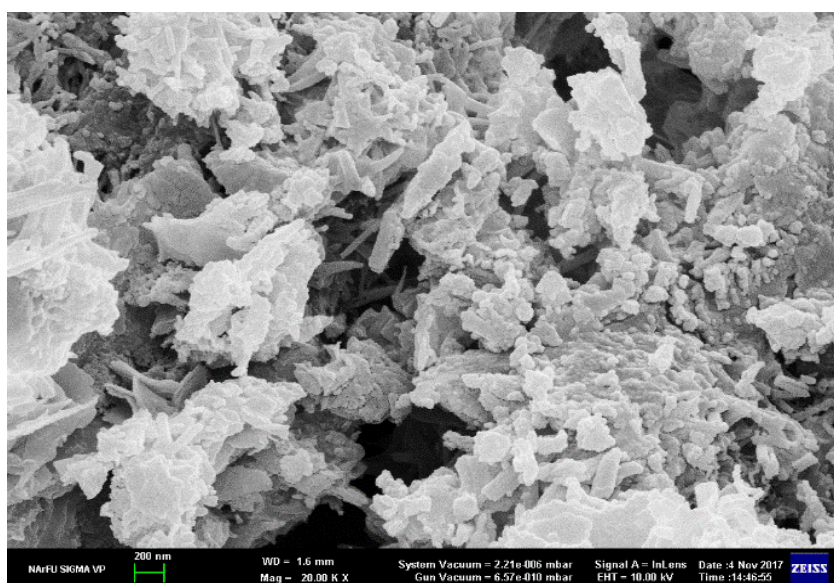


**Рисунок 3.3.1.6** - Микроструктура смеси №2 (20% МСП+80%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

Представленные на электронных фотографиях элементы микроструктуры смесей позволяют сделать следующее заключение: в образцах извести затворенной водой (смесь №4) кристаллы игольчатой формы (тоберморит) отсутствуют; присутствие МСП в смеси (условие термодинамической совместимости для сухой смеси порошка сапонитсодержащего материала находится в диапазоне 4÷6% по массе) приводит к образованию двух типов кристаллов: губчатые, длиной 100...220 нм; игольчатые, длиной 1,2...1,5 мкм. и поперечным сечением 100...200 нм. Однако, наибольшее их количество синтезировано в смеси с 5% содержанием



сапонитовой добавки. Данный факт хорошо согласуется с термодинамической моделью совместимости компонентов (глава 2). Можно отметить, что введение избыточного количества добавки (рис. 3.3.1.6) приводит к снижению эффективности роста кристаллов тоберморита.

Вместе с тем присутствие в исходном сырье (МСП)  $Al_2O_3$  приводит к синтезу аномального тоберморита (образуется при определенном соотношении кремнезема, глинозема, извести). Аномальный тоберморит характеризуется наличием дополнительных кремнекислородных «сшивок». Этот эффект проявляется в ИК-спектроскопии смещением характеристических полос колебаний в коротковолновую область спектра<sup>2</sup>.

Таким образом, считаем вполне доказательными результаты эксперимента, которые показывают, что введение МСП в цемент способствует упрочнению структуры бетона за счет образования при гидратации клинкерных минералов гидросиликатов второй (дополнительной) генерации группы тоберморита.

Во второй главе диссертации нами предложен критерий оценки эффективности процесса механоактивации материала – активность поверхности порошка ( $k_s$ ), кроме того, изменение состояния дисперсной системы с точки зрения ее способности к дальнейшей трансформации предложено характеризовать по относительному изменению поверхностной энергии в сравнении с исходным состоянием (термодинамическая модель 2, гл. 2). Поэтому в продолжении исследований представлялось целесообразным провести расчеты этих параметров для выделенного ССМ и установить возможную функциональную связь между ними. Таким образом, в качестве объекта исследований использован сапонитсодержащий материал, выделенный путем электролитного осаждения из суспензии оборотной воды

---

<sup>2</sup> Бозоров, А.Т. Исследование инфракрасной спектроскопией и термическим анализом оксида кремния (IV), синтезированного новым методом / А.Т. Бозоров, Э.С. Соттикулов, М.У. Каримов // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* - 2023. - 3(105).

процесса обогащения кимберлитовых руд месторождения алмазов имени М. В. Ломоносова. Перед началом экспериментов ССМ доводили до постоянной массы при температуре 105° С. Истинную плотность для глины определяли по ГОСТ 21216–2014, химический состав - на рентгенофлуоресцентном анализаторе «МетЭксперт». Высокодисперсные фракции получали методом сухого помола на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100. Скорость вращения ротора мельницы составляла 420 об/мин. Для диспергирования использовали карбидвольфрамовые размольные тела шарообразной формы в количестве 20 штук и размольный стакан из того же материала. Удельная поверхность высокодисперсных систем ССМ в этих экспериментах определялась методом газопроницаемости на приборе «ПСХ-10».

Поверхностное натяжение ( $\sigma_L$ ) для высокодисперсных проб рассчитывали методом ОВРК (гл. 2), в качестве рабочих жидкостей использовали дистиллированную воду, декан, глицерин и этиленгликоль с известными значениями поверхностного натяжения и его дисперсионной ( $\sigma_L^d$ ) и поляризационной ( $\sigma_L^p$ ) составляющими. Поверхностное натяжение анализируемых образцов ( $\sigma_S$ ) вычисляли по следующему выражению:

$$\sigma_S = \sigma_S^p + \sigma_S^d \quad (3.3.1.5)$$

Расчет относительного изменения поверхностной энергии ( $\frac{\Delta E_S}{E_0}$ ) осуществляли по выражению (2.6.9). В этом выражении  $E_0$  представляет собой поверхностную энергию ССМ до механического диспергирования. Величину поверхностной энергии вычисляли как произведение удельной поверхности анализируемого порошка на его поверхностное натяжение.

В таблице 3.3.1.1 представлен химический состав (содержание основных 5 элементов, определяющих состав на 97%) ССМ в пересчете на оксиды, стандартные значения их энтальпии образования и рассчитанные величины

энергетических параметров с учетом истинной плотности ( $\rho_{ист}$ ) выделенного образца ССМ.

**Таблица 3.3.1.1** - Характеристика образца ССМ, выделенного из оборотной воды

| Оксид                          | Содержание, % | $\rho_{ист}$ , кг/м <sup>3</sup> | $-\Delta H_{298} \cdot 10^{-3}$ ,<br>кДж/кмоль | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $E_m \cdot 10^3$ ,<br>кДж/кг |
|--------------------------------|---------------|----------------------------------|------------------------------------------------|---------------------|------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51,83         | 2630                             | 910,94                                         | 1827                | 27                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,07         |                                  | 1675,70                                        |                     |                              |
| MgO                            | 19,70         |                                  | 601,50                                         |                     |                              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,54         |                                  | 822,00                                         |                     |                              |
| CaO                            | 4,79          |                                  | 635,10                                         |                     |                              |

На рисунке 3.3.1.7 представлена зависимость удельной поверхности образца сапонитсодержащего материала в зависимости от продолжительности ( $\tau$ ) его механического помола, которая показывает, что активные изменения материал претерпевает в первые 20 минут.

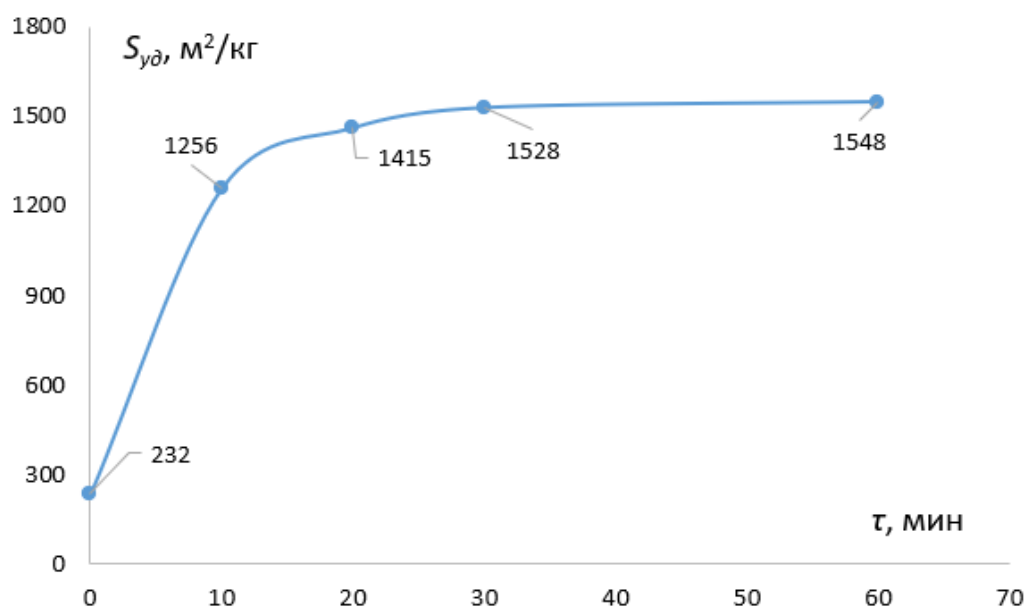


**Рисунок 3.3.1.7** - Функциональная зависимость вида:  $S_{уд}=f(\tau)$

В таблице 3.3.1.2. приведены характеристики угла смачивания опытных образцов ССМ рабочими жидкостями и поверхностное натяжение для фракций разной продолжительности помола. Для расчета

поверхностных натяжений и их составляющих использовались значения соответствующих величин, приведенных в таблице 3.3.1.3.

**Таблица 3.3.1.2** - Характеристика краевых углов ( $\theta \pm 0,1$ ) и поверхностного натяжения фракций ССМ

| $\tau$ , мин | Значение $\cos\theta$ |               |          |       | $\sigma_s^p$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup> | $\sigma_s^d$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup> | $\sigma_s$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup> |
|--------------|-----------------------|---------------|----------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
|              | декан                 | этиленгликоль | глицерин | вода  |                                      |                                      |                                    |
| 0            | 0,985                 | 0,992         | 0,964    | 0,997 | 48,7                                 | 18,9                                 | 67,6                               |
| 10           | 0,993                 | 0,988         | 0,977    | 0,999 | 48,8                                 | 19,0                                 | 67,8                               |
| 20           | 0,992                 | 0,972         | 0,984    | 0,999 | 49,0                                 | 18,8                                 | 67,8                               |
| 30           | 0,985                 | 0,970         | 0,985    | 0,999 | 49,2                                 | 18,7                                 | 67,9                               |
| 60           | 0,984                 | 0,971         | 0,987    | 0,999 | 49,2                                 | 18,7                                 | 67,9                               |

**Таблица 3.3.1.3** - Свойства рабочих жидкостей при 25<sup>0</sup> С [504 - 506]

| Название      | Плотность, г/см <sup>3</sup> | $\sigma_L$ , мДж/м <sup>2</sup> | $\sigma_L^p$ , мДж/м <sup>2</sup> | $\sigma_L^d$ , мДж/м <sup>2</sup> |
|---------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Декан         | 0,73                         | 23,8                            | 0                                 | 23,8                              |
| Этиленгликоль | 1,11                         | 48,8                            | 16,0                              | 32,8                              |
| Глицерин      | 1,26                         | 63,4                            | 33,4                              | 30,0                              |
| Вода          | 1,00                         | 72,8                            | 51,0                              | 21,8                              |

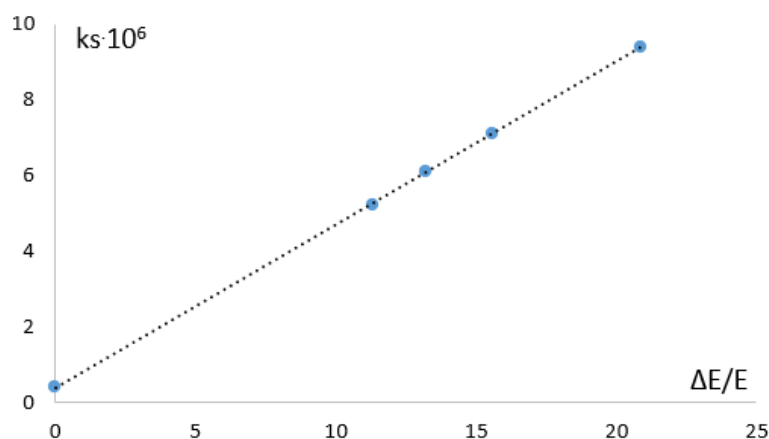
Представленные данные (табл. 3.3.1.2) показывают, что для всех исследуемых проб поляризационный эффект преобладает над дисперсионным взаимодействием. По мере возрастания удельной поверхности численное значение отношения  $\sigma_s^p / \sigma_s^d$  увеличивается. Данный факт может свидетельствовать об увеличении количества активных центров поверхности, что связано с перераспределением ее энергетического потенциала, так как для всех тонкодисперсных минеральных порошков наблюдаются практически одинаковые значения суммарного поверхностного натяжения (67,6÷67,9 мДж/м<sup>2</sup>).

В продолжение исследований для фракций минеральных порошков были рассчитаны величины свободной поверхностной энергии ( $E_s$ ), активности поверхности ( $ks$ ) и относительное изменение свободной поверхностной энергии ( $\Delta E_s / E_{s0}$ ). Полученные результаты приведены в таблице 3.3.1.4.

**Таблица 3.3.1.4 - Энергетические характеристики порошков ССМ**

| $\tau$ , мин | $E_s$ , Дж/кг | $ks \cdot 10^6$ | $\Delta E_s/E_{s0}$ |
|--------------|---------------|-----------------|---------------------|
| 0            | 11,4          | 0,4             | 0                   |
| 10           | 141,0         | 5,2             | 11,3                |
| 20           | 163,8         | 6,1             | 13,2                |
| 30           | 191,5         | 7,1             | 15,6                |
| 60           | 253,1         | 9,4             | 20,9                |

Иными словами, ССМ при механическом помоле подвергается механоактивации. На рисунке 3.3.1.8 представлена функциональная зависимость  $ks = f(\Delta E_s/E_{s0})$ , которая имеет прямолинейный характер и описывается уравнением  $ks = \left(0,43 \frac{\Delta E_s}{E_{s0}} + 0,39\right) \cdot 10^{-6}$ .

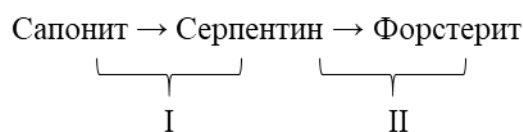
**Рисунок 3.3.1.8 - Функциональная зависимость  $ks=f(\Delta E_s/E_{s0})$** 

Таким образом, можно утверждать, что полученная функциональная взаимосвязь между используемыми критериями оценки процесса механоактивации минерального сырья показывает корректность применяемых моделей, а для оценки эффективности процесса механоактивации сапонитсодержащего материала можно использовать относительное изменение свободной поверхностной энергии или активность поверхности порошков.

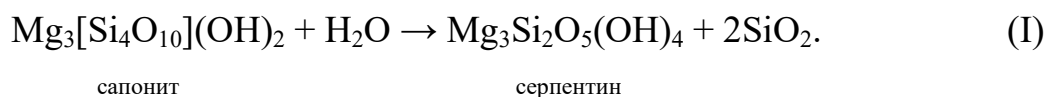
### **3.3.2 Механизм модификации сапонитсодержащего материала при получении высокодисперсных порошков: сапонит-серпентин-форстерит**

В предыдущем разделе представлен материал, иллюстрирующий формальные признаки процесса активации сапонитсодержащего материала

путем механического диспергирования. Однако отмеченные характеристики (фазово-структурная гетерогенность, удельная поверхность, активность поверхности, относительное изменение поверхностной энергии) являются важными составляющими, показывающими способность порошков ССМ проявлять склонность к трансформационным превращениям, но не могут ответить на вопросы, связанные с механизмом структурных и (или) морфологических изменений изучаемого материала. Между тем нами было отмечено [252], что происходит значительное изменение характеристик ССМ в высокодисперсном состоянии после обработки при температуре 900 °С. Так, установлено, что высокотемпературная модификация приводит к уменьшению его удельной площади поверхности, пористости, диаметра пор, влагопоглощения и увеличению истинной плотности. Предположено, что процесс механической и температурной модификации сапонита протекает по следующей цепи превращений:



На первой стадии процесса происходит предварительное механическое разрушение кристаллической структуры сапонитсодержащего материала с получением тонкодисперсного порошка. Химические превращения сапонита в серпентин на данной стадии описываются по следующей схеме [253-255]:



Согласно основным позициям кристаллоэнергетики, возможное перестроение кристаллической решетки сапонита в серпентин является энергетически выгодным процессом, благодаря существенному сходству в строении последних (трехслойная и двухслойная кристаллические решетки – рисунок 3.3.2.1) [253-255]. Кроме того, проведенный нами расчет кристаллофизических характеристик данных минералов и представленная

математическая модель их механоактивации подтвердили возможность данной модификации (гл. 2).

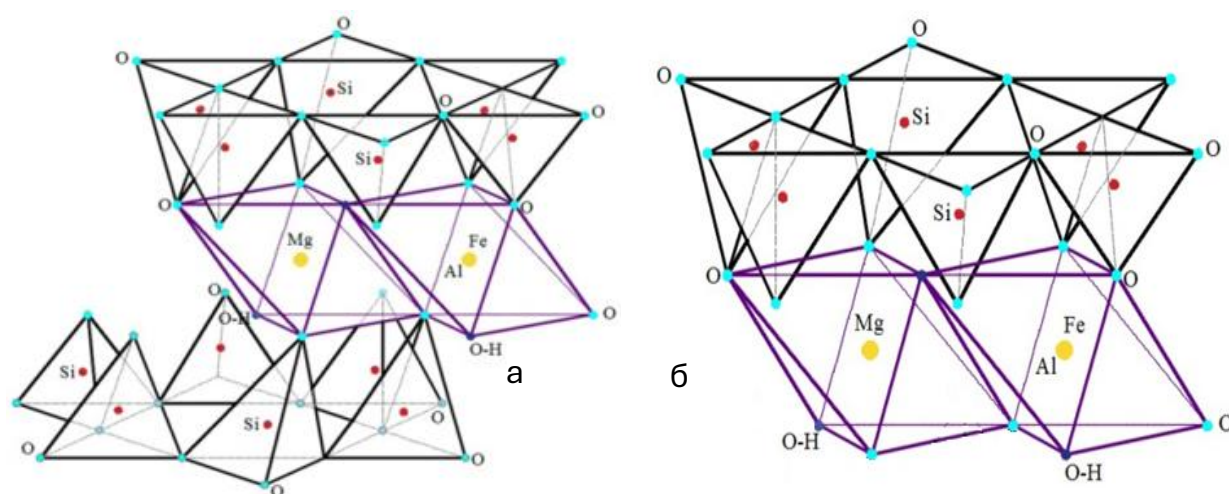


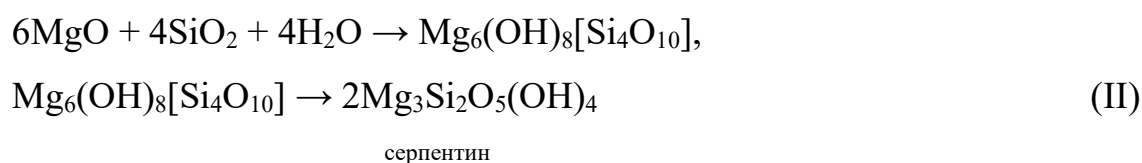
**Рисунок 3.3.2.1-** Кристаллическая структура сапонита (а) и серпентина (б)

Для подтверждения процесса образования серпентина при механоактивации сапонитсодержащего порошка, нами проделаны следующие эксперименты. Теоретическим подтверждением возможности модификации кристаллической структуры сапонита в структурную организацию серпентина при механическом помоле первого являются кристаллохимические расчеты, приведенные нами во второй главе данной работы. Экспериментальным подтверждением данной структурной перестройки явились результаты дифференциально-термического анализа механоактивированного сапонитсодержащего порошка и модельного порошка серпентина (содержание серпентина не менее 99%). Термограммы исследуемых образцов приведены на рисунках 3.3.2.2 а и б).

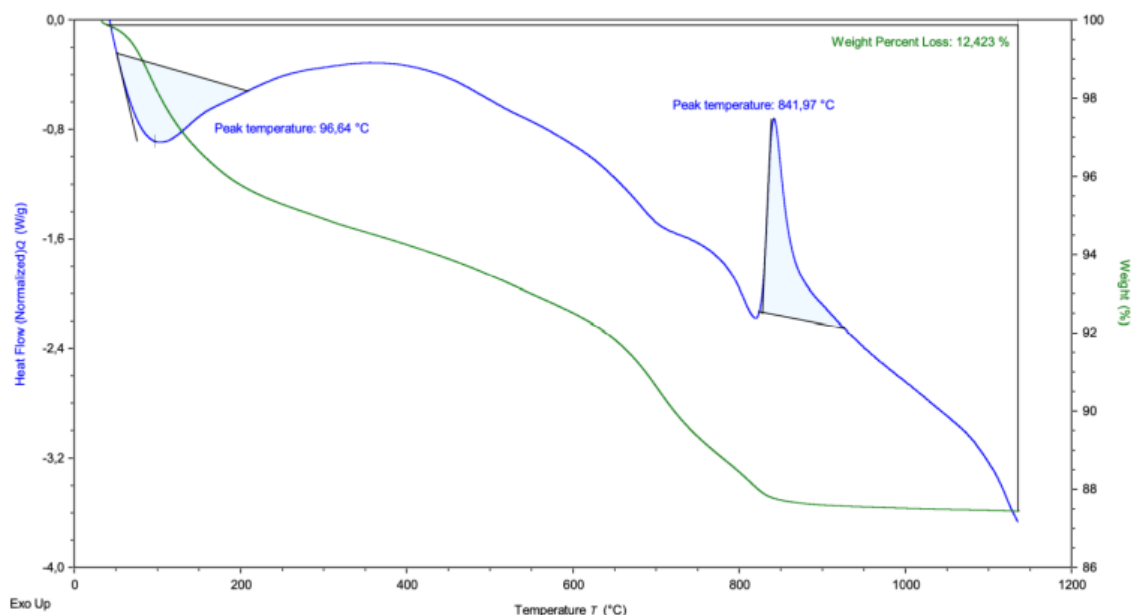
Отмечено (рис. 3.3.2.2 а), что процесс поднятия температуры сопровождается удалением свободной и связанной воды из анализируемого порошка (широкий пик эндоэффекта в температурном диапазоне  $50 \div 200$  °С) и характеризуется потерей массы образцом до 6%. Дальнейшее поднятие температуры вызывает проявление эндо- и экзоэффектов при 640 °С и 840 °С (соответственно). Установлено, что термограмма порошка серпентина (рис. 3.3.2.2 б) характеризуется аналогичными эффектами, отличающимися только

количественной характеристикой. Проведенный сравнительный анализ результатов ДТА, на наш взгляд, убедительно доказывает правомочность реализации схемы  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$  при механическом помоле сапонита.

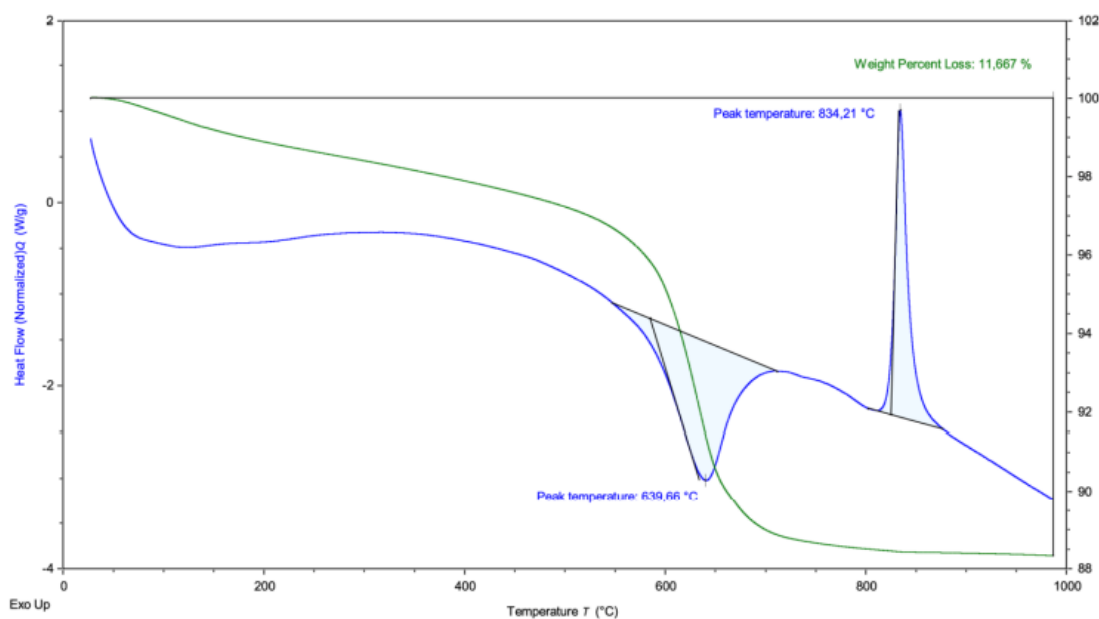
В случае, например, полного разрушения кристаллической решетки сапонита до элементарных оксидных соединений ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), схема превращения основных оксидов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), образовавшихся при разрушении кристаллической решетки сапонита на этой стадии модификации может быть представлена следующим образом [256]:



Ориентируясь на результаты экспериментов, представленные в предыдущих разделах этой главы, на наш взгляд, получены важные данные, характеризующие степень кристалличности полученных после механического помола сапонитсодержащих порошков.



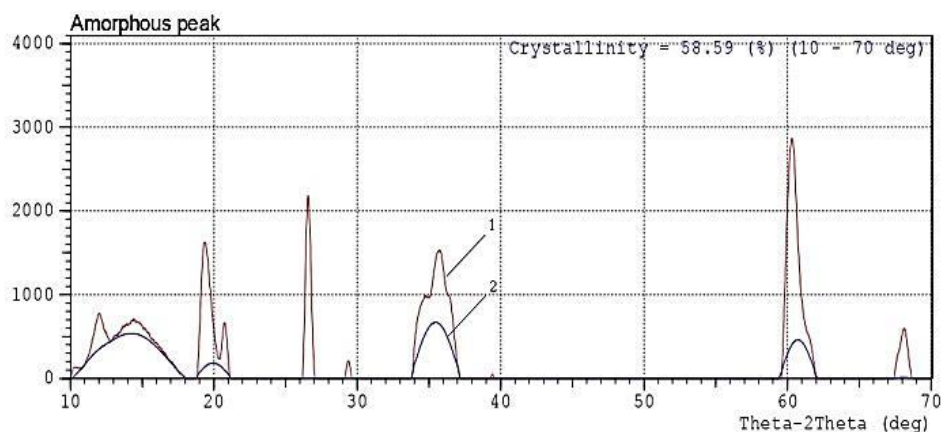




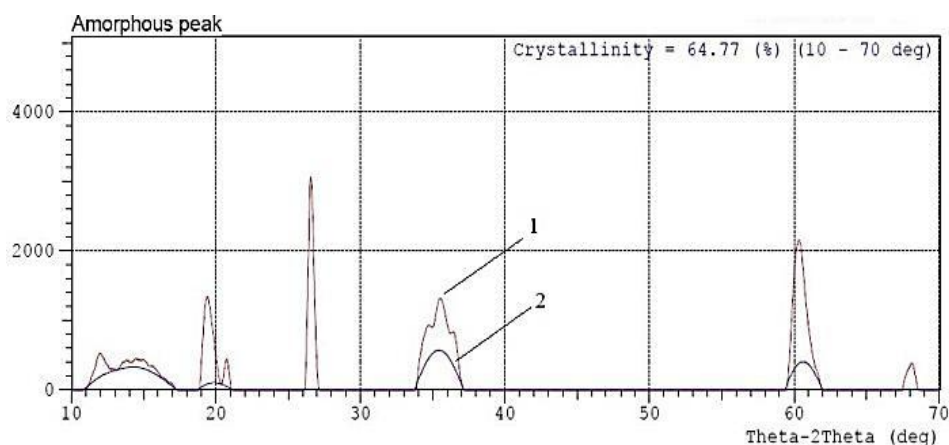
б

**Рисунок 3.3.2.2** – Термограммы ДТА: а - механоактивированного ССМ;  
б - серпентина

Так, определение степени кристалличности ( $K_p$ ) проводили для образца исходного сапонитсодержащего материала и порошков, полученных после механического помола с временным режимом: 10, 20, 30, 40 и 60 мин. Образцы были проанализированы в ЦКП «Арктика» САФУ им. М.В. Ломоносова на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S. Дифрактограммы проб записывали в стандартном держателе (материал Al), с вращением (30 об/мин). Оптическая схема гониометра  $\theta - \theta$ , детектор сцинтилляционный, с монохроматором, режим записи – «на отражение». Параметры работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток 30 мА, материал мишени – Cu. Диапазон сканирования по углу  $2\theta$  – от 10 до 700, скорость сканирования 0,5 град/мин, шаг 0,020. На рисунке 3.3.2.3 представлены дифрактограммы исходного ССМ и порошка ССМ после помола в продолжении 60 мин.



а



б

**Рисунок 3.3.2.3** - Дифрактограммы исходного сапонитсодержащего материала (а) и МСП после 60 мин механического диспергирования (б): 1 – кристаллическая фаза; 2 – аморфная фаза

В таблице 3.3.2.1 представлены полученные значения удельной поверхности основных фракций порошков и их степень кристалличности.

**Таблица 3.3.2.1** – Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и степень кристалличности ( $K_p$ ) образцов ССМ до и после механического помола с разным временным периодом ( $t$ )

|                               |     |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| $t$ , мин                     | 0   | 10   | 20   | 30   | 40   | 60   |
| $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг | 232 | 1256 | 1415 | 1528 | 1577 | 1548 |
| $K_p$ , %                     | 59  | 65   | 65   | 60   | 57   | 59   |

При одинаковом количестве аморфной фазы (41%) (рис. 3.3.2.3) интенсивность рефлексов для кристаллической составляющей различно при одних значениях  $2\theta$ . Кроме того, на дифрактограмме сапонита после 60 минут

помола проявляются рефлексы при  $2\theta$  равном 28, 33 и 64 градусам, отсутствующие на дифрактограмме образца, не подвергнутого механическому помолу. Таким образом, при определении степени кристалличности порошков сапонитсодержащего материала, полученных после механического помола на планетарной шаровой мельнице при разном времени измельчения установлен факт наличия аморфной фазы, причем, несмотря на возрастание удельной поверхности образцов (от 232 м<sup>2</sup>/кг до 1548 м<sup>2</sup>/кг) при увеличении продолжительности помола до 60 мин, степень аморфизации поверхности исследуемых дисперсных систем имеет практически постоянное значение, сравнимое с этим параметром для порошка ССМ не подвергнутого механическому дроблению. Так среднее количественное содержание аморфной фазы для всех анализируемых проб составило  $(39\pm 3)\%$ . Вместе с тем нами в предыдущем материале диссертации было отмечено, что аналогичная механическая обработка сапонитсодержащего материала приводит к двукратному увеличению содержания аморфной фазы порошков при времени помола 90 мин. Объяснением данному противоречию может служить следующие обстоятельства. В упомянутом случае, в качестве объекта исследований (ССМ) была использована выделенная из суспензии оборотной воды твердая фаза с содержанием именно сапонита не превышающем 63%. Остальной составляющий компонент данной пробы представлял собой полиминеральный песок. Исходя из этого, увеличение содержания аморфной фазы в опытных образцах при их механическом диспергировании в данном случае могли обеспечивать сопутствующие минералы, обладающие более высокой размолоспособностью. Кроме того, удаление свободной и связанной воды из молекул сапонита при его подготовке перед механическим измельчением провоцирует преимущественно процесс измельчения (разрушение кристаллической структуры, аморфизацию поверхности), что и наблюдалось нами (во 2, 4, 5 главах диссертации). В данном рассматриваемом варианте механоактивации наличие связанной воды в ССМ делает возможным провести модификационные превращения сапонит→серпентин. Тем не менее,

в любом из рассматриваемых вариантов, наличие значительного содержания аморфной фазы в образцах ССМ и обуславливает его активность в качестве компонента в вяжущих композициях.

В нашем эксперименте, перед выделением твердой фазы ССМ для удаления максимального количества сопутствующих минералов суспензия оборотной воды была подвергнута предварительному отстаиванию в продолжение 30 мин. В результате этого процесса последующее выделение твердой фазы из водной дисперсионной среды позволило получить образцы со значительно увеличенным количественным содержанием сапонита (до 80 %). Кроме того, еще в [241] отмечается, что изменение размера частиц (удельной поверхности) не является единственным результатом механического воздействия при помоле твердофазных материалов. В процессе диспергирования происходит не только разрушение частиц, но и их агрегация, как самопроизвольная, так и вызванная внешними сжимающими силами. Кроме того, при измельчении происходят изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, возникают контактные разности потенциалов, наблюдается эмиссия электронов. Например, при измельчении кальцит самопроизвольно переходит в арагонит. По всей видимости, аналогичные причины вызывают перестройку кристаллической структуры (после ее разрушения) сапонита, который при механическом измельчении в используемом режиме помола самопроизвольно переходит в минералы группы серпентина.

Вместе с тем нельзя не отметить, что помол ССМ может приводить к его активации, связанной с образованием (увеличением количества) активных центров, возрастанию сорбционной емкости получаемой порошковой системы [122]. Этот процесс может протекать параллельно структурной модификации (или предшествовать ей), приводящей к образованию серпентина. Так факторами, характеризующими повышение реакционной способности вещества при измельчении, является увеличение адсорбционной емкости получаемой порошковой системы за счет возрастания активной удельной

поверхности и образования кислотных и основных центров адсорбции льюисовского и бренстедовского типов [140, 257, 258] на поверхности порошковых систем вследствие появления нескомпенсированных химических связей при разрушении (деформации) кристаллической решетки вещества.

Дополнительную информацию об изменении свойств поверхности дисперсных систем дает измерение их угла ( $\theta_{ш}$ ) смачивания и сопоставление изменений, происходящих с величиной  $\cos\theta_{ш}$  для порошковых систем одинаковой природы, но полученных при различных режимных параметрах помола. В этой связи использование системы уравнений, основанных на зависимости Венцеля-Дерягина (3.3.2.1) [104] позволяет рассчитать изменение коэффициента шероховатости ( $k$ ) поверхности, характеристику ее изотропной или анизотропной текстуры:

$$\cos\theta_{ш} = k \cdot \cos\theta_0, \quad (3.3.2.1)$$

где  $\theta_0$  – угол смачивания гладкой поверхности.

Тогда, решая систему уравнений для исходного (не подвергшегося механическому размолу) состояния системы (для этого случая  $\cos\theta_{(н)ш}$ ) и состояния после определенного временного периода помола (в этом случае  $\cos\theta_{(н+i)ш}$ , где  $i$  – временной период размолу), получим:

$$\frac{\cos\theta_{(н)ш}}{\cos\theta_{(н+i)ш}} = \frac{k_{н}}{k_{н+i}} \quad (3.3.2.2)$$

Выражение (3.3.2.2) можно использовать для оценки изменения текстуры поверхности порошковых систем при различном временном режиме помола исходного ССМ.

Оценку сорбционной емкости исходного минерального сырья, основанном на определении способности анализируемых проб поглощать из водного раствора гидроксид кальция, проводили титриметрическим способом по методу И. Д. Запорожца [140].

Оценку кислотно-основных свойств исследуемых образцов проводили по характеру распределения кислотных и основных центров адсорбции льюисовского и бренстедовского типов. Данная методика основана на

адсорбции одноосновных индикаторов на поверхности твердых частиц в водной среде, это приводит к изменению окраски индикаторов, которая в свою очередь позволяет определить величину кислотности (основности) анализируемой поверхности. В работе использовались растворы цветных индикаторов, которые позволяют регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности от  $-4,4$  до  $+12,8$  (табл. 3.3.2.2). Оптическую плотность растворов для количественного определения центров адсорбции измеряли спектрофотометрическим методом в ультрафиолетовой и видимой областях спектра с помощью спектрофотометра LEKI SS1207.

Для расчета отношения коэффициентов шероховатости по выражению (3.3.2.2) использовали значения углов смачивания поверхностей опытных образцов водой.

Для проведения исследований из полученных порошков на гидравлическом прессе ПЛГ-20 формировали образцы-запрессовки диаметром 30 мм при воздействии в течение 3 минут фиксированного избыточного давления (2 тонны).

**Таблица 3.3.2.2** – Используемые кислотно-основные индикаторы

| Индикатор                  | pKa      | $\lambda_{\text{max}}$ , нм | Переход окраски |
|----------------------------|----------|-----------------------------|-----------------|
| 2,4-динитроанилин          | $-4,40$  | 340                         | б.ц. – желт.    |
| Метанитроанилин            | $-4,40$  | 340                         | б.ц. – желт.    |
| О-Нитроанилин              | $-0,29$  | 410                         | б.ц. – желт.    |
| Кристаллический фиолетовый | $+0,80$  | 580                         | б.ц. – фиол.    |
| Бриллиантовый зеленый      | $+1,30$  | 610                         | б.ц. – зел.     |
| Фуксин (основание)         | $+2,10$  | 540                         | б.ц. – малин.   |
| Метиловый оранжевый        | $+3,46$  | 460                         | б.ц. – оранжев. |
| Метиловый красный          | $+5,00$  | 430                         | б.ц. – крас.    |
| Бромкрезоловый пурпурный   | $+6,40$  | 540                         | б.ц. – пурп.    |
| p-нитрофенол               | $+7,15$  | 360                         | б.ц. – желт.    |
| Бромтимоловый синий        | $+7,30$  | 430                         | б.ц. – син.     |
| Тимоловый синий            | $+8,80$  | 430                         | б.ц. – син.     |
| Нильский голубой А         | $+10,50$ | 640                         | б.ц. – гол.     |
| Тропеолин                  | $+12,00$ | 440                         | б.ц. – желт.    |
| Индигокармин               | $+12,80$ | 610                         | б.ц. – син.     |

Далее на гониометре DSA-20E (EasyDrop) определяли краевой угол смачивания поверхности образцов-запрессовок. Эксперименты проводили при температуре окружающей среды  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ .

Согласно данным по динамике поглощения свободного СаО из насыщенного раствора (табл. 3.3.2.3), независимо от степени измельчения материала, максимально активно поглощение происходит в первый час взаимодействия ССМ с компонентами раствора. Вероятным объяснением такого характера поглощения является физическая сорбция ССМ водного раствора. Известно, что сапонит обладает слоистой структурой с ярко выраженной сорбционной способностью.

**Таблица 3.3.2.3** – Активность ( $A$ ) в мг СаО, поглощенного 1 г порошка ССМ для анализируемых образцов (начальная концентрация раствора СаО 1,46 г/л) при разной продолжительности эксперимента

| Период помола, мин | Продолжительность эксперимента, час | Конечная концентрация СаО, г/л | Активность ССМ, мг/г |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 0                  | 1                                   | 1,04                           | 41,8                 |
|                    | 3                                   | 1,02                           | 43,4                 |
|                    | 6                                   | 1,02                           | 43,4                 |
|                    | 24                                  | 1,00                           | 45,7                 |
|                    | 30                                  | 0,99                           | 46,8                 |
|                    | 48                                  | 0,97                           | 49,0                 |
| 10                 | 1                                   | 1,04                           | 41,8                 |
|                    | 3                                   | 1,00                           | 45,7                 |
|                    | 6                                   | 1,01                           | 44,5                 |
|                    | 24                                  | 0,98                           | 47,9                 |
|                    | 30                                  | 0,97                           | 49,0                 |
|                    | 48                                  | 0,94                           | 51,7                 |
| 60                 | 1                                   | 1,07                           | 38,5                 |
|                    | 3                                   | 1,03                           | 42,9                 |
|                    | 6                                   | 1,00                           | 46,2                 |
|                    | 24                                  | 0,91                           | 54,5                 |
|                    | 30                                  | 0,86                           | 60,0                 |
|                    | 48                                  | 0,75                           | 71,1                 |

Увеличение продолжительности помола исходного минерального сырья не изменяет характер поглощения свободного СаО. Отличия заключаются лишь в количественных характеристиках: исходное сырье и измельченное в течение 10 минут поглощают сопоставимое количество свободного вещества.

При этом после 1 часа взаимодействия компонентов раствора и исследуемого вещества поглощение фактически прекращается. Увеличение времени помола сапонитсодержащего материала до 60 минут обеспечивает существенное повышение сорбционной емкости при сохранении интенсивности поглощения: в течение двух суток эксперимента отмечается плавное снижение концентрации компонента в растворе. При этом измельчение вещества обеспечивает общий прирост сорбционной емкости на 6 и 45 % при помоле в течение 10 и 60 минут соответственно.

При этом отмечается строгая линейная зависимость показателя максимальной (двухсуточной) активности ( $A$ ) ССМ по отношению к раствору СаО от времени помола (рис. 3.3.2.4). Как показали эксперименты, данный факт не связан с удельной поверхностью получаемых порошков (рис. 3.3.2.4), а обусловлен, с одной стороны, раздвижкой слоев за счет особенности связи между элементарными пакетами сапонита, которая характеризуется в основном силами Ван-дер-Ваальса. Такая подвижность межслоевого пространства ССМ, по нашему мнению, приводит к модификационным превращениям кристаллической структуры сапонита при увеличении длительности механического воздействия.

Другой возможной причиной проявления активности порошков сапонитсодержащего материала по отношению к водному раствору гидроксида кальция является процесс химического взаимодействия аморфной реакционноспособной части ССМ с  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ , приводящей к образованию оксисоединений магния и (или) гидросиликатных структур. Однако учитывая факт практически постоянного значения степени кристалличности порошков (табл. 3.3.2.1) при разном времени помола, данная составляющая вносит равный вклад в изменение концентрации СаО водной фазы исследуемых реакционных систем.

Измельчение исследуемого минерального сырья приводит не только к росту концентрации активных центров на его поверхности, но и обеспечивает их перераспределение (табл. 3.3.2.4).



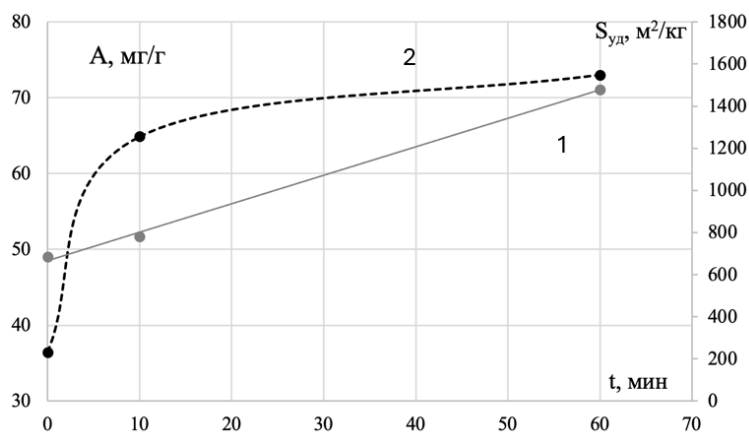


**Рисунок 3.3.2.4** – Функциональные зависимости вида: 1 –  $A=f(t)$ ; 2 –  $S_{уд}=f(t)$

При этом происходит уменьшение концентрации основных центров Бренстеда с повышением этого параметра для кислотных бренстедовских центров при монотонном возрастании концентрации основных центров Льюиса с увеличением времени измельчения. Данные факты связаны (перераспределение кислотных и основных центров с увеличением продолжительности помола), по нашему мнению, с реализацией процесса структурной трансформации трехслойной структуры исходного ССМ в двухслойную, характерную для серпентина.

**Таблица 3.3.2.4** – Характеристика порошков сапонитсодержащего материала

| Наименование показателя                                 |                                    | Образец ССМ |              |          |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------|--------------|----------|
|                                                         |                                    | исходный    | измельченный |          |
|                                                         |                                    |             | 10 минут     | 60 минут |
| Удельная поверхность, м²/кг                             |                                    | 232         | 1256         | 1548     |
| Концентрация центров адсорбции, $\times 10^{-3}$ моль/г | Основания по Льюису (pH=-4,4...0)  | 103         | 128          | 176      |
|                                                         | Кислоты по Бренстеду (pH=0...7)    | 118         | 200          | 226      |
|                                                         | Основания по Бренстеду (pH=7...13) | 259         | 177          | 163      |
|                                                         | Суммарно (АЦ)                      | 481         | 505          | 565      |

Оценка текстурных (рельефных) характеристик поверхности по выражению (3.3.2.2) показала, что наиболее существенные изменения данный параметр претерпевает (по сравнению с уплотненными образцами исходного ССМ) для опытных образцов, изготовленных из порошков этого материала, полученных после 10 и 60 мин помола.

Таким образом, установлено, что, несмотря на факт постоянства степени кристалличности, механическое измельчение в присутствии связанной воды сапонитсодержащего сырья приводит к его активации, которая выражается пропорциональным увеличением сорбционной емкости получаемых порошков, ростом концентрации активных центров адсорбции и величины удельной свободной поверхностной энергии. При этом отмечено, что химическая составляющая активности поверхности порошков, фиксируемая по величине поляризационной составляющей поверхностного натяжения исследуемых опытных проб, является доминирующим фактором при реализации процесса модификационных структурных превращений сапонита.

Так как по предложенной модели трансформационных превращений сапонита при механоактивации кристаллическая решетка претерпевает изменения, перестраиваясь в двухслойную, характерную для минерала серпентина, представляло интерес проследить динамику изменения аналоговой величины постоянной Гамакера порошков сапонитсодержащего материала, полученных при разном времени механического помола и определить степень приближения данного параметра к значениям, характерным для эталонного порошка серпентина. Данный факт может быть использован в качестве дополнительного доказательства корректности предлагаемой схемы превращений. В ранее представленном материале (гл. 2) была показана возможность экспериментального определения величины аналога постоянной Гамакера ( $A_m$ ), характеризующей энергию дисперсионного взаимодействия поверхности твердого тела при его контакте с водно-этанольным (слабо полярным) раствором ( $A_{m01}$ ). Напомним, что индексом "0" обозначена жидкая фаза, контактирующая с поверхностью анализируемого твердого тела – «1». Величина  $A_{m01}$  функционально связана со свойствами раствора ( $A_{00}$ ) и непосредственно твердой фазы ( $A_{11}$ ), которую можно рассчитать по уравнению:

$$A_{11} = A_{m01} + 2\sqrt{A_{m01}A_{00}} + A_{00} \quad (3.3.2.3)$$

Проведенные нами расчеты, представленные во второй главе, показали, что в случае использования в качестве рабочих жидкостей с известным значением поверхностного натяжения водно-этанольных растворов в диапазоне концентраций спирта от 96 до 60 об. % величина  $A_{00}$  остается практически постоянной, равной  $A_{00} = 3,92 \cdot 10^{-20}$  Дж.

В качестве исследуемых образцов использован ССМ, выделенный из суспензии оборотной воды с предварительным удалением песчаной фракции. Высокодисперсные образцы ССМ получали путем дробления исходного материала на планетарной шаровой мельнице. В качестве эталона сравнения использован порошок серпентина, предоставленный фирмой-изготовителем «Карбонфокс» (содержание серпентина 99,5%; средний размер частиц 1,5 мкм).

Для определения угла смачивания исследуемых фракций были изготовлены образцы-запрессовки из исследуемых порошков диаметром 20 мм на гидравлическом прессе ПЛГ-20 при фиксированном значении давления, равном 2 т, время выдержки при избыточном давлении составило 3 мин. Угол смачивания ( $\theta$ ) опытных образцов фиксировали при максимальном значении диаметра основания капли, нанесенной на поверхность анализируемого объекта рабочего раствора. Данные эксперименты выполняли на гониометре DSA-20E. Определение краевого угла (температура  $20 \pm 2$  °C) сопровождалось тремя параллельными измерениями; для регистрации краевого угла в каждом отдельном измерении каплю рабочей жидкости (с известным значением поверхностного натяжения,  $\sigma_{жс}$ ) наносили на разные участки поверхности образца. В качестве рабочих жидкостей использовались водные растворы этанола с концентрацией спирта (спирт гидролизный) от 96 до 60 объемных %. Определение значений поверхностного натяжения используемых рабочих жидкостей при температуре опыта проводили также на гониометре DSA-20E методом «висячей капли».

Для определения аналоговой величины постоянной Гамакера ( $A_{m01}$ ) поверхности запрессованных образцов использовался метод Г. А. Зисмана с построением для каждого анализируемого образца функциональных зависимостей вида:

$$\cos\theta - 1 = f(1/\sigma_{\text{ж}}), \quad (3.3.2.4)$$

с последующим расчетом  $A_{m01} = a \cdot 12\pi h^2$  ( $a$  – тангенс угла наклона функциональной зависимости (3.3.2.4)). Вычисление  $A_{11}$  проводили по уравнению (3.3.2.3).

В таблице 3.3.2.5 приведены значения  $\cos\theta$ , рассчитанные по средним значениям краевых углов при контакте рабочих жидкостей с поверхностью опытных образцов. Следует отметить, что отклонения абсолютных величин углов смачивания от среднего значения при проведении параллельных измерений не превышало  $2^\circ$ . Кроме того, установлено, что поверхности опытных образцов хорошо смачиваются рабочими жидкостями, краевой угол для всех серий экспериментов изменяется в диапазоне  $6 \div 16$  градусов, причем отмечена тенденция к его уменьшению при увеличении концентрации спирта рабочей жидкости.

**Таблица 3.3.2.5** – Значения  $\cos\theta$  для исследуемых образцов

| Образец*          | $\cos\theta$         |                      |                      |                      |                      |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                   | $C_{\text{сп}}=60\%$ | $C_{\text{сп}}=70\%$ | $C_{\text{сп}}=80\%$ | $C_{\text{сп}}=90\%$ | $C_{\text{сп}}=96\%$ |
| ССМ <sub>0</sub>  | 15,1                 | 12,8                 | 11,7                 | 11,2                 | 10,4                 |
| ССМ <sub>20</sub> | 15,6                 | 13,8                 | 12,3                 | 11,7                 | 10,8                 |
| ССМ <sub>60</sub> | 15,0                 | 12,3                 | 11,0                 | 9,7                  | 8,0                  |
| Серпентин         | 15,2                 | 11,7                 | 9,2                  | 7,8                  | 6,3                  |

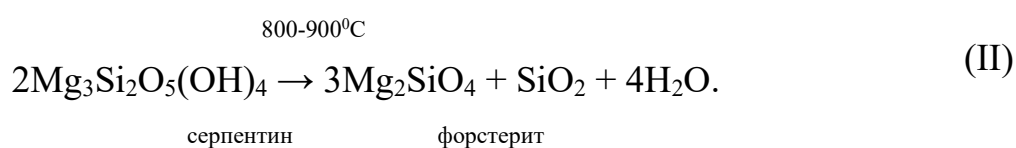
В таблице 3.3.2.6 представлены рассчитанные значения тангенса угла наклона полученных зависимостей ( $a$ ), аналоговых постоянных Гамакера ( $A_{m01}$  и  $A_{11}$ ) и относительное отклонение ( $\delta$ , %) полученных значений  $A_{11}$  для образцов ССМ разного времени помола от аналогичного значения для образца серпентина.

**Таблица 3.3.2.6** – Характеристика анализируемых минеральных порошков

| Образец           | $a$    | $A_{m01} \cdot 10^{20}$ , Дж | $A_{11} \cdot 10^{20}$ , Дж | $\delta = \frac{A_{11\text{серп}} - A_{11}}{A_{11\text{серп}}}$ , % |
|-------------------|--------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Серпентин         | 0,0120 | 2,61                         | 12,92                       | -                                                                   |
| ССМ <sub>0</sub>  | 0,0073 | 1,59                         | 10,49                       | 19                                                                  |
| ССМ <sub>20</sub> | 0,0078 | 1,69                         | 10,77                       | 17                                                                  |
| ССМ <sub>60</sub> | 0,0096 | 2,08                         | 11,72                       | 9                                                                   |

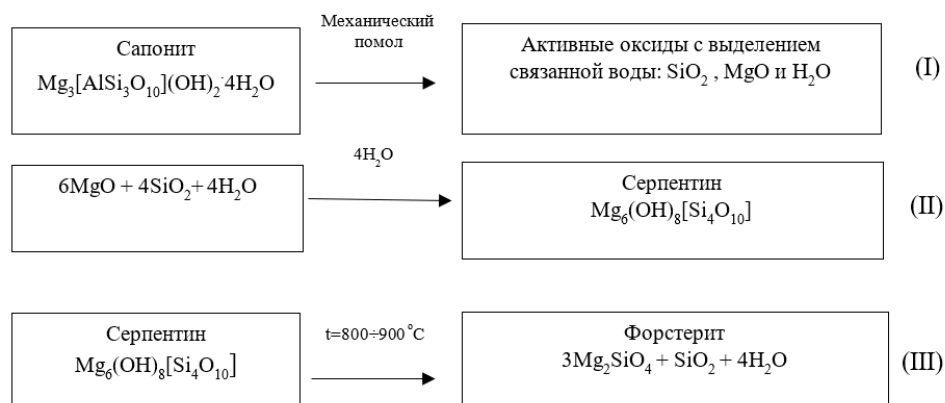
Данные, приведенные в таблице 3.3.2.6 показывают, что для исследуемых порошковых систем ССМ при увеличении времени механического помола происходит возрастание энергии дисперсионного взаимодействия частиц с приближением при 60 минутном механическом диспергировании к значению, характерному для порошка серпентина. Таким образом, принимая во внимание, что через постоянную Гамакера выражается только дисперсионная составляющая поверхностной энергии, учитывающая природу взаимодействующих частиц (их вещественный состав), можно утверждать, что при механическом помоле исследуемых порошков происходят трансформационные превращения трехслойной кристаллической решетки сапонита в двухслойную, характерную для серпентина.

На второй стадии процесса серпентин при дальнейшей высокотемпературной обработке модифицирует свою кристаллическую структуру в форстерит:



Образование форстерита при высокотемпературной модификации сапонитсодержащего материала, выделенного из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд, через стадию превращения сапонита в серпентин, установлено нами в [252] по результатам проведения дифференциального термического анализа опытных образцов. При этом определено, что предварительный механический помол сырьевого ССМ способствует интенсификации (II) стадии процесса химических превращений, а увеличение временного режимного параметра работы размольного оборудования позволяет повысить количественный выход серпентина и, как следствие, форстерита. Необходимо отметить, что порошок форстерита при механоактивации конечных продуктов цепочки превращений (III) является основой получения магнезиального цемента (см. брутто-схему, III).

Цепочку превращений (в случае полного разрушения кристаллической решетки сапонита) можно записать следующими брутто-схемами [259, 260]:



В качестве информационных интегральных параметров, которые характеризуют возможные пути перестроения кристаллической решетки минералов на I стадии процесса, нами использованы изменения, происходящие с удельной поверхностью – классический критерий, который традиционно используется для выбора типа и характеристик размольного аппарата и оптимизации режимов его работы [122, 261-263].

Еще одним критерием являются изменения экзотермических эффектов (изменение энтальпии) в температурном диапазоне  $810\div 820^\circ\text{C}$  [252], установленном по результатам дифференциального термического анализа этих порошков. Предлагаемый методический подход к исследованию кинетических закономерностей процесса структурной модификации высокодисперсных порошков сапонитсодержащего материала после механического диспергирования и термической модификации основан на принципах формальной кинетики, а скорость процесса рассматривается путем сравнения дискретных экспериментальных данных.

В таблице 3.3.2.7 представлены экспериментальные результаты, характеризующие изменения выбранных информационных параметров для последующих кинетических расчётов.

Повторим, первый – эндотермический эффект наблюдается в диапазоне температур  $100\div 200^\circ\text{C}$ , он связан с удалением адсорбированной воды и характеризуется потерей массы образца порядка 5%. Второй –

экзотермический эффект наблюдается в диапазоне температур 810÷820 °С и показывает присутствие в анализируемом порошке серпентина (потеря массы составила 2–3 %).

**Таблица 3.3.2.7** - Значения информационных характеристик для исследуемых образцов сапонитсодержащего материала

| Характеристика                                        | Время помола ( <i>t</i> ), мин |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                                       | 0                              | 10   | 20   | 30   | 40   | 60   |
| Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), м <sup>2</sup> /кг | 232                            | 1256 | 1415 | 1528 | 1577 | 1548 |
| Изменение энтальпии ( $\Delta H$ ), Дж/г              | 12,3                           | 51,9 | 60,9 | 69,9 | 82,1 | 95,0 |

На рисунке 3.3.2.5 приведена термограмма ДТА для порошка сапонита, полученного после 60 минут помола, характеризующая наличие двух явных термоэффектов.

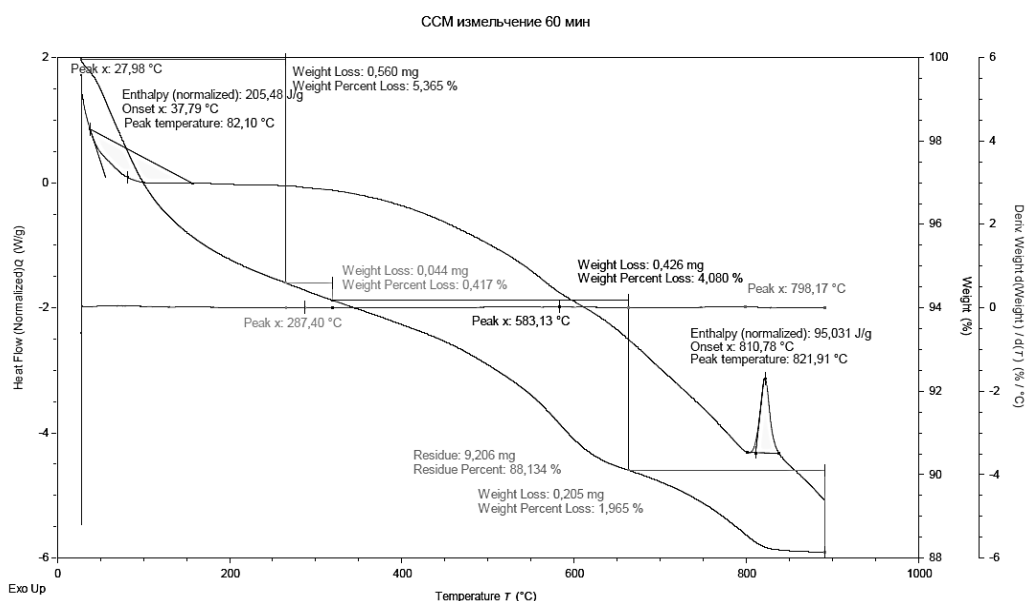


**Рисунок 3.3.2.5** - Данные дифференциального термического анализа порошка сапонита, полученного в результате 60-минутного помола

Аналогичные эффекты на термограммах фиксировались для всех исследуемых образцов, отличие наблюдалось только в количественной характеристике термоэффектов. Необходимо отметить, что исходный образец, не подвергавшийся механическому помолу, характеризуется минимальным тепловым эффектом при 810÷820 °С (по сравнению с анализируемыми образцами) (рисунок 3.3.2.6). Отмеченный факт может быть связан с

самопроизвольным образованием активных оксидных соединений магния и кремния в водной дисперсионной среде из сапонита коллоидной степени дисперсности, приводящих к синтезу серпентина.

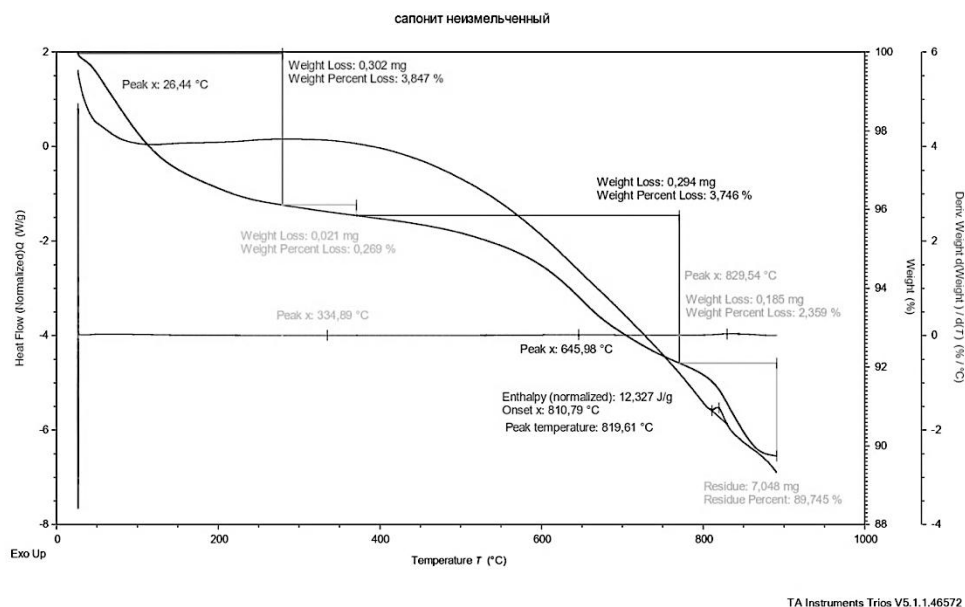


**Рисунок 3.3.2.6** - Данные дифференциального термического анализа для исходного образца сапонита

Согласно данным таблицы 3.3.2.7 отмечается стабилизация поверхности порошков сапонита, полученных помоллом в течение периода более 40 минут. Это явление можно объяснить, во-первых: достижением максимально возможных структурных (размерных) изменений сапонитсодержащего материала; во-вторых, традиционное объяснение этого факта в следующем: при увеличении продолжительности механического диспергирования образцов более 40 минут происходит компенсация избыточной поверхностной энергии, возникновения которой связано с образованием дополнительной поверхности порошковой системы, а также процессом самопроизвольной агломерации тонкодисперсных частиц размалываемых порошков.

Анализируя данные, представленные в таблице 3.3.2.8 и на рисунках 3.3.2.7 и 3.3.2.8, можно с уверенностью сказать, что между



характеристиками  $S_{y\partial}$  и  $\Delta H$  существует корреляционная связь с высоким значением коэффициента корреляции Пирсона  $r = 0,93$  [264] и причиной увеличения  $\Delta H$  является рост  $S_{y\partial}$ , однако, функциональная зависимость между этими характеристиками не наблюдается. Объяснением данного факта может быть следующее положение. В качестве объекта исследования использован выделенный из суспензии оборотной воды ССМ с содержанием именно сапонита не превышающем 85%. Остальной составляющий компонент анализируемых проб представляет собой полиминеральный песок. Исходя из этого, увеличение удельной поверхности в опытных образцах при их механическом диспергировании в данном случае могли обеспечивать сопутствующие минералы, обладающие более высокой размолоспособностью и не влияющие на количественный выход серпентина, оцениваемый по величине  $\Delta H$ .

Математическая модель, описывающая полученные экспериментальные данные представлена уравнением 3.3.2.5:

$$y(t) = y_{max} \left( 1 - \exp(-at^b) \right) \quad (3.3.2.5)$$

где  $y$  – исследуемая величина ( $S_{y\partial}$  или  $\Delta H$ );  $y_{max}$  – максимальное значение исследуемой величины;  $a$  – коэффициент, характеризующий скорость изменения функции (кинетический коэффициент);  $b$  – коэффициент «запаздывания», который связан с пространственными ограничениями.

**Таблица 3.3.2.8** - Значение коэффициентов  $a$  и  $b$  в формуле (3.3.2.5)

| Зависимость          | Эмпирический коэффициент |      |      |
|----------------------|--------------------------|------|------|
|                      | $y_{max}$                | $a$  | $b$  |
| $S_{y\partial}=f(t)$ | 1588                     | 0,50 | 0,51 |
| $\Delta H=f(t)$      | 102                      | 0,04 | 1,0  |

Анализ функциональных зависимостей  $S_{y\partial} = f(t)$  и  $\Delta H = f(t)$  (рисунки 3.3.2.7 и 3.3.2.8), полученных с учетом значений эмпирических коэффициентов (табл. 3.3.2.8), указывает на особенности изменения исследуемых свойств сапонитсодержащего материала, а именно:

1. Кинетика  $S_{y\partial} = f(t)$  развивается интенсивнее  $\Delta H = f(t)$  и быстро достигает асимптотического значения, что демонстрирует наличие ограничений, замедляющих рост  $S_{y\partial}$ .

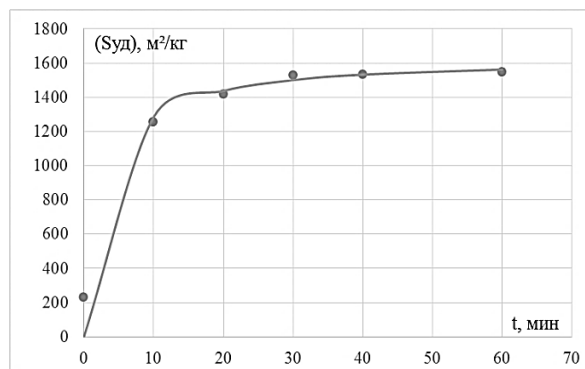


**Рисунок 3.3.2.7** - Функциональная зависимость  $S_{y\partial} = f(t)$  с учетом эмпирических коэффициентов

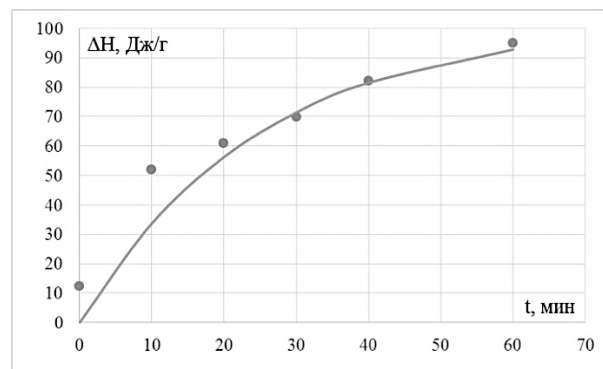


**Рисунок 3.3.2.8** - Функциональная зависимость  $\Delta H = f(t)$  с учетом эмпирических коэффициентов

2. Функциональная зависимость  $\Delta H = f(t)$  не имеет насыщения и демонстрирует потенциал для дальнейшего роста  $\Delta H$  (пространственные ограничения, характерные для  $S_{y\partial} = f(t)$  не идентифицируются) (величина коэффициента  $b$  равна 1).

Анализ скорости ( $\vartheta$ ) изменения указанных зависимостей (скорость изменения  $S_{y\partial} = f(t)$  –  $\vartheta_S$ , скорость изменения  $\Delta H = f(t)$  –  $\vartheta_H$  для  $S_{y\partial} = f(t)$  и  $\Delta H = f(t)$  соответственно), рассчитываемой по уравнению:

$$v = \frac{dy}{dt} = \frac{aby_{max}}{t} \exp(-at^b). \quad (3.3.2.6)$$

Важной характеристикой является соотношение скоростей  $\vartheta_H/\vartheta_S$ , так как по данной величине можно установить продолжительность помола и период, при котором доминирующее влияние механической энергии расходуется на структурное изменение сапонит-содержащего материала, а не на его измельчение.

На рисунке 3.3.2.9 представлена зависимость  $\vartheta_H/\vartheta_S = f(t)$ , которая характеризуется двумя линейными участками, уравнения которых имеют следующий вид:

для времени измельчения  $\leq 20$  мин -  $\frac{\vartheta_H}{\vartheta_S} = 3,55 \cdot 10^{-2}t + 0,062$ ; (3.3.2.7)

для времени измельчения  $\geq 20$  мин -  $\frac{\vartheta_H}{\vartheta_S} = 0,05 \cdot 10^{-2}t + 0,845$ . (3.3.2.8)

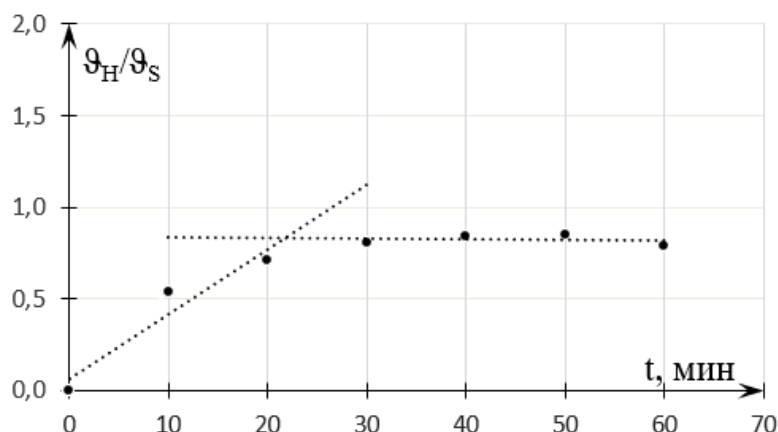


**Рисунок 3.3.2.9** - Функциональная зависимость  $\vartheta_H/\vartheta_S = f(t)$

Общее решение уравнений (3.3.2.7) и (3.3.2.8) дает технологический временной параметр помола, равный 22 мин, который связан с переходом от режима дробления к режиму структурной модификации материала.

Если соотношение скоростей определить для относительных значений исследуемых характеристик сапонитсодержащего материала (для энтальпийного фактора –  $\vartheta_H^*$  и фактора, связанного с удельной поверхностью –  $\vartheta_S^*$ ), то есть для  $y(t)/y_{max}$  (рисунок 3.3.2.10), то соотношение  $\vartheta_H^*/\vartheta_S^* = 1$  при продолжительности помола  $t = 22$  мин.

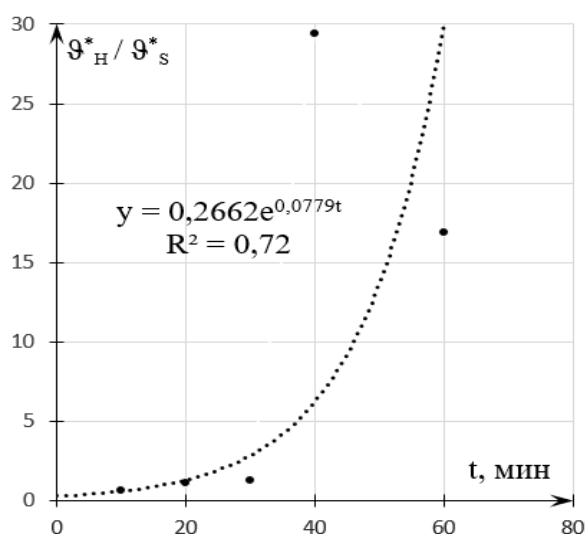


**Рисунок 3.3.2.10** - Зависимость  $\vartheta_H^*/\vartheta_S^* = f(t)$

Таким образом, установлено, что при механическом помоле сапонитсодержащего материала в течение 22 минут происходит интенсивная модификация сапонита, связанная с его структурными изменениями, приводящими к образованию серпентина. Кроме того, показано, что традиционно используемый критерий оценки эффективности процесса механического размол сырьевого материала -  $S_{уд}$  не является достаточным информационным параметром при оптимизации структурных изменений высокодисперсных порошков. Параметром, наиболее полно характеризующим данный процесс, является энтальпийный фактор, который характеризует термоэффект структурной модификации сырьевых материалов [130].

Данные выводы подтверждают результаты наших дальнейших исследований. Сапонитсодержащий материал подвергался более длительному периоду механического размол (до 120 минут), для каждого образца определялись характеристики  $S_{уд}$  и  $\Delta H$  (таблица 3.3.2.9).

**Таблица 3.3.2.9** - Характеристика полученных порошков ССМ

| Характеристика                | Время помола ( $t$ ), мин |      |      |      |      |      |       |       |
|-------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|
|                               | 0                         | 10   | 20   | 30   | 40   | 60   | 80    | 120   |
| $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг | 232                       | 1256 | 1415 | 1528 | 1535 | 1548 | 1506  | 1502  |
| $\Delta H$ , Дж/г             | 12,3                      | 51,9 | 60,9 | 69,9 | 82,1 | 95,0 | 105,2 | 105,2 |

Функциональные зависимости  $S_{уд}=f(t)$  и  $\Delta H=f(t)$  (представлены на рисунке 3.3.2.11) имеют схожий характер и подчиняются математическому уравнению полинома второй степени ( $R^2$  – достоверность аппроксимации):

$$S_{уд} = -0,2 \cdot t^2 + 22,1 \cdot t + 690 \quad (\text{при } R^2=0,7) \quad (3.3.2.9)$$

$$\Delta H = -0,01 \cdot t^2 + 1,84 \cdot t + 24 \quad (\text{при } R^2=0,9) \quad (3.3.2.10)$$

Анализируя приведенные данные (рисунок 3.3.2.11) можно заключить, что увеличение удельной поверхности сапонитсодержащего материала при его помоле на используемом размольном оборудовании достигает предельного значения уже после 30 минут механообработки, при этом  $S_{уд}$  увеличивается в 6,5 раза. Энтальпийный фактор достигает своего максимума

после 80 минут помола ССМ и возрастает по сравнению с исходной величиной в 8,5 раза. Однако, несмотря на схожесть математических выражений (3.2.2.9) и (3.3.2.10), функциональная зависимость (основываясь на предположении о том, что разрушение кристаллической решетки сапонита приводит к увеличению удельной поверхности и последующей модификации с образованием серпентина)  $\Delta H = f(S_{y0})$  также отсутствует.

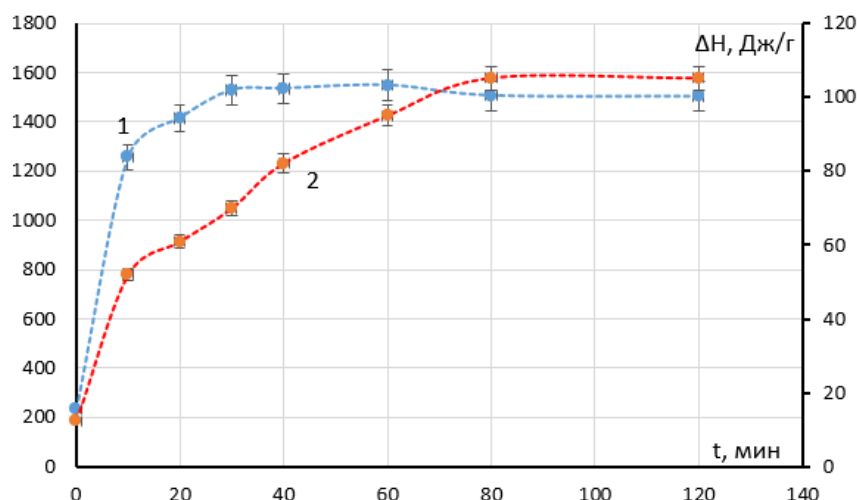


**Рисунок 3.3.2.11** - Функциональные зависимости для образцов ССМ: 1 -  $S_{y0} = f(t)$ ; 2 -  $\Delta H = f(t)$

Для дальнейшей интерпретации результатов использовали принципы формальной кинетики топохимических процессов, оценивая ход процесса структурной модификации сапонита путем сравнения дискретных экспериментальных данных. Для расчета условных кинетических характеристик процесса структурной модификации сапонита (стадии I и II, см. брутто схему цепочки превращений, представленную выше в этом разделе) были введены показатели для относительной степени изменения параметра (рассматривая в качестве аналога данных превращений кинетику топохимических реакций (гл. 2) [107, 223, 228]. Так, степень изменения ( $\alpha_s$ ), оцениваемая по относительному изменению удельной поверхности, будет равна:

$$\alpha_S = \frac{S_{уд,t} - S_{уд,0}}{S_{уд,0}}, \quad (3.3.2.11)$$

соответственно, степень изменения ( $\alpha_H$ ), рассчитанная по изменению энтальпийного фактора:

$$\alpha_H = \frac{\Delta H_t - \Delta H_0}{\Delta H_0}, \quad (3.3.2.12)$$

где  $S_{уд,t}$  и  $S_{уд,0}$  – удельная поверхность порошка, полученная при времени помола  $t$  и  $t=0$ , соответственно;  $\Delta H_t$  и  $\Delta H_0$  – полученные при аналогичном временном интервале экзотермические эффекты при реализации метода ДТА в диапазоне температур  $800 \div 820$  °С. Графические зависимости степени изменения данных параметров от времени помола представлены на рисунке 3.2.2.10. Для определения  $\alpha_S$  и  $\alpha_H$  использовали значения удельной поверхности и изменения энтальпии, рассчитанные по уравнениям (3.3.2.9) и (3.3.2.10).

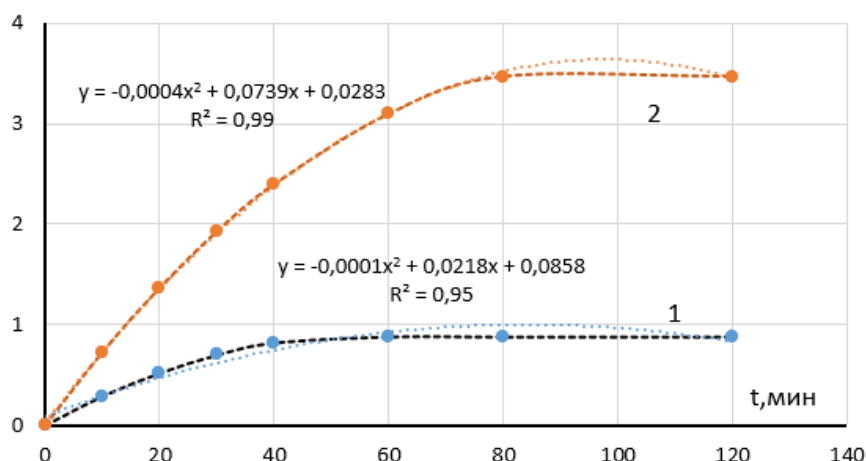


**Рисунок 3.3.2.12** - Функциональная зависимость  $\alpha=a(t)$ : 1 – для  $\alpha_S$ ; 2 – для  $\alpha_H$

Дифференцирование уравнений соответствующих функциональных зависимостей (рисунок 3.3.2.12) по времени позволило получить выражения для расчета условной скорости процессов, оцениваемых по удельной поверхности (разрушение-деформация кристаллической решетки сапонита) и изменению энтальпии (химическая модификация сапонита в серпентин):

$$V_S = \frac{\alpha_S}{dt} = -t \cdot 10^{-4} + 0,0218 \quad (3.3.2.12)$$

$$V_H = \frac{\alpha_H}{dt} = -4t \cdot 10^{-4} + 0,0739 \quad (3.3.2.13)$$

Рассчитанные значения текущих скоростей структурной (по выражению (3.3.2.12)) и химической (по выражению (3.3.2.13)) модификации опытных порошков сапонита при его помоле представлены в таблице 3.3.2.10. В этой же таблице приведены отношения скоростей ( $V_H/V_S$ ) вышеназванных процессов, которые показывают, что для активного временного участка (до 60 мин помола, включительно) данный параметр имеет практически постоянное значение (рисунок 3.3.2.13). Данный факт может свидетельствовать об отсутствии функциональной зависимости между процессами, связанными с увеличением удельной поверхности при помоле анализируемых образцов и химической трансформацией сапонита, содержащегося в полученных порошках.

**Таблица 3.3.2.10** - Условные скорости структурной и химической модификации ССМ для разного времени помола

| $t$ , мин                 | 0      | 10     | 20     | 30     | 40     | 60     | 80     | 120    |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $V_S$ , мин <sup>-1</sup> | 0,0218 | 0,0208 | 0,0198 | 0,0188 | 0,0178 | 0,0158 | 0,0138 | 0,0098 |
| $V_H$ , мин <sup>-1</sup> | 0,0739 | 0,0699 | 0,0659 | 0,0619 | 0,0579 | 0,0499 | 0,0419 | 0,0259 |
| $V_H/V_S$                 | 3,4    | 3,4    | 3,3    | 3,3    | 3,3    | 3,2    | 3,0    | 2,6    |

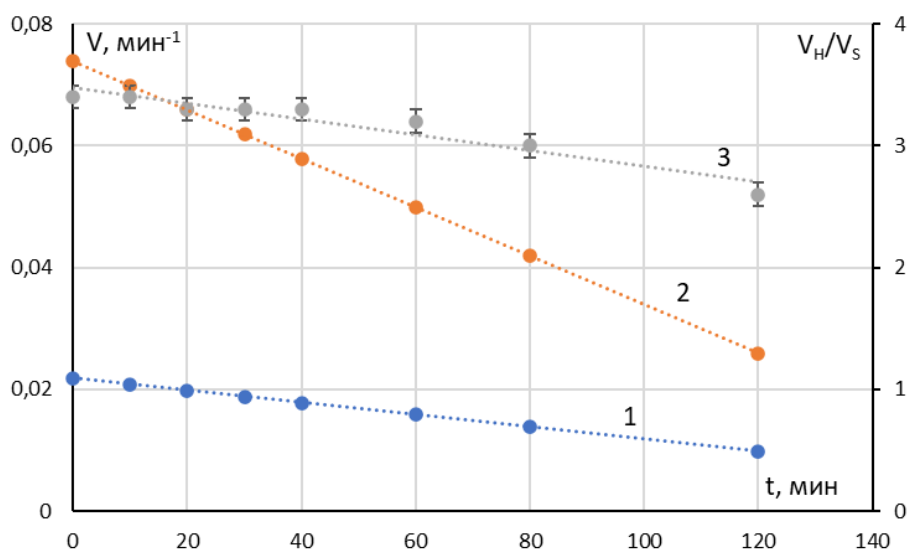


**Рисунок 3.3.2.13** - Кинетическая характеристика процесса механического помола сапонитсодержащего материала: 1 -  $V_S=f(t)$ ; 2 -  $V_H=f(t)$ ; 3 -  $V_H/V_S=f(t)$

Таким образом, учитывая, что опытные пробы состоят из 80 % сапонита и 20 % полиминерального песка, можно предположить, что механический помол, приводящий к увеличению удельной поверхности способствует дроблению сопутствующих сапониту минералов ССМ и при достижении времени помола 60 мин достигается максимально возможная для используемого размольного аппарата  $S_{уд}$  (максимально возможная степень дисперсности полиминерального песка). Параллельно протекающая химическая трансформация сапонита по схеме (I) – (II) (см. брутто-схему цепочки превращений, представленную выше в этом разделе) завершается после 80 мин механического диспергирования (достигается максимально возможный выход серпентина).

Таким образом, феноменологическая модель процесса химической трансформации сапонита в форстерит может быть представлена следующими стадиями:

1. При механическом помолу сапонита происходит разрушение его кристаллической структуры с выделением связанной (кристаллизационной) воды и образованием активных оксидных соединений кремния и магния;
2. Реакция гидратации активных оксидных соединений ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ ) с образованием минералов группы серпентина;
3. При последующей высокотемпературной обработке ( $800 \div 900$  °C) продуктов реакции стадии 2 рассматриваемого процесса протекает химическая реакция образования форстерита.

### **3.3.3 Термодинамическая характеристика структурной модификации: форстерит-магнезит**

Установлено, что в кристаллической структуре сапонитов содержится значительное содержание магния. Согласно классификации, предложенной В. Н. Зыряновой [253], по содержанию оксида магния ( $18 \div 20\%$ ) сапонитсодержащий материал (ССМ) относится к среднемагнезиальному сырью, причем, использование экспериментального подхода к выделению

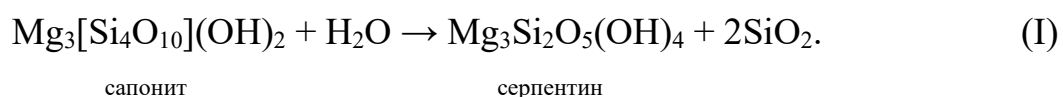


твердой фазы, отработанного нами ранее [254], позволяет получать ССМ с содержанием именно сапонита до 80÷85%. Учитывая этот факт, одним из перспективных направлений использования сапонитсодержащего материала является получение магнезиального цемента. Перспективность использования магнезиальных отходов для производства вяжущих показана в работах [253, 254].

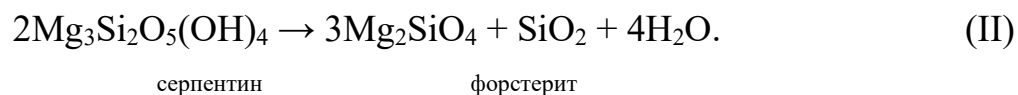
Однако для использования сапонита, содержащегося в выделенной из водной суспензии твердой фазы, в качестве сырья для производства магнезиального цемента необходима его структурная модификация, характеризующаяся схемой превращения: «сапонит→серпентин→форстерит→магнезит». Принципы и химическая сущность данной модификации могут быть представлены следующими этапами [130, 265–271, 480]:

1. Сушка ССМ при 40–50 °С (на данном этапе происходит удаление свободной воды; связанная вода, межпакетная, необходимая для синтеза серпентина при механическом помоле ССМ, остается).

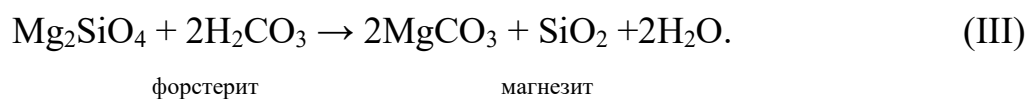
2. Механический помол сапонитсодержащего материала, при котором реализуется схема химических превращений:



3. Обжиг (дегидратация) серпентина в температурном диапазоне 700÷900 °С:



4. Механический помол форстерита, в процессе которого происходит механохимическая карбонизация под влиянием углекислого газа. Силикаты магния разрушаются и синтезируются карбонаты магния:



5. Обжиг карбоната магния (магнезита), образовавшегося на стадии (III), необходимо проводить при температуре 700÷750 °С. Реакция разложения

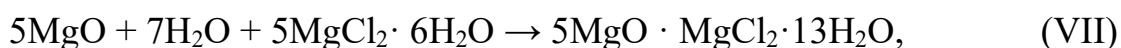
магнезита начинается уже при 600 °С. Оптимальной температурой обжига нужно считать 700÷750 °С.



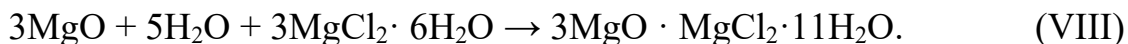
Однако при затворении оксида магния (каустического магнезита) водой происходит реакция образования гидроксида:



Эта реакция протекает медленно, образующийся гидрат (минерал брусит) выделяется в виде гелевидных масс, которые со временем кристаллизуются. В итоге полученный материал характеризуется незначительной прочностью. Для увеличения прочностных характеристик магнезиальные вяжущие затворяют водными растворами хлорида магния ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [272]. Образуются двойные соли  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ :



или



Однако следует отметить, что первые две стадии процесса модификации, протекающие по уравнениям (I) и (II), подтверждены нами в исследованиях [130, 140] и представлены в разделе 3.3.2 данной работы.

Для реализации термодинамического анализа условий, при которых возможен процесс карбонизации форстерита, воспользуемся классическим подходом, основанным на расчете изменения энергии Гиббса химической реакции, причем как при стандартных условиях ( $\Delta G_{298}$ ), так и при изменении температурного режима проведения процесса. В этом случае допускаем, что изменение теплоемкости форстерита в рассматриваемом температурном диапазоне, значительно отличающемся от температуры фазового перехода этого компонента, не происходит, поэтому принимаем  $C_p \approx \text{const}$ . Тогда для данной конденсированной фазы ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) можно воспользоваться следующим известным выражением:

$$\Delta G_T = \Delta G_{298} + C_{pT}(T - 298). \quad (3.3.3.1)$$

Для остальных компонентов химической реакции (III) используем значения молярной изобарной теплоемкости при различных температурах, взятые из [20]. Для этого по справочным данным были получены функциональные зависимости  $C_p=f(T)$  в температурном диапазоне 273÷473 К, которые описываются следующими уравнениями ( $R^2$  – достоверность аппроксимации):

$$C_p = 0,14T + 29,46 \text{ (для } \text{MgCO}_3, R^2=0,98);$$

$$C_p = 0,09T + 15,48 \text{ (для } \text{SiO}_2, R^2=0,96);$$

$$C_p = -8 \cdot 10^{-4}T + 4,44 \text{ (для } \text{H}_2\text{O (ж)}, R^2=0,96);$$

$$C_p = -1,2 \cdot 10^{-3}T + 2,49 \text{ (для } \text{H}_2\text{O (г)}, R^2=0,94);$$

$$C_p = 9 \cdot 10^{-4}T + 0,58 \text{ (для } \text{H}_2\text{CO}_3, R^2=0,99)$$

В таблице 3.3.3.1 представлены значения изменения энергии Гиббса для компонентов (III) химической реакции, принятые из литературных источников [273-275], рассчитанные значения этого параметра компонентов ( $\Delta G_{x.c.}$ ) и химической реакции ( $\Delta G_{x.p.}$ ) для рассматриваемого диапазона температур.

**Таблица 3.3.3.1-** Термодинамическая характеристика процесса:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  при разном температурном режиме

| Хим.<br>соединение        | $C_p$ , Дж/(моль·К) |       |       | $\Delta G_{x.c.}$ , кДж/моль |       |       | $\Delta G_{x.p.}$ , кДж/моль |       |       |
|---------------------------|---------------------|-------|-------|------------------------------|-------|-------|------------------------------|-------|-------|
|                           | 298 К               | 373 К | 398 К | 298 К                        | 373 К | 398 К | 298 К                        | 373 К | 398 К |
| $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ | 83,77               |       |       | -2201                        | -2207 | -2209 | +28                          | +22   | +20   |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$   | 0,85                | 0,92  | 0,94  | -623                         | -623  | -623  |                              |       |       |
| $\text{MgCO}_3$           | 70,29               | 80,56 | 83,99 | -1038                        | -1044 | -1046 |                              |       |       |
| $\text{SiO}_2$            | 42,30               | 49,05 | 51,30 | -857                         | -861  | -862  |                              |       |       |
| $\text{H}_2\text{O}$      | 4,20                | 2,04  | 2,01  | -243                         | -243  | -243  |                              |       |       |

Представленные данные (табл. 3.3.3.1) показывают, что процесс карбонизации форстерита невозможен при нормальных ( $t=25^\circ\text{C}$ ) условиях, однако, увеличение температуры до  $125^\circ\text{C}$  снижает энергетический барьер взаимодействия на 29% ( $\Delta G_{298}=+28$  кДж/моль;  $\Delta G_{398}=+20$  кДж/моль). На рисунке 3.3.3.1 представлен график функциональной зависимости  $\Delta G=f(T)$ , экстраполяция которого на  $\Delta G=0$  позволяет определить значение критической

температуры ( $T_k$ ), превышение которой приводит к началу процесса карбонизации форстерита.

Для начала процесса карбонизации форстерита  $T_k=648$  К ( $375$  °С). С учетом того, что увеличение температуры реакционной системы (потерями теплоты в данном случае пренебрегаем) вызывает повышение ее кинетической энергии, то по выражению (3.3.3.2) можно оценить величину энергетического потенциала ( $W_k$ ), которым должна обладать частица в реакционной системе минерала форстерита, для начала карбонизации ее структуры (реализация уравнения (III)):

$$W_k = \frac{3}{2} k T_k = 1,34 \cdot 10^{-20} \text{ кДж}, \quad (3.3.3.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К. С учетом массы навески анализируемого форстерита ( $m=0,25$  кг), его молекулярной массы ( $M_m=116$  кг/кмоль) и постоянной Авогадро ( $N_A=6,02 \cdot 10^{20}$  кмоль $^{-1}$ ), число частиц в анализируемом образце ( $q$ ) равно:

$$q = \frac{m N_A}{M_m} = 1,3 \cdot 10^{18}. \quad (3.3.3.3)$$

Тогда суммарное значение кинетической энергии, которое необходимо придать системе для запуска реакции карбонизации  $\sum W_k = 17,4$  Дж.

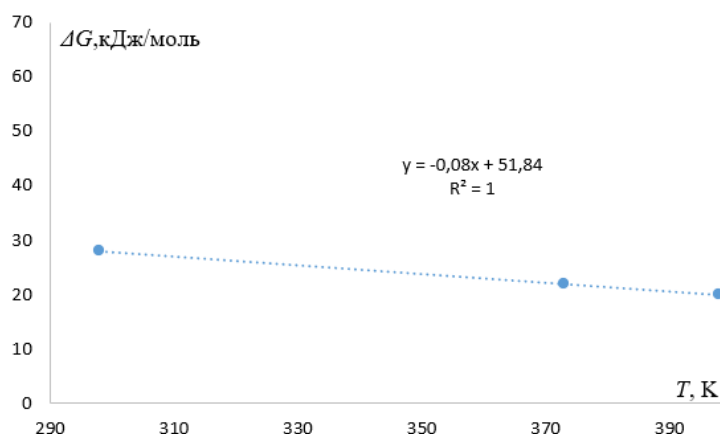
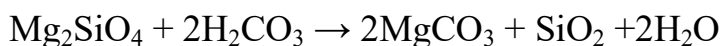


**Рисунок 3.3.3.1** - Функциональная зависимость  $\Delta G=f(T)$  для реакции:



Оценим величину кинетической энергии придаваемой системе (навеска форстерита в цилиндрической емкости диаметром 6 см ротора планетарной

шаровой мельницы) при механическом помоле при числе оборотов  $n = 420 \text{ мин}^{-1}$ . В этом случае (ударным действием 20 размольных тел для получения оценочной характеристики и упрощения схемы расчетов пренебрегаем) придаваемая анализируемому веществу кинетическая энергия ( $W_k^*$ ) определяется по следующему выражению:

$$W_k^* = \frac{J \cdot \omega^2}{2}, \quad (3.3.3.4)$$

где  $J$  – момент инерции материала в роторе, равный произведению  $m \cdot r^2$  ( $r$  – радиус вращающегося цилиндра);  $\omega$  – угловая скорость, равная  $2\pi n$  ( $n = 7 \text{ сек}^{-1}$ ). Тогда при размолке анализируемого образца форстерита  $W_k^* \approx 0,2 \text{ Дж}$ . Логично предположить, что для достижения необходимого значения  $W_k$  продолжительность размолки ( $\tau$ ) должна быть увеличена на соотношение  $\frac{W_k}{W_k^*}$ , то есть в 87 раз. С учетом значения  $W_k^*$ , рассчитанного исходя из угловой скорости  $\text{сек}^{-1}$ , продолжительность помола на используемом размольном аппарате для инициирования процесса карбонизации форстерита должна составить более 1,5 мин.

Таким образом, суть рабочей гипотезы заключается в следующем положении: при реализации этапов модификации сапонита в магнезит через промежуточные стадии последовательного формирования серпентина и форстерита, при механическом помоле последнего (на аппарате с частотой вращения ротора 420 об/мин) продолжительностью более 1,5 минуты начинается процесс карбонизации минерала с образованием  $\text{MgCO}_3$ . Последующая часть данного раздела была направлена на экспериментальное подтверждение сформулированной рабочей гипотезы.

В качестве исходного материала был использован порошок серпентина, предоставленный фирмой-изготовителем «Карбонфокс»: содержание серпентина 99,5%; средний размер частиц 1,5 мкм. Обжиг порошка осуществляли в муфельной печи SNOL 6.7/1300 при максимальных температурах 900 °С в продолжении 30 мин. После самопроизвольного охлаждения до температуры окружающей среды (25 °С) исследуемый образец ( $m=250 \text{ г}$ ) подвергали механическому помолу на

планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 в течение ~30 мин при 420 об/мин 20 размольными телами (гарнитура из карбидвольфрама).

Для изготовления образцов термообработанный (900 °С) порошок серпентина подвергали механическому помолу в течение 60 минут (увеличение продолжительности помола связано со значительным увеличением массы образца). Методом газопроницаемости Козени и Кармана на приборе ПСХ10а определена величина удельной поверхности ( $S_{уд}$ ). Термохимические исследования подготовленного вышеприведенным способом порошка, связанные с измерениями тепловых эффектов, проводили методом дифференциального термogrавиметрического анализа (ДТА) на совмещенном термоанализаторе Discovery SDT650 в интервале температур 25÷1000 °С. Кроме того, для идентификации компонентов после конечной стадии модификации серпентина (обжиг магнезита) были записаны колебательные спектры отражения на ИК-Фурье спектрометре WQF-530A FTIR в диапазоне волновых чисел 500÷2400 см<sup>-1</sup>. В продолжение исследований были изготовлены опытные образцы из полученного вышеописанным способом порошка MgO (рис. 3.3.3.2), которые затворялись водным раствором бишофита (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) с концентрацией 8% по бишофиту при В/Т отношении 0,4 и выдерживались в нормальных условиях в течение 28 суток. Определение предела прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов проводилось на автоматическом испытательном прессе ТП-1000 (по ГОСТ 10180). Величину средней плотности ( $\rho$ ) полученных материалов определяли исходя из их геометрических размеров и массы. Коэффициент конструктивного качества (ККК) был рассчитан по соотношению  $R_{сж}/\rho$ .

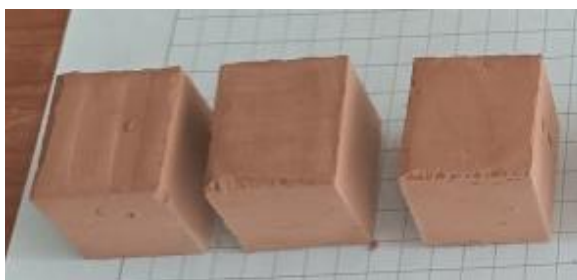


**Рисунок 3.3.3.2** - Опытные образцы, затворенные 8%-ным раствором бишофита

Результаты термохимических исследований (с учетом принятых упрощений для расчета энергетических характеристик процесса механического размола), на наш взгляд, хорошо согласуются с литературными данными. Так, термоанализ пробы магнезита [276] показывает, что при  $606\div 674$  °С происходит декарбонизация с образованием оксида магния и деструкция магнезита протекает в интервале температур  $540\div 640$  °С [24]. На термограммах экзотермический эффект при  $780\text{--}800$  °С обусловлен минералом форстеритом [277, 483]. Приведенные характеристики практически полностью повторились на термограмме, полученной на образцах модифицированного серпентина: уменьшение массы образца наблюдается до температуры 640 °С, а термоэффект при 790,72 °С можно отнести к содержанию остаточного количества минерала форстерита (рис. 3.3.3.3).

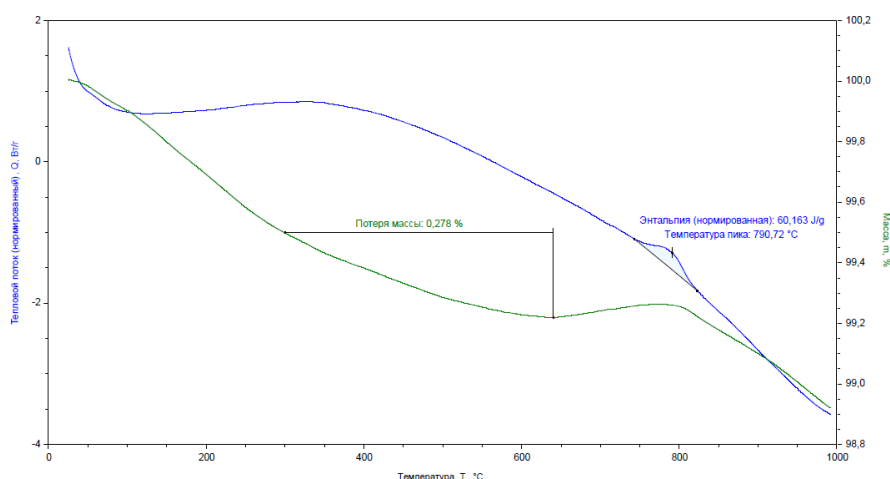


**Рисунок 3.3.3.3 - ДТА модифицированного порошка серпентина**

На рисунке 3.3.3.4 представлен ИК-спектр анализируемого минерального порошка, полученного после всех стадий модификации (высокотемпературная обработка серпентина, механический помол синтезированного форстерита, обжиг образовавшегося карбоната магния). Отнесение характеристических спектральных полос в ИК-спектре конечного продукта обработки проводили с использованием данных, представленных в литературных источниках [278-280]. Так, в ИК-спектрах при  $501$  и  $602\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения. По данным [278, 279] область  $500\div 680\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связи Mg-O.

Полоса поглощения с максимумами  $997\text{ см}^{-1}$  указывает на образование монодентатных карбонатных комплексов [278] вследствие сорбции углекислого газа. Колебания в области  $871$  и  $935\text{ см}^{-1}$  можно отнести к области валентных колебаний Si-O и Si-O-Me [278]. Также небольшой пик с волновым числом равным  $2361\text{ см}^{-1}$  наблюдается для соединения  $\text{MgCO}_3$  [281].

Удельная поверхность порошков после 60 минутного помола составила  $1500\text{ м}^2/\text{кг}$ . Проведенные испытания по механическому разрушению образцов, затворенных бишофитом показали, что синтезированные порошки проявляют свойства вяжущих веществ. Так, средние значения определяемых параметров ( $\rho$ ,  $R_{сж}$  и  $KKK$ ) при максимальной продолжительности выдержки образцов (28 суток) составили:  $1600\text{ кг/м}^3$ ;  $5,78\text{ МПа}$  и  $3,62$  (соответственно). Следует отметить, что уже после 7-ми суточного твердения  $R_{сж}=5,05\text{ МПа}$  (87% от максимальной прочности), а после 14 суток -  $R_{сж}=5,27\text{ МПа}$  (91% от максимальной прочности).

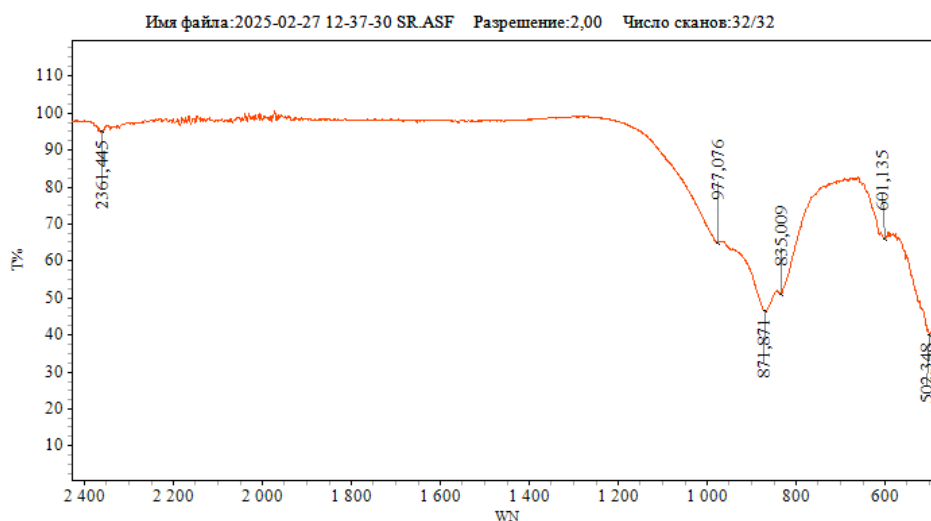


**Рисунок 3.3.3.4** - ИК-спектр модифицированного порошка по схеме: «серпентин→форстерит→магнезит→каустический магнезит»

Таким образом, теоретическим расчетом значений термодинамической функции состояния системы (изменение энергии Гиббса) и методами дифференциально-термического и спектрального (ИК-область спектра) анализов подтверждена структурная модификация «форстерит-магнезит» при последовательной реализации процессов высокотемпературной обработки и



механического помола серпентина, который является промежуточным продуктом механохимической модификации сапонита в цепочке превращений: «сапонит→серпентин→форстерит→магнезит →каустический магнезит».

Полученные результаты, более подробно представленные в работе [476], открывают новое весьма перспективное направление использования многотоннажного отхода процесса обогащения кимберлитовых руд для разработки технологий производства магнезиальных вяжущих и широкой номенклатуры изделий на их основе.

### **3.4 Выводы по главе**

На основании вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее целесообразным способом утилизации большого количества накопленных техногенных отходов является их использование в качестве компонента строительных материалов различного функционального назначения. Эффективность такого подхода доказана многочисленными исследованиями, направленными на создание минеральных композиций с использованием сапонитсодержащего материала (ССМ) – многотоннажного отхода горнодобывающей промышленности.

2. Применение метода электролитной коагуляции, основанного на введении в суспензию оптимальной концентрации хлорида магния, позволяет решить технологическую проблему осветления оборотной воды на предприятиях горнодобывающей промышленности. Отделение при этом сапонитсодержащего осадка и его последующая консолидация позволяет получить полиминеральную систему для дальнейшего использования в качестве компонента строительных материалов различного функционального назначения.

3. Известно, что кристаллическое строение минерала (сапонита) заключается в наличии трехслойной структуры с разбухающей

кристаллической решеткой, способной сорбировать влагу. Связь между слоями обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, что дает возможность проводить достаточно легко механоактивацию сырья с последующей модификацией полученного высокодисперсного порошка.

4. Процесс механического помола сапонитсодержащего материала правомочно рассматривать как процесс механохимической активации, в результате которой происходит разрушение слоистой структуры минерала, перестройка трехслойной кристаллической решетки сапонита в двухслойную, характерную для минерала серпентина. Кроме того, в процессе данной модификации выделяется аморфная форма диоксида кремния, способная химически взаимодействовать с портландитом, образующимся в результате гидратации клинкерных минералов с синтезом в качестве конечного продукта гидросиликатов тоберморита. В то же время наличие значительного содержания в сырьевом сапонитсодержащем порошке оксидов алюминия приводит к формированию аномального тоберморита, обладающего дополнительными кремнекислородными связями. Наличие субмикрочастиц таких гидросиликатов способствует дополнительному уплотнению (упрочнению) структуры композита в процессе его твердения.

5. Установлено, что, несмотря на факт постоянства степени кристалличности, механическое измельчение безводного сапонитсодержащего сырья приводит к его активации, которая выражается пропорциональным увеличением сорбционной емкости получаемых порошков, ростом концентрации активных центров адсорбции и величины удельной свободной поверхностной энергии. При этом отмечено, что химическая составляющая активности поверхности порошков, фиксируемая по величине поляризационной составляющей поверхностного натяжения исследуемых опытных проб, является доминирующим фактором при реализации процесса модификационных структурных превращения сапонита.

6. Для образцов ССМ сконцентрированных по отношению к сапониту при механоактивации с разной продолжительностью помола степень

кристалличности практически не меняется. Вместе с тем феноменологическая модель процесса химической трансформации сапонита в форстерит может быть представлена следующими стадиями:

1) При механическом помоле сапонита происходит разрушение его кристаллической структуры с выделением связанной (кристаллизационной) воды и образованием активных окисдных соединений кремния и магния;

2) Реакция гидратации активных окисдных соединений ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ ) с образованием минералов группы серпентина;

3) При последующей высокотемпературной обработке ( $800\div 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) продуктов реакции стадии 2 процесса протекает химическая реакция образования форстерита.

7. Выявлены условия и предложен механизм кристаллохимических трансформаций МСП при высокотемпературном воздействии. Сушка МСП до постоянной массы при температуре не выше  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  обеспечивает удаление свободной воды из кристаллической решетки сапонита. Механоактивация материала, содержащего в кристаллической решетке связанную воду, до адсорбционной  $S_{y\partial}$  не ниже  $1500\text{ м}^2/\text{кг}$  обеспечивает переход трехслойной структуры сапонита в двухслойную, характерную для серпентина. Обжиг при температуре  $700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$  способствует дальнейшей трансформации серпентина в форстерит. Финишный помол до  $S_{y\partial}$  не ниже  $1500\text{ м}^2/\text{кг}$ , сопровождающийся окислением силиката магния под влиянием углекислого газа воздуха, приводит к синтезу магнезита. Последующий обжиг полученного полуфабриката при температуре  $700\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$  обеспечивает разложение карбоната магния и позволяет получить магнезиальное вяжущее. Это открывает перспективы для использования МСП в качестве сырья для производства магнезиального цемента.

#### **4 ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА В КАЧЕСТВЕ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО**

Нами в предыдущей главе работы доказано, что в процессе механического измельчения сапонитсодержащего сырья происходит не просто процесс его измельчения, а именно процесс механоактивации (механохимической активации). Определены промежуточные продукты, получаемые в процессе механического помола: серпентин и активный аморфный кремнезем. Результатами РФА показано увеличение аморфной составляющей с 20 до 40 % (рисунок 3.3.1.2), а также рост параметра активности поверхности ( $k_s$ ) с  $0,4 \cdot 10^{-6}$  (в начальный момент времени измельчения) до  $9,4 \cdot 10^{-6}$  (продолжительность измельчения составила 60 минут). Таким образом, можно сделать вывод о том, что механоактивированный сапонитсодержащий материал будет обладать повышенной реакционной способностью за счет активации поверхностного слоя, которую можно охарактеризовать величиной активности поверхности  $k_s$  [86] и критериями механоактивированного приповерхностного слоя ( $k_s$ ,  $k_a/k_s$ ,  $D_s$ ). А использование активного аморфного кремнеземсодержащего компонента, содержащегося в составе механоактивированного сапонитсодержащего порошка, позволит создать добавку, влияющую на процесс гидратации и твердения вяжущего в бетоне или строительном растворе, то есть обладать вяжущими свойствами [299, 501].

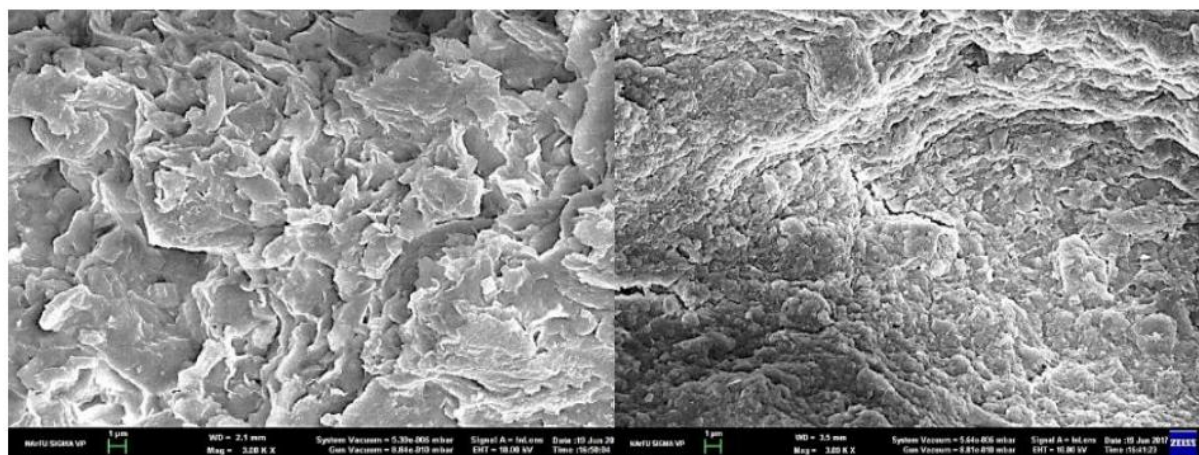
##### **4.1 Механизм проявления вяжущих свойств механоактивированного сапонитсодержащего порошка**

Известно несколько возможных факторов, влияющих на механизм проявления дополнительных вяжущих свойств минеральной добавки в процессе твердения традиционного вяжущего (портландцемент). Во-первых, это размерность частиц минеральной добавки, так как высокодисперсные

фракции, полученные в процессе механического измельчения, будут образовывать так называемые «коагуляционные контактные зоны», что увеличивает связанность и тиксотропность смесей. Во-вторых, способность взаимодействия добавки с гидроксидом кальция в цементном камне с образованием прочных и устойчивых гидросиликатов кальция второй генерации с низкой степенью закристаллизованности и переменным составом, характерным для тоберморита. В-третьих, высокодисперсные частицы вводимой минеральной добавки в традиционное вяжущее будут оказывать влияние на физико-химические процессы, протекающие на поверхности раздела фаз, так как выступают в качестве центров кристаллизации и повышают вероятность зарождения новой фазы.

Именно поэтому были проведены экспериментальные исследования, подтверждающие изменение микроструктуры цементного камня при введении минеральной добавки различной степени дисперсности: сапонитсодержащая добавка (ССМ) с размером частиц  $\approx 1$  мм (контрольный состав) и высокодисперсная минеральная добавка (МСП) с размером частиц  $\approx 450$  нм (опытный состав). Во всех составах использовалось соотношение вода/песок (В/П) = 0,38. Расход компонентов (в кг) для смеси «песок - ССМ/МСП - вода» составлял 1190-452-548 соответственно. Далее, после завершения 28 суток процесса твердения бесцементного состава с сапонитсодержащей минеральной добавкой различной степени дисперсности были записаны электронные фотографии контрольного и опытного состава бесцементного сапонитсодержащего вяжущего. Полученные результаты РЭМ наглядно демонстрируют разницу микроструктур составов, а именно: для состава с минеральной добавкой ССМ наблюдается рыхлая неоднородная структура поверхности с большим количеством пустот (рисунок 4.1.1 а), напротив, для состава с МСП поверхность выглядит плотной и равномерной (рисунок 4.1.1 б). Определенная средняя плотность составов подтверждает вышеописанные изменения микроструктуры, так, в контрольном составе средняя плотность

составила  $\rho_{cp} = 1820 \text{ кг/м}^3$ , а для опытного состава она имела значение  $\rho_{cp} = 2100 \text{ кг/м}^3$ .



а)

б)

**Рисунок 4.1.1** – Результаты РЭМ микроструктуры бесцементного сапонитсодержащего вяжущего а) контрольного и б) опытного составов [370]

К тому же определенные прочностные показатели, а именно прочность на сжатие, представленные на рисунке 4.1.2 демонстрируют рост данного параметра  $\approx$  в 6,5 раз для бесцементного вяжущего с добавкой МСП уже на 3 сутки выдержки.

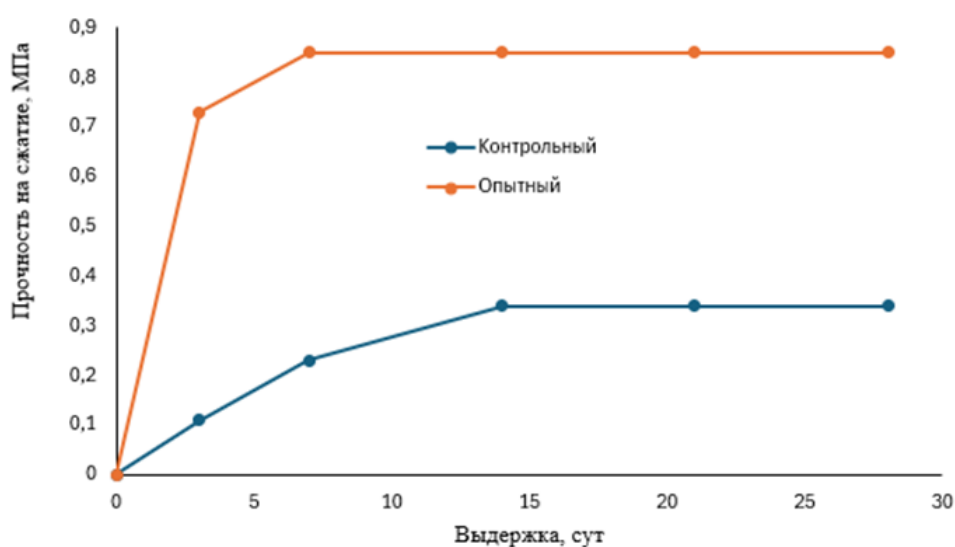


**Рисунок 4.1.2** – Динамика набора прочности образцов контрольного и опытного составов от времени выдержки [370]

Если говорить о традиционном вяжущем (портландцемент) и о роли минеральной сапонитсодержащей добавки (МСП), то нами в работе [370] доказано, что в процессе протекания реакции гидратации цементных минералов, образующийся гидроксид кальция при затворении цемента водой только в присутствии МСП вступает в химические взаимодействия с образованием гидросиликатов второй генерации. Это подтверждают записанные после 28 суточной выдержки ИК-спектры (рисунок 4.1.2) и электронные фотографии составов цементного вяжущего без добавки (контрольный состав) (рисунок 4.1.3) и с добавкой МСП (опытный состав) (рисунок 4.1.4).

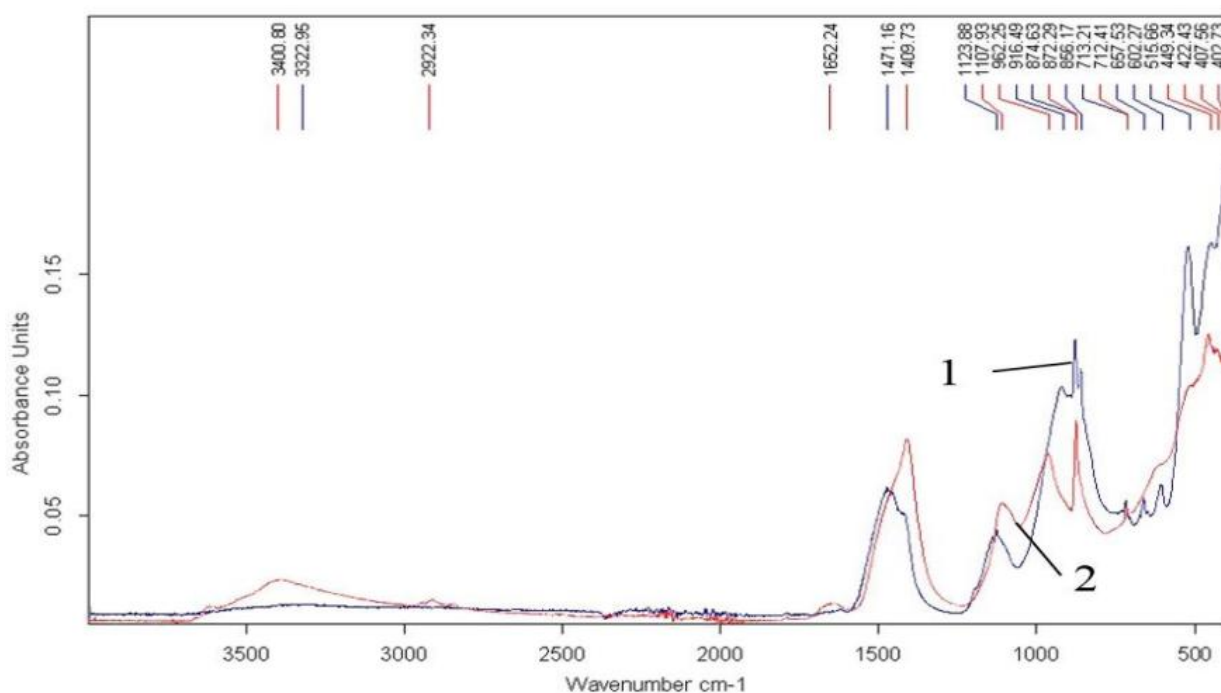


**Рисунок 4.1.2** – Совмещение ИК-спектров цементного вяжущего с добавкой МСП (1) и без добавки МСП (2)

Результаты растровой электронной микроскопии (рисунок 4.1.3 и 4.1.4) также указывают на структурные преобразования цементного вяжущего в опытных образцах, содержащих МСП. Более подробно данный процесс нами изучен в [370].

Таким образом, на основании проведенных нами исследований по изучению изменений в структуре цементного вяжущего, можно сделать

вывод об образовании в процессе реакции гидратации цементного клинкера дополнительного связующего агента - гидросиликатов второй генерации (тоберморита), но только в присутствии минеральной высокодисперсной добавки МСП.

**Таблица 4.1.1** – Сравнение характеристических полос поглощения ИК-спектров цементного вяжущего с добавкой МСП (опытный состав) и без добавки МСП (контрольный состав)

| Волновое число, см <sup>-1</sup> | Группа атомов, тип связи  | Наблюдаемый эффект                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 980-920                          | связи Si-O-Si и Si-O      | В опытных составах интенсивность колебаний выше, что свидетельствует о наличии дополнительных сшивок, характерных для гидросиликатов второй генерации.                                                                                                                            |
| 3600-3200 и 1600                 | О-Н группы                | В опытных составах наблюдается более низкая интенсивность пиков, характерных для О-Н групп, что может свидетельствовать о протекании их химического взаимодействия с МСП с образованием гидросиликатов второй генерации и продуктов гидратации цемента.                           |
| 916                              | Различные формы силикатов | Для опытных составов характерна более сложная структура пика, что может свидетельствовать о присутствии в системе различных силикатных групп, а большая интенсивность пика в ИК-спектре опытных образцов демонстрирует большее их количество по сравнению с контрольным составом. |



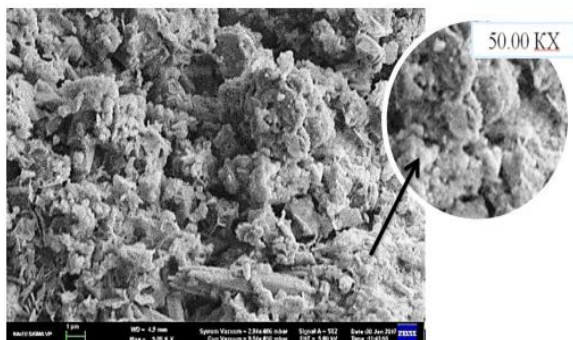


**Рисунок 4.1.3** – РЭМ цементного образца (контрольный состав)

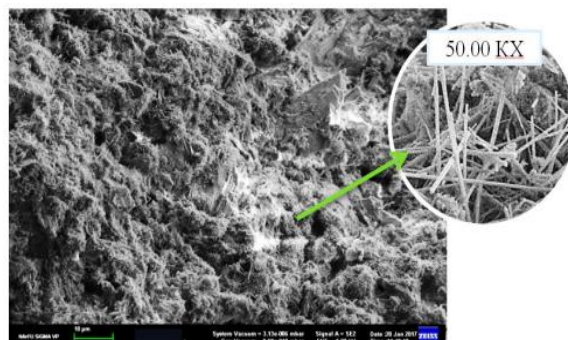


**Рисунок 4.1.4** – РЭМ цементного образца (опытный состав)

## 4.2 Методы определения активности цементных смесей

Одной из важнейших характеристик цемента является его активность. Активность цемента представляет собой фактическую прочность на сжатие образцов из стандартного цементного раствора, изготовленных и испытанных в стандартных условиях, установленных нормативным документом [282]. В настоящее время представлены различные методы определения активности: от стандартных по ГОСТ 31108–2020, ГОСТ 30744–2001 [283, 284] до различных вариантов экспресс-методов [285–291]. Анализируя существующие методы, можно выделить основные недостатки: для стандартной методики определения активности цементов – это длительность проведения испытаний; для экспресс-методов – недостаточно высокая точность измерений (до 75 %). Причем вышеуказанные экспресс-методы, в том числе наиболее популярная методика определения активности цемента по показателям его контракции, основаны на косвенных показателях, которые, хоть и являются прямым следствием реакции гидратации цемента, относятся к побочным явлениям. Кроме того, большинство методик определения активности цемента требуют узкоспециализированного оборудования, использование которого затруднено или невозможно для определения либо иных параметров цементов, либо исследования других материалов.

Для невелирования указанных недостатков нами для экспресс-оценки активности цементных смесей разработан способ определения активности

цемента по предварительно построенной калибровочной зависимости [292]. Опытные образцы изготавливают в виде запрессовок испытываемой смеси (нагрузка 12 т, время выдержки 3 мин), на образцы наносят каплю рабочего раствора (50% водный раствор глицерина, для обеспечения необходимой вязкости этого раствора), измеряют краевой угол, рассчитывают его косинус. Калибровочная зависимость прочности на сжатие для балочек из цемента разных марок от значения косинуса краевого угла смачивания их поверхности рабочей жидкостью представляет собой линейное уравнение, по которому рассчитывают значение активности композиционного вяжущего (рисунок 4.2.1). Для построения калибровочного графика нами были изготовлены образцы-балочки по стандартной методике и определена их активность (также стандартным способом). Относительная погрешность предлагаемого способа  $\sigma$  (по отношению к активности, определенной стандартным методом) не превышает 10%.

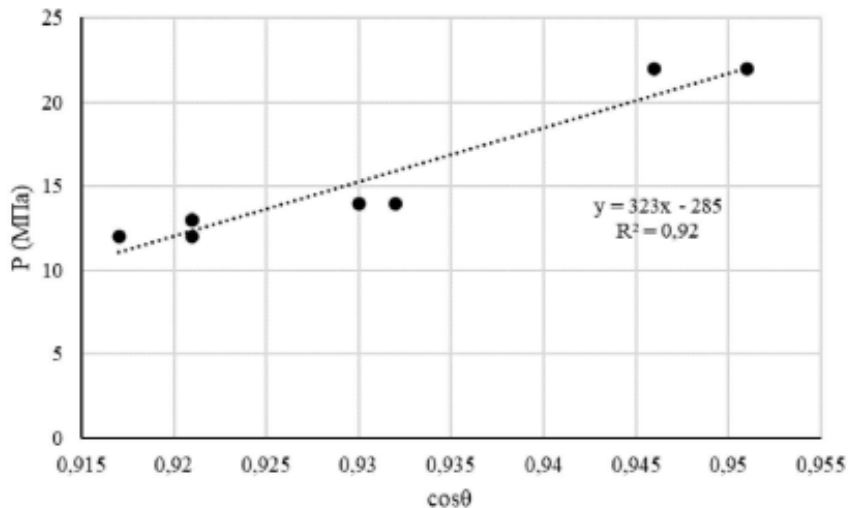


**Рисунок 4.2.1** - Функциональная зависимость  $P = f(\cos \theta)$

Предлагаемый способ основан на реализации реакции гидратации клинкерных минералов анализируемого цемента (образца), причем так как данный процесс протекает в поверхностном слое компакта, приготовленного из исследуемого материала с микроколичеством  $H_2O$  (объем рабочей жидкости, подаваемой дозатором, не превышает 0,1 мл), характеризуется

высокой скоростью. При этом изменяется объем нанесенной на поверхность образца капли и, как следствие, угол смачивания и ее диаметр основания. Построение калибровочной зависимости активности вяжущих, определенных стандартным методом от характеристик нанесенной капли рабочего раствора (диаметр, косинус угла смачивания) показало, что наименьшей ошибкой (лучшим коэффициентом детерминации) обладает функциональная взаимосвязь анализируемого параметра и косинуса краевого угла. Эта зависимость и предлагается нами для реализации экспресс-способа. При практическом применении способа для учета систематической погрешности эксперимента, связанной с малыми количествами реагирующих веществ, каплю рабочего раствора (вода-глицерин) необходимо наносить на поверхность анализируемого образца несколько раз (меняя место нанесения раствора) и затем усреднять полученные углы смачивания.

Для подтверждения правомерности применения предложенного способа нами проведено сравнение результатов определения активности цемента стандартным и предлагаемым нами экспресс-методом, результаты представлены в таблице 4.2.1.

**Таблица 4.2.1** – Сравнение результатов определения активности цемента ([284] и [292])

| Тип вяжущего                                               | По ГОСТ 31108–2020<br>Активность цемента в возрасте 7 суток, МПа | По Пат. 2791976 |                                            |              |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|--------------|
|                                                            |                                                                  | $\cos\theta$    | Активность цемента в возрасте 7 суток, МПа | $\sigma$ , % |
| Портландцемент ЦЕМ I. Класс прочности 42,5 Н, марка М-500  | 29                                                               | 0,97            | 30                                         | 3            |
| Портландцемент ЦЕМ II. Класс прочности 32,5 Н, марка М400  | 22                                                               | 0,95            | 23                                         | 5            |
| Портландцемент ЦЕМ II. Класс прочности 42,5 Н, марка М-500 | 30                                                               | 0,98            | 32                                         | 7            |

### 4.3 Оценка гидравлической активности механоактивированного сапонитсодержащего порошка

В разделе 4.1 настоящей работы показана принципиальная возможность применения полученного механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП) в качестве дополнительного связующего агента в вяжущих композициях гидратационного типа твердения. При этом для активации данного компонента используется механическое диспергирование до удельной поверхности, сравнимой с удельной поверхностью цемента [139]. В этом случае сапонитовое сырье трансформируется в высокоактивный минеральный порошок, проявляющий: водносорбционные свойства, регулирующие водоцементное отношение смеси; пуццолановую активность с образованием гидросиликатов группы тоберморита [293]. Последние образуются в поровом пространстве композита при его твердении и обеспечивают получение прочной структуры бетона, улучшая его эксплуатационные характеристики.

В настоящее время выбор сырья для получения наиболее эффективных модифицирующих добавок основывается на результатах исследований процессов гидратации, которые протекают в системе «добавка-цементное вяжущее» при ее твердении и способствуют образованию и развитию кристаллических новообразований [294-296, 512,513]. В этом плане механизм действия МСП изучен в [293]. Установлено, что его положительное влияние на свойства цементных композиций во многом зависит от величины активности добавки и ее удельной поверхности. Однако эти параметры могут изменяться в случае длительного хранения МСП и, тем самым, ограничить срок годности продукции и дальность ее транспортировки.

Известно, что степень активности минеральных компонентов принято оценивать по количеству поглощенных из насыщенного известкового раствора ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Для отслеживания изменения содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  во времени в ходе протекания гидравлической реакции существует ряд прямых

аналитических способов. Так, в работах [297, 298] нами показана применимость потенциометрического метода анализа с использованием ион-селективного электрода с  $pCa$ -функцией для оценки гидравлической активности высокодисперсных материалов. Данная методика, основанная на измерении потенциала ион-селективного электрода, в полной мере подходит для контроля гидравлической активности МСП и является весьма эффективной с точки зрения экспрессности и трудоемкости.

Для выполнения потенциометрического анализа использовалась электродная система, состоящая из измерительного электрода с функцией определения ионов кальция ( $pCa$ ) и электрода сравнения. Данная система была подключена к иономеру модели Эксперт-001-3.0.1. Электроды помещались в стеклянную цилиндрическую емкость объемом 100 мл. Для обеспечения равномерного распределения компонентов реакционной смеси в анализируемом объеме применялась магнитная мешалка. Все эксперименты проводились в условиях контролируемой температуры, которая поддерживалась на уровне  $20 \pm 2$  °C. В рамках подготовки к эксперименту кальций-селективный электрод модели «Элит-041» выдерживали в течение трёх дней в растворе хлорида кальция с концентрацией 0,01 моль/л. После этого электрод промывали дистиллированной водой и калибровали с использованием стандартных растворов хлорида кальция. Калибровка проводилась по растворам с концентрациями ( $C_{Ca}$ ), составляющими  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  моль/л, для которых  $pCa = -\lg C_{Ca} = 1 \div 5$ . Для исследования сорбционной способности был приготовлен раствор извести с концентрацией 0,015 моль/л при температуре 20 °C, а также суспензия из проб высокодисперсного минерального сапонитсодержащего порошка (навеска 0,5 г в 80 мл дистиллированной воды). В полученную суспензию (практически сразу после приготовления) последовательно дозатором вводили раствор извести объёмом по 0,2 мл, при этом осуществляя измерение электродвижущей силы (потенциала) системы при непрерывном перемешивании. На основании полученных значений потенциалов (мВ)

проводили расчёт концентрации ионов кальция ( $C_{Ca}^{\text{факт}}$ ) в объемной фазе суспензии с применением заранее установленной калибровочной зависимости. Аналогичные эксперименты проводили после выдержки МСП (в сухом состоянии в полиэтиленовой емкости) в течение 7, 14 и 30 дней. Далее используя алгоритм расчета параметров активности порошков по данным потенциометрии, представленным в работах [297, 298], определили максимальное количество поглощённого гидроксида кальция ( $\Delta C_{CaO}$ ), как разницу между значениями  $C_{Ca}^{\text{теор}}$  и  $C_{Ca}^{\text{факт}}$ , и коэффициент гидравлической активности ( $\Gamma_{\infty} = \ln^3 \sqrt{\Delta C_{CaO}}$ ). Механоактивированный сапонитсодержащий порошок был охарактеризован по величине удельной поверхности (метод газопонижаемости) при разной продолжительности помола:  $S_{\text{уд}}^{10} = 196 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;  $S_{\text{уд}}^{30} = 644 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;  $S_{\text{уд}}^{60} = 1209 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;  $S_{\text{уд}}^{90} = 1428 \text{ м}^2/\text{кг}$  (надстрочный символ соответствует продолжительности помола).

На рисунке 4.3.1 представлена калибровочная зависимость потенциала (ЭДС) используемой электродной пары от величины  $pCa$ . Зависимость характеризуется прямой линией и может быть представлена следующим уравнением:  $E = -23,23pCa + 520,35$ .

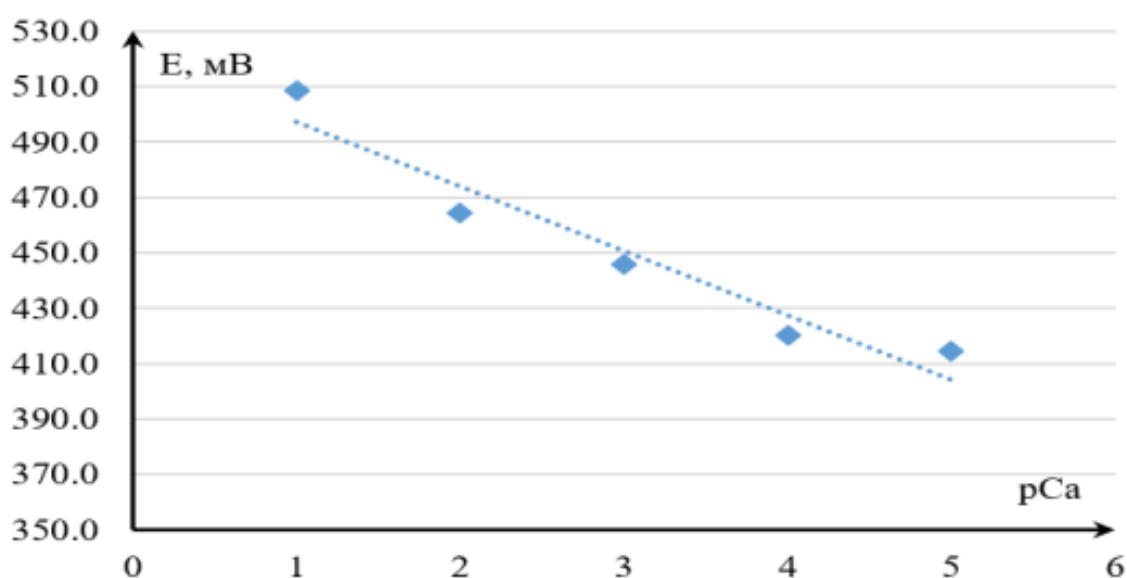


Рисунок 4.3.1 - Калибровочная зависимость вида  $E = f(pCa)$

Если учесть, что потенциал измерительного электрода ( $\varphi$ ) подчиняется уравнению Нернста (с учетом разбавленных растворов активность ионов можно приравнять их концентрации):

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg C_i,$$

где  $\varphi_0$  – стандартный электродный потенциал (есть величина постоянная), мВ; 2,303 – переводной коэффициент при переходе от натурального логарифма к десятичному;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – температура, °К;  $F$  – постоянная Фарадея, 96484 Кл/моль;  $n$  – число электронов, участвующих в реакции (заряд определяемого иона),  $\text{Ca}^{++}$ .

Тогда теоретическое значение углового коэффициента функциональной зависимости  $\varphi=f(p\text{Ca})$  при 20 °С равно 29,07. С учетом того, что для вышеприведенных расчетов мы не использовали коэффициент активности иона для замены параметров его концентрации активностью (теория Дебая-Хюккеля), считаем, что данное значение углового коэффициента, совпадающее с паспортной величиной на электрод, является корректным, характеризующим правильность работы ион-селективного датчика.

На рисунке 4.3.2 представлена экспериментальная зависимость значения потенциала электродной пары ( $E$ ) от объема, вводимого в реакционную среду раствора извести. Установлено, что добавление известкового раствора в суспензию ССМ сопровождается практически стабильным значением ЭДС электродной пары (ЭДС изменяется в пределах 2–3 мВ). Данный период измерений связан с сорбцией ионов кальция сапонитовой твердой фазы и (или) химическим взаимодействием частиц МСП с  $\text{Ca}^{++}$ , который связан с процессом сорбции ионов кальция механоактивированным сапонитсодержащим порошком. При этом зафиксировано, что при добавлении некоторого порогового объема ( $V_{изв}$ , мл) раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , электродный потенциал начинает стремительно возрастать, что свидетельствует об избыточном количестве ионов кальция в анализируемой системе.

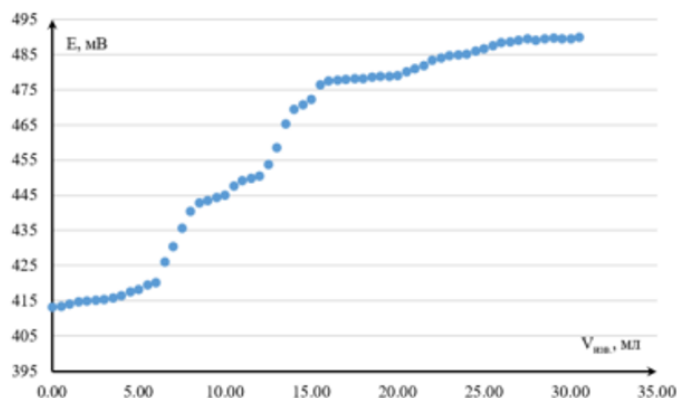
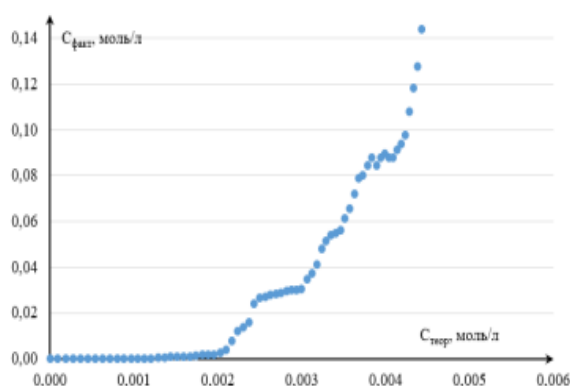
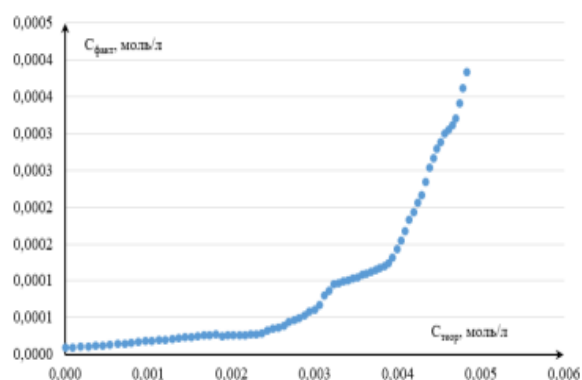


**Рисунок 4.3.2** - Потенциал электродной пары при добавлении раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в суспензию МСП (время помола 10 мин)

Следует отметить, что аналогичные зависимости получены для всех серий эксперимента, отличие которых заключается лишь в количественных характеристиках функциональных параметров. При этом значение потенциала электродной пары в момент начала эксперимента (до добавления раствора гидроксида кальция) характеризует фоновую концентрацию ионов кальция, которая определяется их остаточным содержанием в используемой  $\text{H}_2\text{O}$  и (или) МСП. На рисунке 4.3.3 для примера представлены функциональные зависимости  $C_{\text{Ca}}^{\text{факт}} = f(C_{\text{Ca}}^{\text{теор}})$  для исследуемых МСП, рассчитанные по данным потенциометрических измерений. Аналогичные данные были получены и для двух других фракций порошка.



а)



б)

**Рисунок 4.3.3** - Концентрационные зависимости  $C_{\text{Ca}}^{\text{факт}} = f(C_{\text{Ca}}^{\text{теор}})$  для МСП с разным временем помола: а – 10 минут; б – 60 минут



Полученные результаты (рис. 4.2.3) позволяют определить пороговые значения концентрации ионов кальция в растворе, увеличение которой приводит к их избытку в реакционной среде. Отношение заданной концентрации ( $C_{Ca}^{теор}$ ) к определяемой концентрации ионов кальция в суспензии ( $C_{Ca}^{факт}$ ) в области пороговых значений данных параметров характеризует степень активности испытуемого образца МСП по отношению к  $Ca^{2+}$ . Полученные результаты и расчетные значения коэффициента гидравлической активности представлены в таблице 4.2.1.

**Таблица 4.3.1** - Характеристика активности механоактивированных сапонитсодержащих порошков

| Образец           | Продолжительность помола, мин | $S_{уд}, м^2/кг$ | $C_{Ca}^{теор} / C_{Ca}^{факт}$ | $\Delta C_{CaO}, мг/кг$ | $\Gamma_{\infty}$ |
|-------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------|
| МСП <sub>10</sub> | 10                            | 196              | 0,52                            | 0,39                    | 0,010             |
| МСП <sub>30</sub> | 30                            | 644              | 233,40                          | 169,09                  | 0,783             |
| МСП <sub>60</sub> | 60                            | 1209             | 256,50                          | 194,14                  | 0,803             |
| МСП <sub>90</sub> | 90                            | 1428             | 274,42                          | 207,70                  | 0,813             |

Функциональная зависимость  $\Gamma_{\infty}=f(S_{уд})$  приведенная на рисунке 4.2.4, показывает, что  $\Gamma_{\infty}$  достигает своего максимального значения уже при удельной поверхности более  $600 м^2/кг$  (30 мин помола).

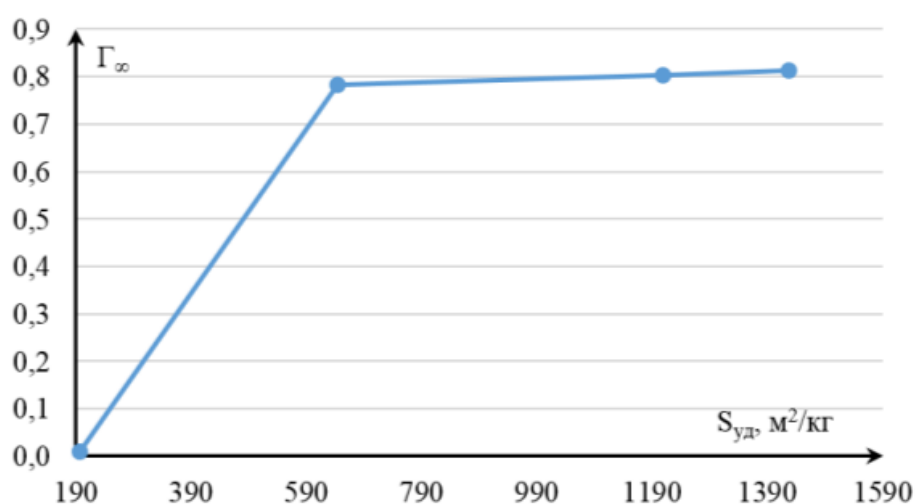


**Рисунок 4.3.4** - Функциональная зависимость  $\Gamma_{\infty}=f(S_{уд})$  для МСП, полученных при разной продолжительности помола

Учитывая тот факт, что продолжительность помола 10 мин практически мало влияет на удельную поверхность сапонитового порошка, что отражается на величине коэффициента гидравлической активности МСП, нами отдельно рассмотрена зависимость  $\Gamma_{\infty} = f(S_{y0})$  для продолжительности помола сырьевого материала более 10 мин (рисунок 4.3.5).

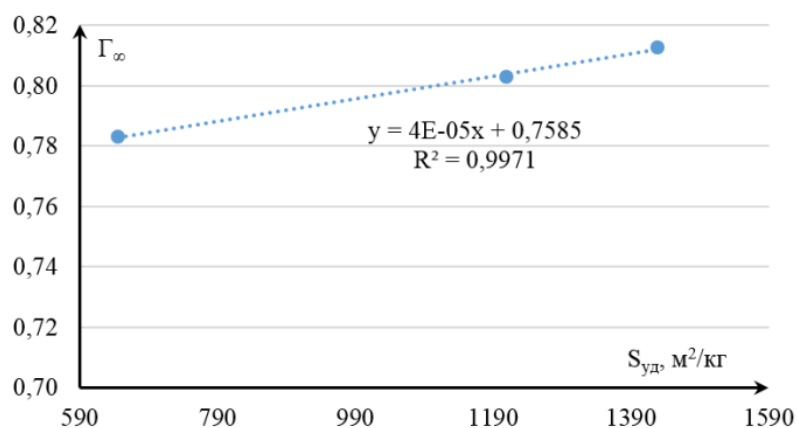


**Рисунок 4.3.5** - Функциональная зависимость  $\Gamma_{\infty} = f(S_{y0})$  для МСП, полученных при продолжительности помола более 10 мин

Экстраполяция полученной зависимости (рисунок 4.3.5) на удельную поверхность МСП, равную 300 м<sup>2</sup>/кг (данное значение этой характеристики имеет МСП, получаемый промышленным способом в условиях реализации технологического процесса получения минерального сапонитсодержащего порошка (подробно технологический процесс получения описан в главе 8 данной работы)) позволяет получить значение  $\Gamma_{\infty} = 0,772$ . Данное значение коэффициента гидравлической активности ожидаемо близко к максимальному, полученному в данных сериях эксперимента (снижается всего на 5%).

Для уточнения влияния временного фактора на величину коэффициента гидравлической активности МСП использовали порошок, полученный после 60 минутного помола ( $S_{y0} = 1209 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), допуская, что высокое значение удельной поверхности порошка более активно будет способствовать изменению его реакционной способности при длительном хранении. Определение экспериментальных характеристик (потенциала электродной

пары) и обработку полученных данных проводили по вышеописанной методике после 7, 14 и 30 суток выдержки минерального порошка. Полученные результаты приведены в таблице 4.2.2.

**Таблица 4.3.2** - Характеристика активности МСП при увеличении времени хранения

| Образец           | Время хранения, дни | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг | $C_{Ca}^{теор} / C_{Ca}^{факт}$ | $\Delta C_{CaO}$ , мг/кг | $\Gamma_{\infty}$ |
|-------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------|
| МСП <sub>60</sub> | 7                   | 1206                          | 256,50                          | 194,14                   | 0,803             |
| МСП <sub>60</sub> | 14                  | 1188                          | 221,46                          | 167,62                   | 0,782             |
| МСП <sub>60</sub> | 30                  | 899                           | 204,55                          | 154,82                   | 0,770             |

Представленные результаты (таблица 4.3.2) показывают, что в процессе хранения механоактивированного сапонитсодержащего порошка при естественных условиях происходит самопроизвольное уменьшение величины его удельной поверхности за счет конгломерации прежде всего частиц глинистой фракции. Однако этот процесс сопровождается уменьшением  $S_{уд}$  порошка через 7 и 30 суток на 1,5% и 25% (соответственно). При этом гидравлическая активность МСП за эти временные интервалы уменьшается только 2,6% и 4,1% (соответственно). Полученные данные, более подробно представленные в статье<sup>3</sup>, по нашему мнению, констатируют факт сохранения длительное время (не менее 30 суток) достаточно высокой гидравлической активности механоактивированных сапонитсодержащих порошков в широком диапазоне варьирования их удельной поверхности (300÷1200 м<sup>2</sup>/кг).

#### 4.4 Выводы по главе

1. Показано, что механоактивированный сапонитсодержащий порошок при контакте с водой проявляет свойства дополнительного связующего агента,

<sup>3</sup> Morozova, M.V. Effect of the time factor on the hydraulic activity of mechanically activated saponin-containing powder / M.V. Morozova, M.A. Frolova // Nanotechnologies in Construction. – 2025. -17(3). – P. 244–253. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2025-17-3-244-253>. – EDN: AFTMHY

что обусловлено увеличением содержания активной аморфной фазовой составляющей в МСП и ростом параметра активности поверхности рассматриваемой высокодисперсной системы.

2. Одним из вариантов использования минерального высокодисперсного сапонитсодержащего порошка является его добавка в цементы. Для определения активности создаваемого композита разработан метод экспресс-оценки этого параметра на основе изменения поверхностных характеристик образцов смеси от степени полноты протекания реакции гидратации в цементном тесте.

3. Показано, что потенциометрический метод определения сорбционной емкости по отношению к оксиду кальция может быть использован в качестве экспресс-способа для количественного определения коэффициента гидравлической активности механоактивированного сапонитсодержащего порошка и оценки влияния на данный показатель временного фактора.

4. Установлено, что гидравлическая активность механоактивированных порошков функционально связана с их удельной поверхностью (в диапазоне значений удельной поверхности  $300 \div 1200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), причем, характер этой связи описывается линейным уравнением с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации (0,99).

5. Механоактивированные сапонитсодержащие порошки сохраняют гидравлическую активность при хранении в естественных условиях не менее 30 суток. Уменьшение величины гидравлической активности МСП за данный временной интервал составляет 4,1%.

## **5 МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА**

В настоящее время особое внимание уделяется освоению и развитию Арктических и приарктических территорий Российской Федерации, реализуется целый ряд крупнейших промышленных и инфраструктурных проектов, напрямую связанных с освоением природных богатств этих регионов [300-306]. Реализация данных проектов в свою очередь требует и существенного ускорения строительства новых инженерных и социальных объектов, а также модернизацию (реконструкцию) существующих.

Одним из самых распространенных материалов в строительстве является бетон. Широкое применение его обусловлено высокой универсальностью, разнообразными физико-механическими свойствами, которые варьируется за счет различных добавок, а также относительно невысокой стоимостью и долговечностью. Однако бетон не является универсальным строительным материалом в том смысле, что нет одного состава, который подойдет для решения любых задач. По этой причине, исследования, направленные на разработку лучших составов под определенные эксплуатационные требования, всегда будут актуальны. Кроме того, несмотря на относительно невысокую стоимость композита, но исходя из громадных объемов его производства, вопросы понижения себестоимости продукции за счет использования техногенного сырья, сокращения расходов цементной составляющей важные экономическая и экологическая задачи.

### **5.1 Бетоны, применяемые для строительства в Арктических и приарктических регионах России**

Известно, что для Арктических и приарктических территорий характерны так называемые «экстремальные природно-климатические условия» (высокая влажность, резкий перепад температур, сильные ветра и

т.д.). Именно поэтому традиционно в строительстве на данных территориях использовались природные строительные материалы, имеющие высокую прочность и долговечность, или большую локальность распространения данного ресурса. Примерами могут служить древесина, камень, керамика и др. Однако с развитием науки и интенсификации инфраструктурного развития северных регионов наибольшую популярность приобрели железобетонные изделия и наиболее распространенным строительным материалом стал бетон.

С производственной точки зрения процесс получения и применения бетона в зоне с неустойчивым климатом (приарктические и арктические территории) должен сопровождаться определенными технологическими особенностями. Во-первых, это совместное измельчение и смешивание компонентов бетонной смеси в помольных агрегатах различного типа, что обеспечивает более высокую реакционную способность смеси и больший выход цементного камня. Таким образом, для бетонов, используемых в арктических зонах целесообразно проводить процесс механохимической активации. Во-вторых, в силу труднодоступности и неразвитости логистических цепочек на данных территориях, преимущественно использование локально распространенного сырья для производства строительных материалов (песок, щебень, другие компоненты, качество которых может варьироваться в зависимости от региона происхождения).

Наиболее распространенные виды бетонов и область их применения для Арктических территорий представлены на рисунке 5.1.1.

В основном из-за неблагоприятных влажностно-температурных условий [307, 308] при строительстве используют бетоны с высокой маркой по морозостойкости. Особое место занимают мелкозернистые бетоны, увеличение объемов производства которых в мировом масштабе увеличивается с каждым годом [309 - 312]. Наиболее важным технологическим параметром для получения бетона с высокой морозостойкостью, повышенной водонепроницаемостью и водостойкостью,

высокой прочностью при изгибе является водоцементное (В/Ц) отношение [313 - 315], так как за счет его понижения достигается повышение прочности и снижение объема макропор. Для гидратации бетонной смеси используют соотношение  $V/C = 0,3-0,5$  [309, 316, 317].

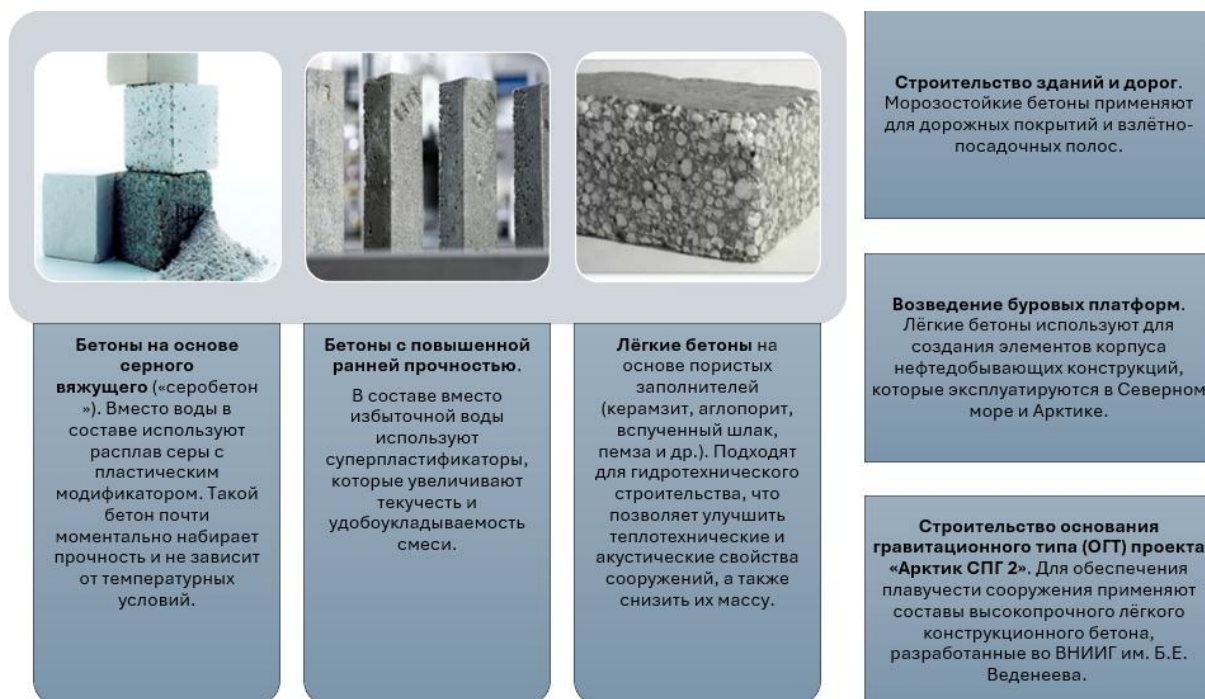


**Рисунок 5.1.1** - Виды бетонов и область их применения для Арктических территорий

Однако оптимальным является  $V/C = 0,38$  [89, 310–312, 319–322], что связано с тем, что при полной гидратации химически связанная вода и вода, находящаяся в гелеобразном состоянии, составляют около 38 % от массы цемента. В случае превышения этого значения в бетоне начинается процесс образования капиллярных пор, что снижает его физико-механические характеристики и долговечность. Избежать этого возможно путем введения дополнительных специальных высокодисперсных модифицирующих добавок, которые позволяют проектировать прочность и морозостойкость конечного продукта, управляя процессами структурообразования при получении и твердении бетона.

## **5.2 Высокодисперсные добавки-модификаторы, повышающие морозостойкость бетона**

Одной из основных характеристик бетона, определяющих его долговечность является морозостойкость. В условиях попеременного замораживания – оттаивания происходит разрушение структуры бетона из-за избыточного давления на стенки пор, создаваемого при замерзании и кристаллизации воды, вызывая микротрещины в структуре бетона. Морозостойкость в основном зависит от структуры, количества макропор и пористости, минерального и химического состава цементов. Процесс управления структурированием бетонной смеси, позволяющий снизить объем пор в материале и тем самым, увеличить его прочность и морозостойкость, достигается главным образом введением различных добавок, снижающих водоцементное отношение. Например, путем введения в бетонную смесь воздухововлекающих добавок [309, 323–325]. Обзор научной литературы в данной области, а также анализ объемов производства бетона и добавок разных типов показывает, что более чем 70 % всего производимого бетона является модифицированным, то есть содержащим добавки различного типа [207, 311, 323–335]. Обзор наиболее широко используемых коммерческих добавок представлен на рисунке 5.2.1 [336 -346].

Использование специальных добавок требует наличия специального оборудования для их производства, а также наличия больших объемов сырьевых ресурсов, что безусловно вызывает как удорожание стоимости бетона, так и всей конструкции в целом. Немаловажным экономическим фактором, оказывающим существенный вклад в стоимость, является и логистические расходы на транспортировку. В связи с этим в настоящее время большое внимание вызывает область использования отходов различных



отраслей промышленности в качестве модификаторов природного сырья [347 - 364].

| Вид добавки            | Наименование добавки                                                                                                                                                               | Характер улучшения                                                                              |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Химические             | Азотистокислый натрий (нитрит натрия), углекислый калий (карбонат калия), хлористый натрий (хлорид натрия), хлористый натрий с хлористым кальцием (хлорид натрия и хлорид кальция) | Снижение температуры замерзания жидкой среды, повышение прочности и морозостойкости             |
|                        | Поверхностноактивные вещества (ПАВ)                                                                                                                                                | Повышение удобоукладываемости, улучшается поровая структура                                     |
|                        | Соли органических кислот                                                                                                                                                           | Снижение температуры замерзания жидкой среды                                                    |
|                        | SIKA RAPID 2 (смесь органических и неорганических компонентов)                                                                                                                     | Ускоряет схватывание и твердение                                                                |
| Пластификаторы         | Препараты «С-3», «СП-1», «СП-3», «П-1» и др.                                                                                                                                       | Снижение водопотребности смеси на 9-12%                                                         |
|                        | T2/18                                                                                                                                                                              | Увеличение подвижности смеси до П4                                                              |
|                        | Antifreeze LS, Antifreeze N9, Antifreeze N-18, Antifreeze P-100, Antifreeze P-1000                                                                                                 | Ускоряет схватывание и твердение                                                                |
| Ускорители отверждения | Хлорид и нитрат кальция, сульфат натрия, нитрат натрия, хлорид натрия, тринатрийфосфат, «Реламикс» и др.                                                                           | Ускорение твердения смеси                                                                       |
| Замедлители твердения  | «Динамикс ПП20», «Динамикс СП180», «Динамикс ПК», «Динамикс РС» и др.                                                                                                              | Замедление твердения смеси                                                                      |
| Воздухововлекающие     | Аэропласт, Полипласт Аэро, Полипласт Р, Полипласт ВВ, СДБ и др.                                                                                                                    | Повышение морозостойкости                                                                       |
| Морозостойкие          | МБ10-01, МБ10-30С, МБ10-50С, МБ10-100С и др.                                                                                                                                       | Повышение морозостойкости, прочности, возможность проводить бетонирование в холодное время года |
| Модификаторы           | ПФМ НЛК, БФ, ЗМБ, НТБ и др.                                                                                                                                                        | Повышение различных эксплуатационных свойств                                                    |
| Противоморозные        | Крио-25, Криопласт 30, Криопласт СП15-1, 2, Криопласт Премиум, Полипласт Nord, Криопласт П25 и др.                                                                                 | Возможность проводить бетонирование в холодное время года                                       |
|                        | PCT, Antifreeze-20, Antifreeze 30, Antifreeze 35, Antifreeze 300, Antifreeze 301                                                                                                   | Регулирует во времени процесс схватывания и твердения                                           |

**Рисунок 5.2.1** - Коммерческие добавки для повышения эксплуатационных свойств бетона

Интерес к этому вопросу исследователей в связи с перспективностью и актуальностью применения различных добавок (в том числе и на основе промышленных отходов) в качестве модификаторов показан в целом ряде работ, представленных в последние несколько лет. Например, можно отметить из последних работ в этом направлении - докторскую диссертацию Аласханова А. Х. «Полифункциональные строительные композиты на основе техногенного сырья» (2023 г.) [365], кандидатские исследования Гичко Н. О. «Повышение прочности и морозостойкости тяжёлого бетона полифункциональной органоминеральной добавкой» [366], Володина В. В. «Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с модификаторами на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород» (2023 г.) [367], Сальникова А. С. «Высокопрочные бетоны для мелкоштучных

многопустотных стеновых изделий» (2023 г.) [368], Смирнова А. О. «Самоуплотняющийся бетон с комплексной органоминеральной добавкой» (2023 г.) [369].

В работах [14,371] показано, что выделенный ССМ из отходов обогащения кимберлитовых руд обладает высокими адсорбционными и гидроизоляционными свойствами в составах с песком. В одной из наших работ [370] мы показываем перспективность применения промышленных отходов для получения модификаторов, а именно сапонитсодержащего материала, представляющего собой отход обогащения кимберлитовых руд алмазодобывающего предприятия АО «Севералмаз». Для изучения процесса водопоглощения опытных проб сапонитсодержащего материала была сконструирована лабораторная установка, защищённая патентом №156792 [372].

### **5.3 Обоснование выбора в качестве модифицирующей добавки в бетонный композит механоактивированного сапонитсодержащего порошка**

Ранее в работе показано, что механическое измельчение является наиболее простым и широко используемым методом формирования новой поверхности твердого тела. Вместе с тем проиведенные в предыдущей главе результаты исследований показали, что наряду с увеличением удельной поверхности за счет дробления материала происходит модификация трехслойной кристаллической решетки сапонита в двухслойную, характерную для серпентина, с образованием активного аморфного кремнезема. Однако этот процесс может протекать (в зависимости от продолжительности диспергирования) не до полного превращения сапонит→серпентин. Поэтому при определенных условиях размол остается исходный сапонит, который проявляет присущие ему воднофизические свойства. Интегральным показателем, характеризующим свойства получаемого порошка, является удельная поверхность.

Однако процесс механического диспергирования целесообразно контролировать с помощью параметров, напрямую связанных со структурными характеристиками образующейся поверхности. Так, для измельченного сапонитсодержащего материала (МСП), обладающего чешуйчатой структурой с развитой поверхностью правильно использовать не размерные характеристики, а величину удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) [486].

В процессе механического измельчения (продолжительность измельчения составляла 120 минут) образцы сапонитсодержащего материала были охарактеризованы по размерным характеристикам ( $D$ , нм, рис.5.3.1), удельной площади поверхности (адсорбционной) ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/кг, рис.5.3.2) и пористости ( $V_{пор}$ , м<sup>3</sup>/кг, рис. 5.3.3).

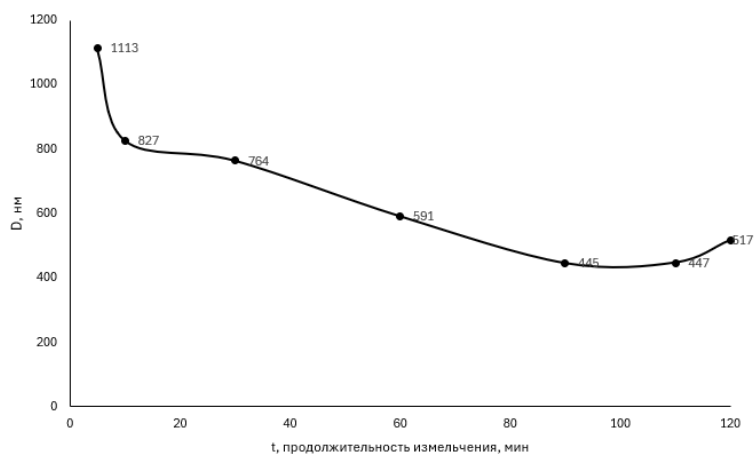


**Рисунок 5.3.1** – Изменение среднего размера частиц МСП ( $D$ , нм) в зависимости от продолжительности измельчения ( $t$ , мин)

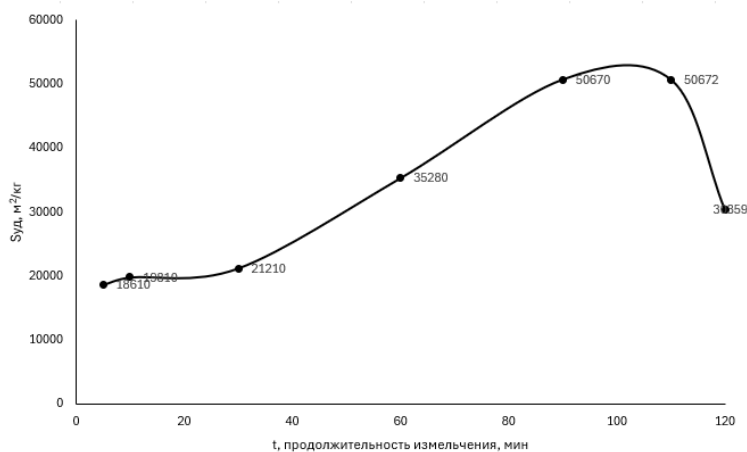


**Рисунок 5.3.2** – Изменение величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/кг) в зависимости от продолжительности измельчения ( $t$ , мин)

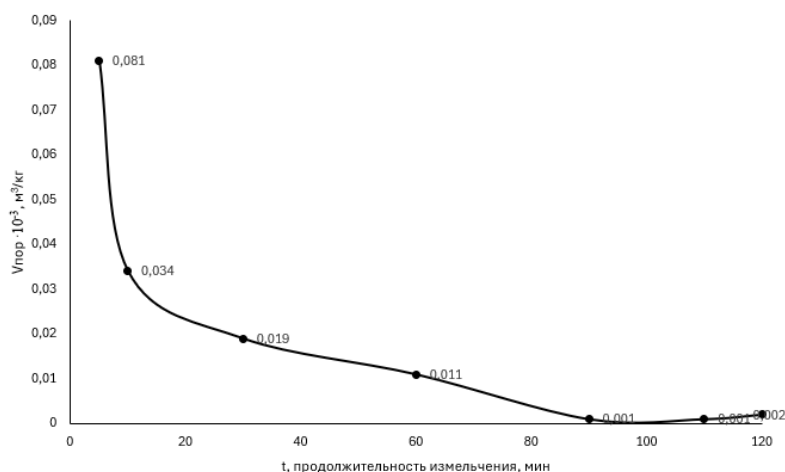


**Рисунок 5.3.3** – Изменение пористости ( $V_{nop} \cdot 10^{-3}, \text{м}^3/\text{кг}$ ) в зависимости от продолжительности измельчения ( $t$ , мин)

Анализируя представленные на рисунках 5.3.1–5.3.3 зависимости, можно сделать вывод о том, что до продолжительности измельчения  $t \approx 90$  минут наблюдается закономерный рост величины удельной поверхности, а после 90 минут, наблюдается обратный процесс агломерации частиц сапонитсодержащего материала, что подтверждают зависимости изменения размерных характеристик и величины пористости от времени измельчения.

Таким образом, мы можем предположить увеличение величины активности поверхности  $ks$  до временного периода измельчения 90 минут. Ранее в работе (глава 2) мы показали, что пески месторождений Архангельской области («Краснофлотский-Запад» и «Кеница») при переводе их в высокодисперсное состояние порошков приобретают определенную величину активности поверхности  $ks$ . Для дальнейших исследований представлялось интересным определить данный параметр и для измельченного МСП с учетом его развитой поверхности. Кроме того, для изготовления мелкозернистого бетона с добавкой МСП одним из компонентов должен быть песок, выбор песчаного компонента также основывается на сравнении данного параметра (активности поверхности  $ks$ ).

В материале, изложенном во второй главе диссертации показано, что кремнеземсодержащие полиминеральные пески исследуемых месторождений

Архангельской области («Краснофлотский-Запад» и «Кеница») при переводе сырья в высокодисперсные порошки приобретают активность поверхности, причем для порошка месторождения «Краснофлотский-Запад»  $k_s=3,30 \cdot 10^{-6}$ , а порошок песка «Кеница»  $k_s=4,80 \cdot 10^{-6}$ . С учетом развитой поверхности сапонитсодержащего материала представлялось важным сравнить этот параметр (активность поверхности) для высокодисперсного порошка МСП и порошков изученных полиминеральных песков. Кроме того, при изготовлении образцов бетона для проведения физико-механических испытаний необходимо использовать и кремнеземсодержащий песок, поэтому данная информация должна быть использована и при выборе песчаного компонента бетонной смеси.

Результаты определения критического значения поверхностного натяжения ( $\sigma_k$ ) высокодисперсных систем на основе ССМ (МСП), а также рассчитанные по экспериментальным данным  $E_m$  и энергетические характеристики поверхности (свободная поверхностная энергия ( $E_s$ ) и поверхностное натяжение ( $\sigma_k$ ), представлены в таблице 5.3.1. Кроме того, в данную таблицу включены энергетические характеристики исследуемых ранее песков [86]. Данные, представленные в таблице 5.3.1 позволили рассчитать активность поверхности высокодисперсных систем на основе техногенного сырья (МСП) [370].

**Таблица 5.3.1** – Энергетическая характеристика получаемых высокодисперсных компонентов

| Образец                              | $E_m$ ,<br>кДж/кг | $E_s$ ,<br>Дж/кг | $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | $\sigma_k$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup> | $S_{vd}$ ,<br>м <sup>2</sup> /кг | Содержание<br>аморфной<br>фазы (C), % | $k_s \cdot 10^{-6}$ |
|--------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Песок<br>«Краснофлотский<br>- Запад» | 28,1              | 89               | 2594                          | 11,82                              | 7532                             | 9                                     | 3,3                 |
| Песок «Кеницы»                       | 30,4              | 146              | 2577                          | 16,56                              | 8810                             | 18                                    | 4,8                 |
| МСП                                  | 38,0              | 1064             | 2130                          | 20,70                              | 50672                            | 40                                    | 28,0                |

Таким образом, если исходить из величины коэффициента активности поверхности, МСП по сравнению с полиминеральными песками должен проявлять функцию значительно более активного компонента в вяжущих композициях. А в качестве заполнителя для бетона с добавкой МСП целесообразно использовать полиминеральный песок месторождения «Кеница».

#### **5.4 Изучение процесса сорбции и десорбции водяного пара сапонитсодержащим материалом**

С целью использования сапонитсодержащего материала в качестве добавки, способной регулировать водоцементное отношение в процессе твердения мелкозернистого бетона, нами были изучены его сорбционные свойства. Данная задача экспериментально решалась в работе [370, 373].

Полученные результаты исследования сорбционных свойств сапонитсодержащего материала (фракция №5 со значением удельной поверхности  $S_{уд} = 50670 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) по отношению к водяному пару показали, что процесс самопроизвольного насыщения твердой фазы парами  $\text{H}_2\text{O}$  практически прекращается только после 12 суточной выдержки материала и сопровождается увеличением его массы примерно на 12%. Изотерма (функциональная зависимость  $m_{\text{МСП}} = f(t)$ ,  $m_{\text{МСП}}$  – масса порошка в момент времени  $t$ ) адсорбции водных паров образцом механоактивированного сапонитсодержащего порошка представлена на рисунке 5.4.1 (зависимость 1), которая хорошо аппроксимируется математическим выражением полинома второй степени:

$$m_{\text{МСП}} = -8,6 \cdot 10^{-2} t^2 + 2,00 t + 100,5 \quad (5.4.1)$$

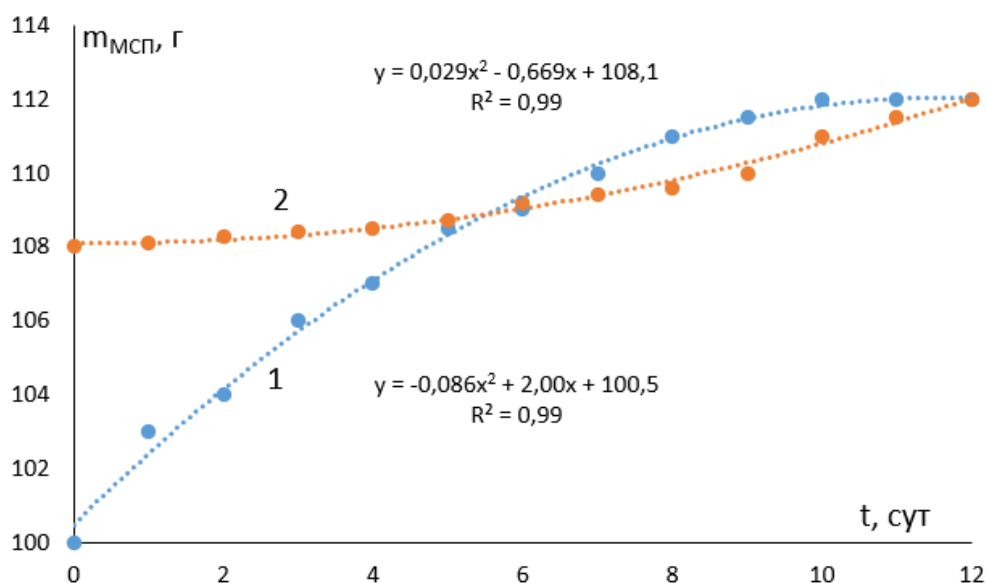


**Рисунок 5.4.1** - Функциональная зависимость  $m_{\text{МСП}}=f(t)$ : 1 – процесс адсорбции; 2 – процесс десорбции

Процесс десорбции воды (способность сапонита при необходимости отдавать запасенную влагу) имеет схожий характер, так как подчиняется математическому выражению такого же порядка, однако протекает менее интенсивно (зависимость 2 на рис. 5.4.1), при этом 8% сорбированной воды закрепляется в кристаллической решетке минерала в виде связанной  $\text{H}_2\text{O}$ . Математическая модель процесса десорбции имеет следующий вид:

$$m_{\text{МСП}} = 2,9 \cdot 10^{-2}t^2 + 0,67t + 108,1 \quad (5.4.2)$$

Дифференцирование полученных уравнений по времени позволило получить выражения, характеризующие скорости процесса адсорбции и десорбции водяного пара:

$$\text{процесс адсорбции } \frac{dm_{\text{МСП}}}{dt} = -17,2 \cdot 10^{-2}t + 2,00 ;$$

$$\text{процесс десорбции } \frac{dm_{\text{МСП}}}{dt} = 5,8 \cdot 10^{-2}t + 0,67 .$$

Следует отметить, что скорости этих обратимых процессов линейно уменьшаются с увеличением продолжительности выдержки образца МСП над парами воды (графическое выражение этих зависимостей представлено на рис. 5.4.2).

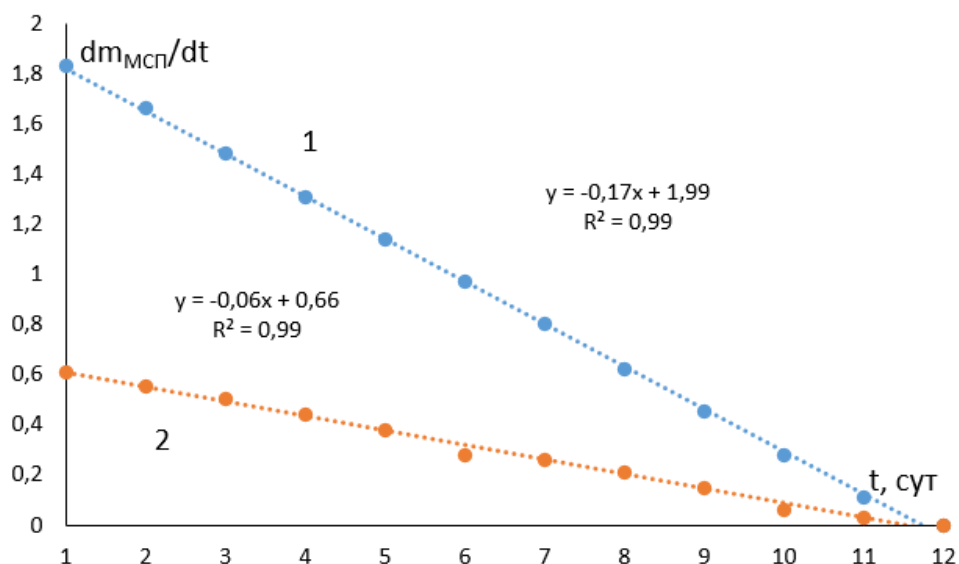


**Рисунок 5.4.2** - Функциональные зависимости скорости адсорбции (1) и десорбции (2) от продолжительности хранения МСП

Таким образом, установлено, что миханоактивированный сапонитсодержащий порошок (МСП) способен регулировать содержание водной фазы в реакционной среде путем адсорбции и десорбции воды, при этом скорость сорбционного процесса практически в три раза выше, чем десорбционного.

Отмечается факт различия массы исходного анализируемого образца и этого же материала после окончания процесса десорбции воды, которая составляет 8%. Данный эффект, по нашему мнению, связан с увеличением содержания связанной воды за счет раздвижки межпакетного расстояния кристаллической решетки сапонита (напомним, что межпакетное расстояние определяется силами Ван-дер-Ваальса).

Записанные инфракрасные спектры МСП до начала адсорбции влаги и после окончания процесса десорбции, представленные на рисунке 5.4.3, и отнесение основных характеристических полос в ИК спектре анализируемых образцов (табл. 5.4.1) подтвердили данное предположение. Так, интенсивность колебаний при волновом числе  $972\text{ см}^{-1}$  порошка МСП после десорбции в  $1,5\div 2$  раза выше, чем у анализируемого образца до начала эксперимента по влагопоглощению. Если учесть, что при этом волновом числе



происходят интенсивные колебания группировки аморфных силикатных групп, связанных с водой [370, 374, 375]), то можно констатировать, что происходит увеличение количества связанной воды в МСП после контакта с водяными парами.

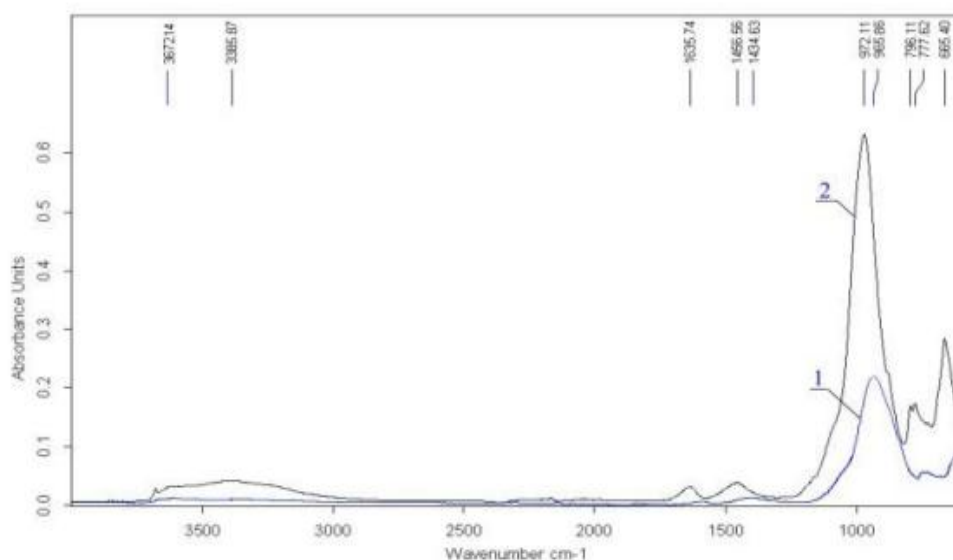


**Рисунок 5.4.3** – Инфракрасные спектры образца МСП до начала процесса адсорбции (1) и после окончания процесса десорбции (2) воды

**Таблица 5.4.1** - Отнесение основных колебаний в ИК-спектре МСП

| № п/п | Волновое число, см <sup>-1</sup> | Отнесение                                 |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------------|
| 1     | 665, 777, 965                    | Валентные колебания группы Si-O           |
| 2     | 796                              | Валентные колебания группы Mg-O           |
| 3     | 972                              | Силикатные группы, связанные с водой      |
| 4     | 1635                             | Деформационные колебания H <sub>2</sub> O |
| 5     | 3385                             | Гидроксильные группы воды                 |
| 6     | 3672                             | Адсорбированная вода                      |

Анализ полученных экспериментальных результатов подтверждает высказанную гипотезу о том, что добавка механоактивированного сапонитсодержащего порошка способна регулировать количество водной фазы при твердении бетонного композита, оптимизируя таким образом водоцементное отношение. Данный факт использован нами в дальнейших исследованиях для управления процессом структурообразования в бетонном композите за счет контролируемой степени пересыщения раствора

зародышами кристаллов гидросиликатов, способствуя равномерному их распределению по всему объему реакционной системы.

Определение рационального количества сапонитсодержащей добавки, позволяющей оптимизировать количество водной фазы в бетонной смеси нами осуществлено в работах [370, 373]. Для характеристики величины водопоглощения опытных проб использовали удельное массовое значение изменения объемов реакционной смеси ( $q$ ), которое рассчитывали как отношение изменения объема системы ( $\Delta V$ ) после фиксированного времени выдержки  $\tau$  (10, 20, 30, 40 и 50 мин) к массе опытной пробы ( $m$ ):

$$q = \frac{\Delta V}{m}$$

На рисунке 5.4.4 представлены графики зависимости водопоглощения анализируемого порошка МСП во времени и изменения скорости этого процесса.

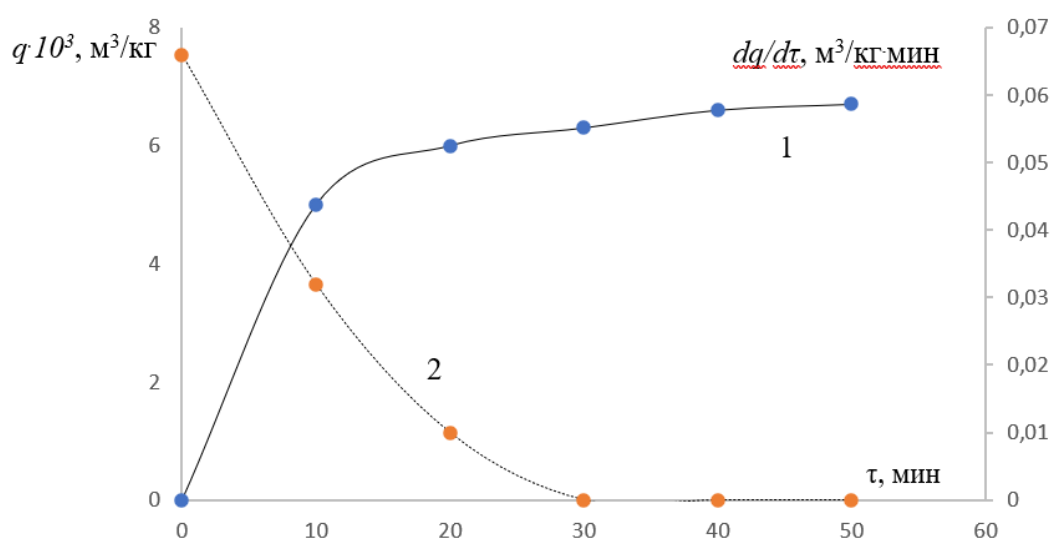


**Рисунок 5.4.4** - Функциональные зависимости: 1 -  $q=f(\tau)$ ; 2 -  $\frac{dq}{d\tau} = f(\tau)$

Так, изучение кинетики водопоглощения высокодисперсной добавкой МСП показало, что процесс подчиняется кинетическому уравнению:

$$\frac{dq}{d\tau} = 6 \cdot 10^{-5} \tau^2 - 4 \cdot 10^{-3} \tau + 6,58 \cdot 10^{-2}, \quad (5.4.3)$$

где  $q$  – величина водопоглощения ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) за время  $\tau$  (мин). При этом зависимость водопоглощения МСП от времени характеризуется уравнением полинома третьей степени:

$$q_5 = 2 \cdot 10^{-5} \tau^3 - 2 \cdot 10^{-3} \tau^2 + 6,58 \cdot 10^{-2} \tau. \quad (5.4.4)$$

Установлено, что после 30 минут от начала эксперимента частицы сапонитсодержащего материала практически полностью насыщаются водой ( $\frac{dq}{d\tau} = 0$ ) и процесс сорбции достигает своего максимума. При этом 1 кг высокодисперсного ССМ (МСП) поглощает за 30 минут контакта 0,75 л воды [370].

Таким образом, определено количество водной фазы, которое может быть сорбировано с последующей десорбцией высокодисперсным порошком сапонитсодержащего материала. Эти результаты легли в основу при разработке составов мелкозернистых бетонов с добавкой МСП.

### **5.5 Влияние на эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона добавки высокодисперсного минерального компонента сапонитсодержащего материала (МСП)**

Для разработки составов мелкозернистых бетонов с добавкой механоактивированного сапонитсодержащего порошка использовали установленные нами ранее закономерности.

Так, изучение процесса механического измельчения сапонитсодержащего порошка позволило нам определить оптимальное значение удельной поверхности и времени измельчения. Таким образом, продолжительность механического измельчения составила 90 минут, что позволяет нам получить максимальное значение удельной поверхности для МСП  $S_{y\partial} = 50670 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Кроме того, нами установлено [370,372], что именно эта фракция МСП будет обладать оптимальным значением водопоглощения.

Кроме того, нами показано, что применение МСП позволит управлять процессом структурообразования смеси в процессе твердения бетонного

композита (за счет регулирования В/Ц отношения). Из этих соображений, в опытных образцах бетонной смеси мы повышали В/Ц до 0,5 для получения наиболее пластичной, однородной и удобоукладываемой смеси. В процессе твердения композита добавка МСП сорбировала излишнюю воду (образующуюся при В/Ц = 0,5), а затем отдавала ее в том количестве, которое обеспечивало протекание равномерного процесса гидратации минералов в цементном растворе. Согласно установленному нами процессу сорбции - десорбции паров воды МСП, часть влаги остается в смеси (8 %), однако, именно эта часть будет способствовать образованию гидросиликатов второй генерации (тоберморитов), создавая дополнительное армирование структуры композита.

На основании вышеприведенных в этом разделе данных, а также данных по активности поверхности полиминеральных песков, потенциально возможных для применения в качестве заполнителя в бетонной смеси (напомним, на основании величины  $k_s$  был выбран полиминеральный песок месторождения «Кеница», модуль крупности - 2,23), были подобраны составы мелкозернистых бетонов с повышенным показателем по морозостойкости (рисунок 5.5.1). Необходимо отметить, что для состава №1 и №2 В/Ц задаваемое было 0,7 и 0,6 соответственно, а полученное 0,5; для составов №3 и №4 В/Ц задаваемое было 0,5 и 0,4 соответственно, а полученное 0,38; для состава №5 В/Ц задаваемое было 0,38, а полученное 0,2. В качестве вяжущего использовали цемент марки М400, в качестве заполнителя - песок средней крупности.

В продолжение исследований были изготовлены контрольные и опытные образцы мелкозернистого бетона. Подбор состава мелкозернистого бетона осуществлялся по ГОСТ 27006–86, рекомендациям по подбору состава мелкозернистых бетонов к ГОСТ 27006–86 и методике Баженова Ю. М. [309].

На рисунке 5.5.2 приведены средние значения прочностных характеристик и морозостойкость образцов мелкозернистого бетона.

На рисунке 5.5.3 представлены электронные фотографии структуры опытного и контрольного образцов бетона.

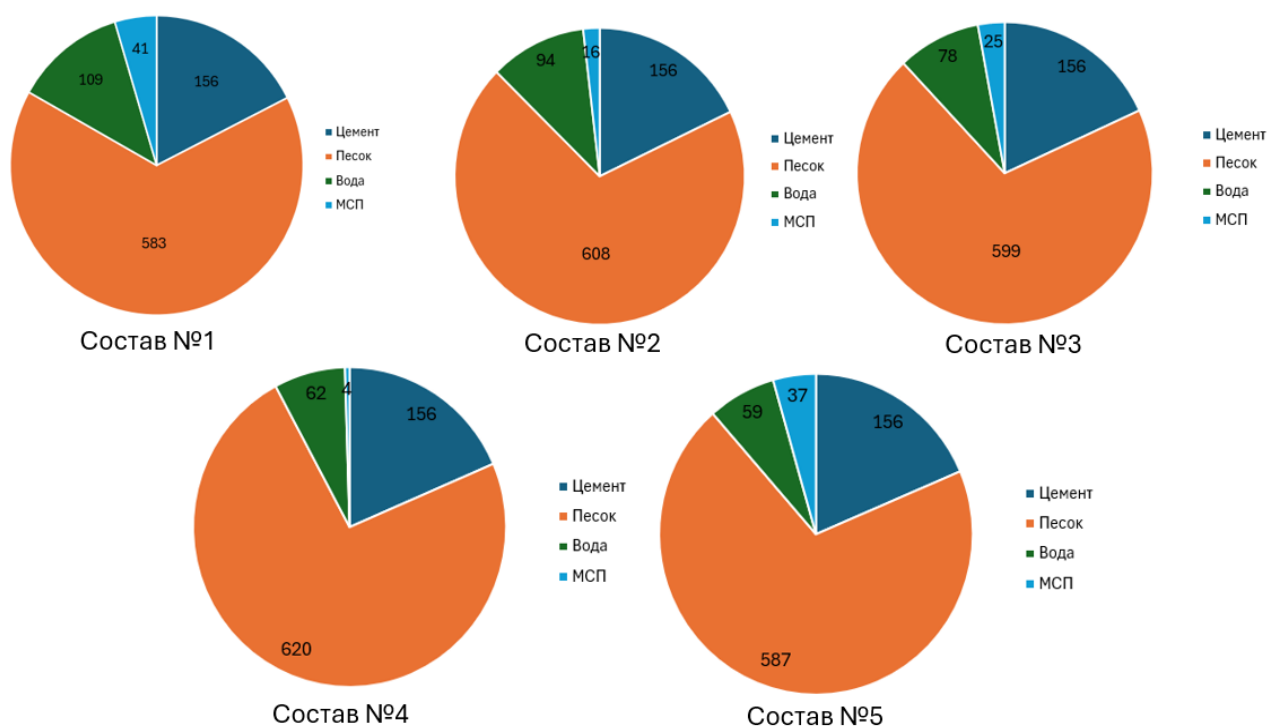


**Рисунок 5.5.1** – Составы для получения морозостойких мелкозернистых бетонов с добавкой МСП

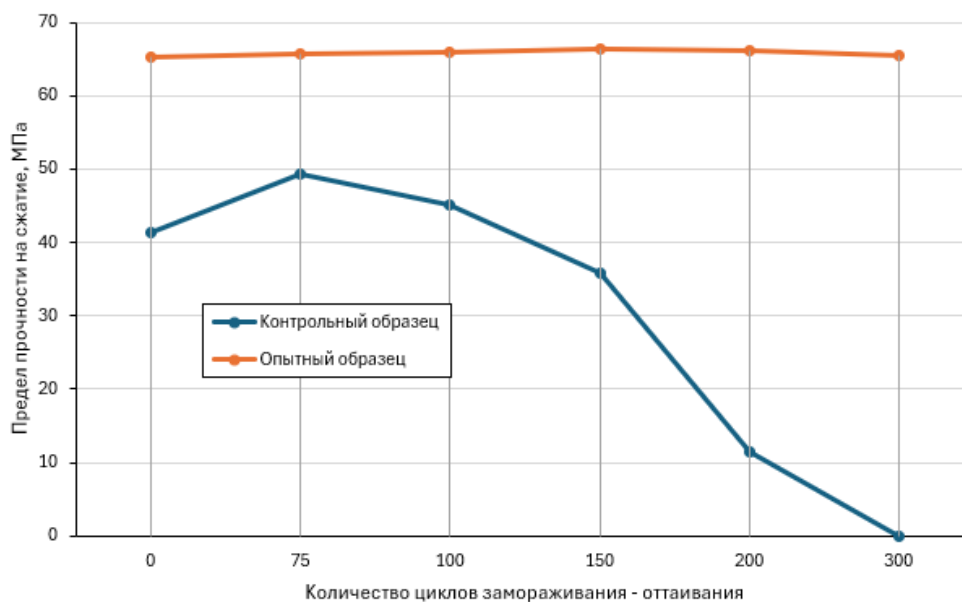


**Рисунок 5.5.2** - Средние значения прочностных характеристик и морозостойкость образцов мелкозернистого бетона: для контрольного образца ( $В/Ц = 0,38$ ); для опытного образца  $В/Ц = 0,50$ )

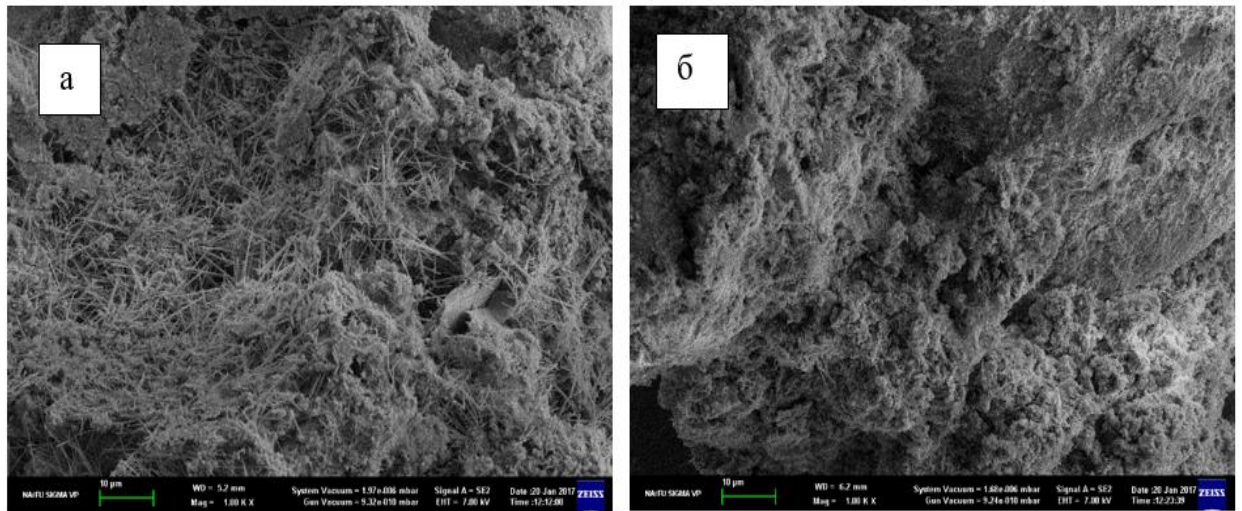


**Рисунок 5.5.3** – РЭМ образцов мелкозернистого бетона: а – опытный состав с добавкой МСП; б – контрольный состав без добавки МСП

Согласно данным растровой электронной микроскопии, в структуре опытных образцов наблюдаются губчатые и игольчатые частицы (рисунок 5.5.3 а), в то время как контрольные образцы в основном представлены только губчатыми агломератами (рис. 5.5.3 б) [485].

На рисунке 5.5.4 представлены фотографии испытаний на прочность образцов мелкозернистого бетона.



**Рисунок 5.5.4** – Испытание образцов мелкозернистого бетона на прочность при сжатии: а) состав бетона без МСП; б) состав бетона с МСП

Также на рисунке 5.5.5 представлены фотографии до и после испытания образцов на морозостойкость по ГОСТ 10060–2012 (ускоренный метод, третий).



**Рисунок 5.5.5** – Испытание образцов мелкозернистого бетона на морозостойкость (100 циклов замораживания-оттаивания): а) состав бетона с МСП; б) состав бетона без МСП

Полученные результаты наглядно демонстрируют увеличение прочности и морозостойкости мелкозернистого бетона с добавкой МСП по сравнению с контрольным составом мелкозернистого бетона без добавки МСП, что объясняется особенностями структурообразования бетонного композита с добавкой механоактивированного сапонитсодержащего порошка, а именно, более плотной и равномерной структурной внутри композита за счет регулирования в процессе твердения В/Ц отношения и дополнительных вяжущих свойств добавки МСП.

На основе проведенных исследований, наиболее полно представленных в работе [370], были разработаны составы мелкозернистых бетонов с добавкой МСП и предложены области для их практического применения (рисунок 5.5.6).



| №<br>п/п | Расход материалов<br>на 1 м³ |           |                                   |         | Подвижность<br>(осадка конуса), см | Предел<br>прочности на<br>сжатие, МПа | Модуль<br>упругости, МПа | Класс бетона | Марка по<br>морозостойкости | Марка по<br>водонепроницаемости | Малые<br>архитектурные<br>формы        | Ремонтные работы в<br>области трещин и<br>соединений |
|----------|------------------------------|-----------|-----------------------------------|---------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|
|          | Цемент, кг                   | Песок, кг | МСП, кг ( % от массы<br>твердого) | Вода, л |                                    |                                       |                          |              |                             |                                 |                                        |                                                      |
| 1        | 542                          | 1370      | –                                 | 206     | 4,0                                | 41,3                                  | 27,80                    | B30          | F100                        | W6                              |                                        |                                                      |
| 2        | 542                          | 1224      | 146 (8)                           | 271     | 3,5                                | 73,4                                  | 37,78                    | B55          | F300                        | W10                             | Тротуарная плитка,<br>дорожные бордюры | Арочные<br>конструкции                               |
| 3        | 549                          | 1216      | 147 (8)                           | 275     |                                    | 79,8                                  | 40,30                    | B60          |                             |                                 | Густоармированные<br>конструкции       | Гидроизоляционные<br>работы                          |
| 4        | 556                          | 1207      | 149 (8)                           | 278     |                                    | 88,7                                  | 49,28                    | B70          |                             |                                 |                                        |                                                      |
| 5        | 563                          | 1198      | 151 (8)                           | 282     |                                    | 90,3                                  | 52,20                    | B70          |                             |                                 | Железобетонные<br>изделия              | Балки перекрытий<br>больших пролетов                 |

**Рисунок 5.5.6** - Составы мелкозернистых бетонов с добавкой МСП и области для их практического применения

## 5.6 Выводы по главе

1. Изучение процесса механического измельчения сапонитсодержащего порошка позволило нам определить оптимальное значение удельной поверхности и времени измельчения. Таким образом, оптимальная продолжительность механического помола МСП составила 90 минут, что соответствует максимальному значению удельной поверхности для МСП  $S_{уд} = 50670 \text{ м}^2 / \text{кг}$ .

2. Показано, что применение МСП позволит управлять процессом структурообразования смеси в процессе твердения бетонного композита (за счет регулирования В/Ц отношения). В процессе твердения композита добавка МСП сорбирует излишнюю воду, а затем отдает ее в том количестве, которое обеспечивает протекание равномерного процесса гидратации минералов в цементном растворе.

3. Согласно установленным закономерностям процесса сорбции - десорбции паров воды МСП, часть влаги остается в смеси (8 %), однако, именно эта часть будет способствовать образованию гидросиликатов второй



генерации (тобермаритов), создавая дополнительное армирование структуры композита.

4. На основании данных по активности поверхности полиминеральных песков, потенциально возможных для применения в качестве заполнителя в бетонной смеси (напомним, на основании величины  $k_s$  был выбран полиминеральный песок месторождения «Кеница», модуль крупности - 2,23), были подобраны составы мелкозернистых бетонов с повышенным показателем по морозостойкости (рисунок 5.5.1).

5. Установлено оптимальное содержание высокодисперсной минеральной добавки (МСП) в составе бетонной смеси и получены образцы мелкозернистого бетона. Проведён анализ, согласно которому введение МСП обуславливает значительное увеличение прочности композита и морозостойкости материала. Данное явление достигается посредством регуляции структурного формирования цементного комплекса, что осуществляется за счёт стабилизации уровня пересыщения водной фазы, позволяющей, в свою очередь, улучшить микроструктуру затвердевшей матрицы и повысить долговечность бетона согласно полученным экспериментальным данным.

6. Разработаны и предложены рецептуры морозостойких мелкозернистых бетонов, использующих высокодисперсную минеральную добавку, полученную на основе сапонитсодержащих отходов алмазодобывающей промышленности (МСП), что способствует улучшению эксплуатационных характеристик композиционного материала. Приведённые составы обеспечивают получение бетона с пределом прочности на сжатие не ниже 73 МПа, морозостойкостью не менее  $F_{1300}$  и уровнем водонепроницаемости  $W_{10}$ , что подтверждает эффективность применяемого технологического подхода в условиях экстремальных природно-климатических условий.

## **6 МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ НА ОСНОВЕ САПОНИТ- БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ**

Еще одним положительным примером применения предложенных в работе термодинамически обоснованных (закон сродства структур, термодинамическая совместимость компонентов) методологических подходов к структурообразованию и подбору оптимального состава строительных композитов является разработка сапонитсодержащего вяжущего для минераловатных теплоизоляционных материалов.

Анализ состояния современного рынка теплоизоляционных материалов дает возможность оценить высокую востребованность предприятиями строительной сферы изделий из минеральных волокон. Между тем понятно, что особую экономическую составляющую, значительно снижая себестоимость продукции, представляют технологии, внедряющие локально распространенный сырьевой материал, снижая транспортные расходы, логистику его поставки и пр. Вместе с тем при этом важнейшими задачами всегда будут оставаться решения вопросов изготовления материалов, отвечающих современным требованиям как экологичности, так и ресурсо- и энергосбережения, не снижая требований к их функциональным, техническим и эксплуатационным характеристикам [376 – 382, 500]. При этом известно, что магматические породы с невысоким содержанием оксида кремния (не более 52%) являются основным сырьевым материалом [383]. Данный факт делает базальты из существующего спектра потенциальных источников наиболее перспективной горной породой. Российская Федерация (и, в частности, Архангельская область) является наиболее перспективной страной в мире для производств базальтовых изделий. При этом приоритетом в текущих условиях по масштабу и важности для РФ, как нам представляется, является максимально оперативное внедрение:

- базальтовых огнестойких, негорючих покрывающих и отделочных материалов и изделий, и теплоизоляции;

- армированных базальтовыми компонентами бетонов, бетонных конструкций и связанных с ними новейших композиционных продуктов для строительной, дорожно-строительной сферы, земляных дамб и плотин;
- новых волоконно-армированных композиционных полимеров и термопластов для судостроения, авиации, беспилотных авиационных и морских систем.

Особое место среди базальтовых композитов занимает теплоизоляция с использованием базальтового волокна, причем, в настоящее время традиционное связующее – фенолформальдегидные смолы стараются заменять на альтернативные виды [384-401]. Кроме того, ввиду расширения широкомасштабного использования техногенных отходов при производстве строительных материалов большой интерес получает направление, связанное с использованием минеральных вяжущих, получаемых из магнезиальных сырьевых материалов [402-407].

В пятой главе нами подробно изучен механизм взаимодействия сапонитсодержащего материала с компонентами бетонной смеси, показано, что он (ССМ) может подвергаться сопутствующей реакции гидратации с образованием гидросиликатов второй генерации (группы тоберморита). Вместе с тем в случае создания минеральной теплоизоляции с использованием базальтовых волокон встает вопрос о том, насколько активен ССМ как вяжущее в системе безцементной составляющей. Ответ на этот вопрос можно получить, используя прием непосредственного измерения тепловых эффектов методом каллориметрии (изменение энтальпии,  $\Delta H$ ) процесса взаимодействия порошка сапонитсодержащего материала с водой.

### **6.1 Удельная теплота гидратации порошков сапонитсодержащего материала**

Методические аспекты измерения теплового эффекта реакции гидратации вяжущих веществ изложены в работе И. Ш. Рахимбаева [120], однако, для высокодисперсных образцов ССМ данные исследования,

результаты которых представлены в [408], проведены нами впервые. Для проведения данных исследований нами использовались порошки ССМ с различной продолжительностью измельчения (таблица 3.3.1.4), а соответственно и различными размерными характеристиками (рисунок 6.1.1).

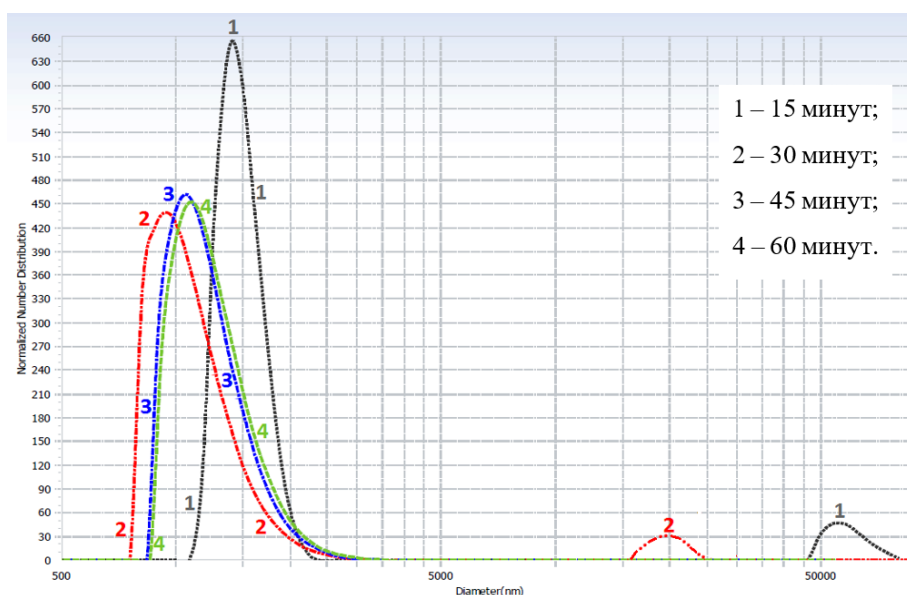


**Рисунок 6.1.1** - Количественное распределение частиц ССМ по размерам в зависимости от продолжительности механического диспергирования

Для характеристики активационных изменений поверхности частиц порошков сапонитсодержащего материала использовали математическое выражение фрактальной размерности  $D_s$ , полученное нами при разработке модели механической активации минеральных веществ (гл. 2):

$$D_s = 3 - \frac{\ln(3/S_\infty \rho_m)}{\ln(3/S_{ff} \rho_m)}$$

Отличительной особенностью данного расчета является способ определения удельной поверхности минеральных порошков, который был основан на газопроницаемости анализируемых проб. Исходя из этого, необходимо отметить, что параметр фрактальной размерности должен быть обозначен как некая условная величина ( $D_s^*$ ). Результаты расчетов представлены в таблице 6.1.1. Кроме того, в данную таблицу помещены

данные по расчету (на основании энергетических параметров объектов) значения активности поверхности МСП ( $ks$ ).

**Таблица 6.1.1** - Активационные параметры МСП

| Продолжительность<br>измельчения ( $\tau$ ),<br>мин | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг | $ks \cdot 10^6$ | $D_s^*$ |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------|
| 0                                                   | 232                           | 0,4             | 2,22    |
| 10                                                  | 1256                          | 5,2             | 2,32    |
| 30                                                  | 1528                          | 7,1             | 2,33    |
| 60                                                  | 1548                          | 9,4             | 2,34    |

На рисунке 6.1.2 представлены функциональные зависимости  $ks=f(\tau)$  и  $D_s^*=f(\tau)$ , которые демонстрируют схожую кинетику активационных и морфологических изменений поверхности частиц при механическом помоле.

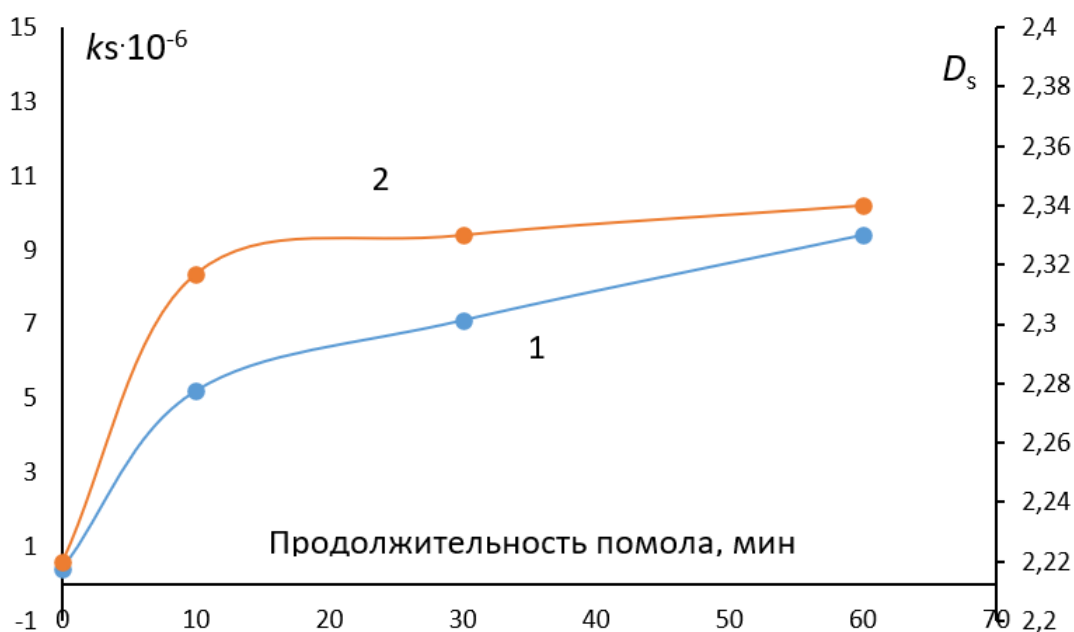


**Рисунок 6.1.2** - Функциональные зависимости: 1 -  $ks=f(\tau)$  и 2 -  $D_s^*=f(\tau)$

Представленные данные показывают, что механический помол ССМ в продолжение 60 мин (для используемого размольного аппарата) вполне достаточная длительность процесса, которая позволяет достичь практически максимального уровня активации поверхности испытуемого сырья. Однако следует заметить, что в данном варианте расчета удельная поверхность

определялась методом газопроницаемости, который не дает возможность оценить активную поверхность образца, которая во многом определяется структурными особенностями материала (поровое пространство, шероховатость и пр.) Если использовать значения удельной поверхности, определенной по методу БЭТ, фрактальная размерность МСП для этого эксперимента изменяется в диапазоне  $2,22 \div 2,45$ . Вместе с тем для оперативного контроля за процессом активации (по крайней мере для ССМ) можно использовать при определении удельной поверхности метод газопроницаемости, реализуемый на установке Ходарковского.

Известно, что реакция гидратации клинкерных минералов цемента при образовании гидросиликатов кальция является экзотермическим процессом. Поэтому представляло интерес определить тепловой эффект реакции (изменение энтальпии гидратации,  $\Delta H$ ) при возможном химическом взаимодействии МСП с водой. С учетом модификации сапонита в структуру серпентина и выделения аморфного кремнезема при механоактивации, эта реакция должна приводить к образованию гидросиликатов группы тоберморита. Тепловой эффект реакции гидратации определяли калориметрическим методом.

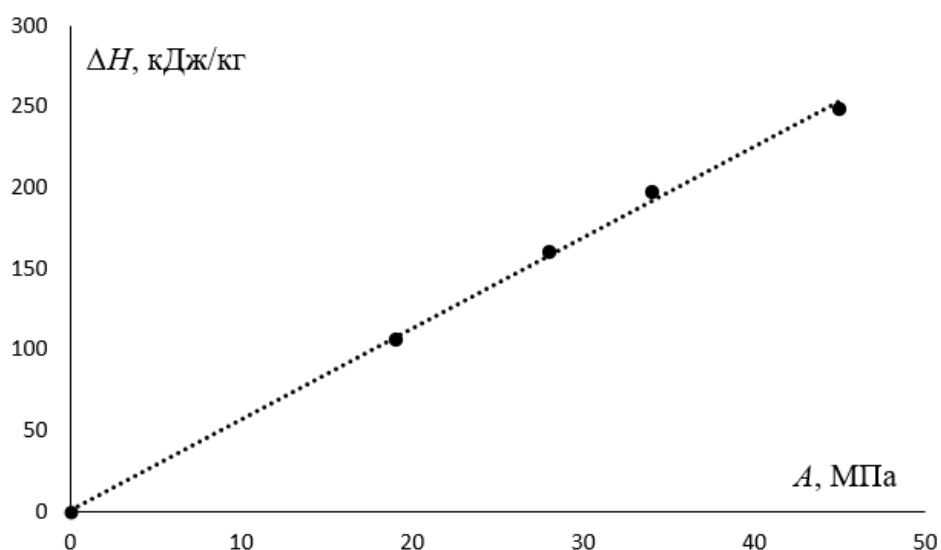
Для подтверждения корректности получаемых данных (при оценке вяжущей активности порошков механоактивированного сапонита) выполнены эксперименты по определению функциональной взаимосвязи между активностью вяжущего гидратационного типа твердения ( $A$ ) и тепловым эффектом реакции гидратации, рассчитанным по результатам измерений на используемой лабораторной установке [409].

Для построения подобной калибровочной зависимости в предварительных опытах была определена активность четырех образцов цемента по ГОСТ 310.4–81 [181] (табл. 6.1.2).

**Таблица 6.1.2** – Активность образцов цемента

| Цемент              | Савинский (М300),<br>быстротвердеющий | Мордовцемент,<br>нормальнотвердеющий |      | Пикалевский<br>быстротвердеющий<br>(М200) |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------|-------------------------------------------|
|                     |                                       | М400                                 | М500 |                                           |
| Шифр<br>образца     | Ц1                                    | Ц2                                   | Ц3   | Ц4                                        |
| $A$ , МПа           | 19                                    | 28                                   | 34   | 45                                        |
| $\Delta H$ , кДж/кг | 106                                   | 160                                  | 197  | 249                                       |

Проведенные эксперименты позволили установить, что для анализируемых образцов цемента между параметрами  $\Delta H$  и  $A$  имеется прямо пропорциональная зависимость ( $-\Delta H = 5,6A + 1,1$ ), практически исходящая из начала координат и характеризующаяся высоким значением коэффициента корреляции Пирсона ( $R=0,98$ ) (рис. 6.1.3).

**Рисунок 6.1.3** – Зависимость  $\Delta H = f(A)$ 

Таким образом, можно сделать вывод о том, что предлагаемая методика калориметрических измерений тепловых эффектов реакции гидратации может быть использована для экспресс-оценки активности вяжущих веществ.

Определение  $\Delta H$  реакции гидратации порошков сапонитсодержащего материала, полученных при разной продолжительности помола (разной удельной поверхности:  $232 \div 1548 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), проводили по следующей методике: навеска  $\sim 5 \text{ г}$ , взятая на технических весах, сухого (высушенного до постоянной

массы) порошка помещалась в термостатированный при температуре  $23,0 \pm 0,1$  °С реакционный стакан калориметра, предварительно заполненный дистиллированной водой (100 мл), и при постоянном медленном перемешивании смеси с помощью магнитной мешалки фиксировалась температура анализируемой суспензии до момента прямолинейного изменения температуры. Затем определялась продолжительность начального и конечного периодов изменения температуры. Параметр  $\Delta t$  рассчитывался по разнице температур зафиксированных периодов измерений. Точность фиксации изменения температуры реакционной смеси составила 0,1 °С. На рисунке 6.1.4. в качестве примера представлена полученная зависимость изменения температуры калориметрической ячейки в эксперименте с МСП с 60 минутной продолжительностью помола. Следует отметить, что калориметрические измерения проводили в течение двух часов, при этом для всех серий эксперимента время предварительного периода измерений температуры системы колебалось от 10 до 15 минут.

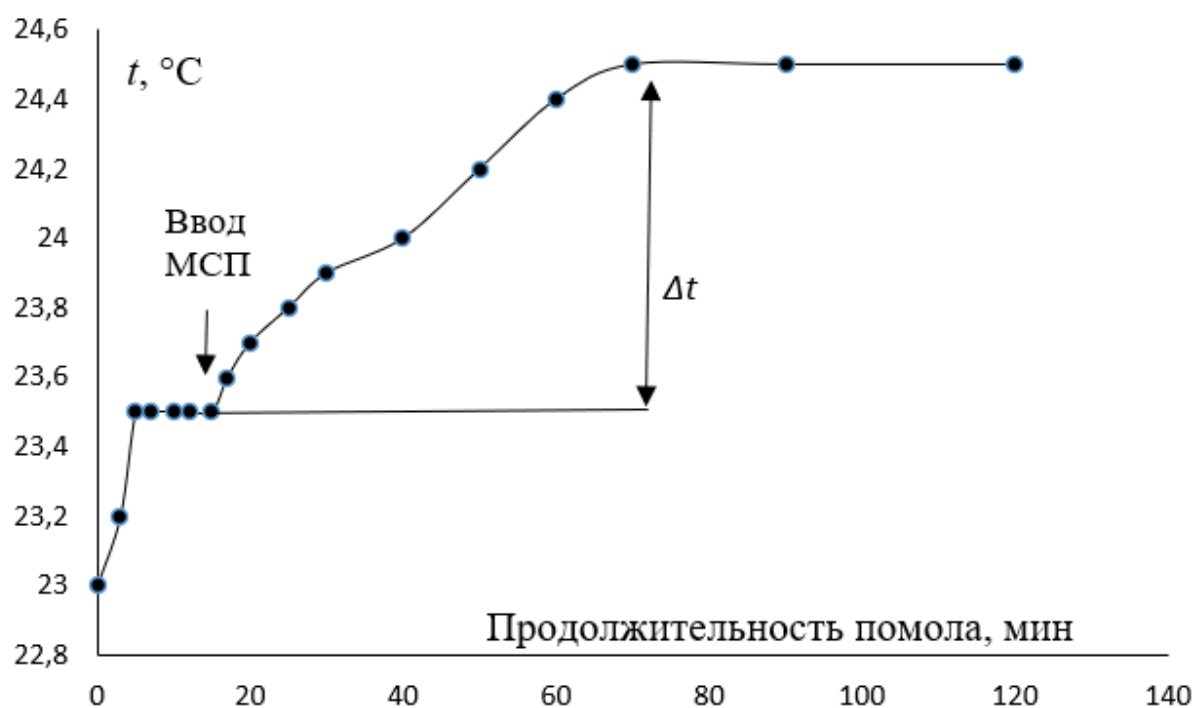


**Рисунок 6.1.4** - Графическое определение  $\Delta t$  для МСП после 60 минут размола



В таблице 6.1.3 представлена удельная теплота гидратации высокодисперсных порошков МСП. Кроме того, в эту же таблицу сведены значения таких активационных параметров, как  $S_{уд}$  и  $ks$ .

**Таблица 6.1.3** - Удельная теплота реакции гидратации ( $\Delta H$ ) высокодисперсных порошков ССМ

| Продолжительность измельчения, мин | $\Delta t, ^\circ$ | $\Delta H, \text{кДж/кг}$ | $S_{уд}, \text{м}^2/\text{кг}^*$ | $ks$ |
|------------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------------|------|
| 0                                  | 0,6                | 64                        | 232                              | 0,4  |
| 10                                 | 1,3                | 148                       | 1256                             | 5,2  |
| 30                                 | 1,4                | 159                       | 1528                             | 7,1  |
| 45                                 | 2,0                | 230                       | -                                | -    |
| 60                                 | 2,0                | 227                       | 1548                             | 9,4  |

\*  $ks$  и  $S_{уд}$  – для продолжительности помола 45 мин не определялись.

Определенная удельная теплота реакции гидратации (за 2 часа) для высокодисперсных порошков сапонитсодержащего материала, полученных после механоактивационного воздействия в течение 45 и 60 минут составила  $227 \div 230$  кДж/моль. В четвертой главе данной работы показано, что при механическом помолу продолжительностью более 20 минут происходит процесс структурной трансформации сапонита в серпентин. В работе [511] показано, что в процессе гидратации серпентина синтезируются промежуточные продукты (в основном гидроксид магния), которые в присутствии активного кремнезема способны образовывать гидросиликаты магния:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому будучи затворенной водой реакционная смесь (серпентин + аморфный кремнезем) образует пластическую массу, обладающую вяжущими свойствами. Это образование в результате твердения превращается в высокопрочный цементный камень. Таким образом, с практической точки зрения, результаты исследований позволяют определить оптимальную степень дисперсности МСП по максимальному тепловому эффекту реакции гидратации, как вяжущего для минераловатной теплоизоляции.

На рисунке 6.1.5 представлены функциональные взаимосвязи между изменением энтальпии гидратации, активностью поверхности и удельной

поверхностью (табл. 3.3.1.4, глава 3) порошков из ССМ разной продолжительности помола. Обращает на себя внимание факт хорошей линейной пропорциональности между данными характеристиками, что может являться дополнительным подтверждением корректности выбора подхода к оценке свойств минеральных порошковых материалов по показателю  $ks$ , как термодинамической функции состояния порошковых систем.

Если учесть, что величина теплоты физической сорбции воды на минеральных адсорбентах составляет порядка 25 кДж/кг, то для фракций порошка, полученных при продолжительности измельчения 45 и 60 мин практически на 90% тепловой эффект процесса взаимодействия минерального компонента с водой связан с его химической трансформацией. Однако продолжительность измельчения материала во многом определяется типом размольного аппарата, поэтому контролировать процесс корректнее по величине удельной поверхности получаемого порошка. Таким образом, наибольшую активность в реакции взаимодействия МСП с водой проявляет дисперсная система с удельной поверхностью (определенной методом газопроницаемости) не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг.

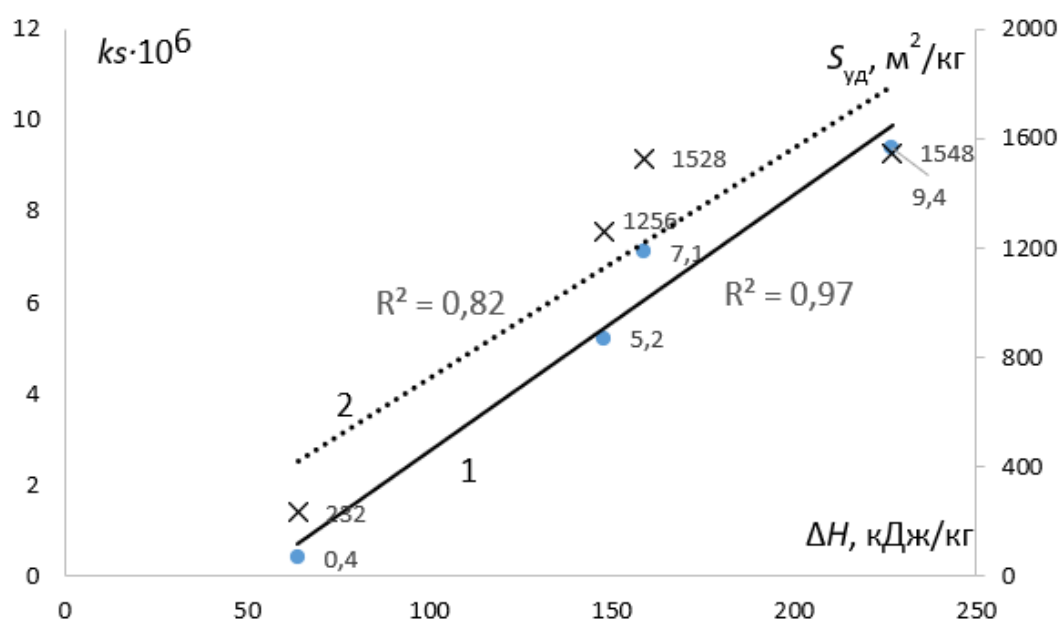


**Рисунок 6.1.5** - Функциональные зависимости: 1 –  $ks=f(\Delta H)$ ; 2 –  $S_{уд}=f(\Delta H)$  для порошков ССМ (МСП)

В связи с тем, что сапонитсодержащий материал предполагается использовать в качестве минерального вяжущего (заменяя фенолформальдегидную компоненту) при производстве теплоизоляционных материалов на основе базальтовых волокон, а в 2013 году в Архангельске было запущено производство данного вида теплоизоляции (ООО «ПКФ Солид»), технологическая цепочка которого предусматривает высокотемпературную обработку композиции «базальтовые волокна – связующее», представляется важным установить температурную границу обработки ССМ, при которой минеральное вяжущее достигает стабилизации физико-химических показателей. Здесь также следует отметить, что в настоящее время «ПКФ Солид», работая на базальте, поставляемом с Украины (местный сырьевой ресурс не использовался в связи с отсутствием данных по его характеристикам), прекратил свою деятельность, однако, восстановление производства на уже готовой технологической площадке (с минимальными изменениями режимных параметров и аппаратного оснащения) более эффективно по сравнению с организацией предприятия с «нулевого цикла». Учитывая тот факт, что интегральным параметром, характеризующим природу материала (вещественный состав, структуру, межчастичную, межмолекулярную связь) является постоянная Гамакера (в нашем случае ее аналоговая величина), решить задачу по определению температурной стабилизации материала можно, используя методические подходы, приведенные в главах 2 и 3 работы.

## **6.2 Высокотемпературная обработка сапонитсодержащего материала**

Целью исследований, изложенных в этой главе (гл.6) работы является научное обоснование и разработка основных технологических решений использования сапонитсодержащего материала в качестве вяжущего при создании теплоизоляционных композиций с полной заменой органической составляющей в готовом изделии. Понятно, что экономически целесообразно использовать традиционные (существующие) технологии изготовления, например, технологии изготовления теплоизоляционных матов на основе базальтового волокна. Данные

технологические решения включают в качестве одного из основных приемов высокотемпературную обработку сырца. Этот факт делает целесообразным проведение исследований, связанных с возможной высокотемпературной модификацией сапонита.

Известно, что уникальность свойств бентонитовых глин, к которым относится сапонит, заключается в изменчивости их кристаллической структуры или кристаллохимических характеристик кристаллической решетки (гл.2) за счет количественного изменения свободной и связанной воды. Так, например, свободная (химически не связанная) вода, обычно находящаяся в межпакетном пространстве или в порах, удаляется достаточно легко при невысоких температурах сушки ( $50 \div 200$  °C [410, 507]). Химически связанная вода удаляется гораздо сложнее, так как она входит в состав кристаллической решетки минерала и удаляется при более высоких температурах (сушка выше 200 °C). В литературе [411] представлены сведения о поведении сапонита при высокотемпературной обработке (1200 °C), например, у него изменяется удельная площадь поверхности, а значит и пористость, истинная плотность и влагопоглощение. Таким образом, при повышении температуры обработки сапонит постоянно претерпевает структурные модификационные превращения, но в настоящее время нам не удалось найти сведения о каком-либо температурном пределе, при котором происходит стабилизация структуры сапонита. Решению этой задачи посвящены наши исследования, отраженные в работе [412].

Основным инструментом, позволяющим интегрально оценивать изменения структуры или вещественного состава объекта изучения (как показано в гл. 2), является аналоговая величина постоянной Гамакера, по этой причине, нам представлялось вполне логичным оценить модификационные превращения, проводя эксперименты и соответствующие расчеты этой физико-химической величины. Для ее определения использовали порошок ССМ с определенным значением удельной поверхности, измеренным двумя методами адсорбционным и газопроницаемости ( $S_{уд}^{адс} = 27250$  м<sup>2</sup>/кг;  $S_{уд}^{газ} = 1548$  м<sup>2</sup>/кг) и удаленной «свободной» водой. Для определения аналоговой величины постоянной Гамакера

( $A_m$ ) использовали метод Г. А. Зисмана (определение значения поверхностного натяжения) с изготовлением компактов. Подробно технологические особенности приготовления компактов из ССМ описаны нами в главе 2 (п. 2.7.1 и п. 2.7.2). Температурная обработка компактов проводилась в диапазоне температур от 100 °С до 1200 °С с шагом 100 °С (продолжительность периода обработки при одной температуре была 10 минут). После самопроизвольного охлаждения компактов до температуры  $22 \pm 2$  °С измеряли поверхностное натяжение анализируемых образцов методом Г. А. Зисмана с последующим расчетом  $A_m$  по уравнению Б. В. Дерягина:

$$\cos\theta - 1 = \frac{A_m}{12\pi h^2} \cdot \frac{1}{\sigma_{ж}} \quad (6.2.1)$$

Для исследований использовались водные растворы этанола с объемной концентрацией воды: 4% ( $\sigma_{жс}=24,74$  мН/м); 10% ( $\sigma_{жс}=26,61$  мН/м); 20% ( $\sigma_{жс}=27,34$  мН/м); 30% ( $\sigma_{жс}=28,11$  мН/м); 40% ( $\sigma_{жс}=28,42$  мН/м) и 50% ( $\sigma_{жс}=31,31$  мН/м). Контрольный образец порошка анализировался при температуре 22 °С.

Следует отметить, что функциональные зависимости  $\cos\theta-1=f(1/\sigma_{ж})$  для всех серий (температурного уровня) эксперимента имеют линейный характер с коэффициентом достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) не ниже 0,9 (рис. 6.2.1: рисунки расположены в порядке увеличения температуры выдержки ССМ от 22, 100 и до 1200 °С с шагом в 100°С).

Первичные экспериментальные данные (краевые углы смачивания компактов водноэтанольным раствором и рассчитанные значения аналоговой постоянной Гамакера) представлены в таблице 6.2.1.

**Таблица 6.2.1** – Расчетные значения аналоговой постоянной Гамакера ( $A_m$ ) образцов МСП, выдержанных при различной температуре

|                                 |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$             | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  |
| $A_m \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$ | 2,78 | 2,61 | 2,28 | 1,85 | 0,91 | 0,67 |
| $t, ^\circ\text{C}$             | 700  | 800  | 900  | 1000 | 1100 | 1200 |
| $A_m \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$ | 0,76 | 0,98 | 1,22 | 1,17 | 1,19 | 1,19 |

\*Контрольный образец при 22 °С ( $A_m = 2,28 \cdot 10^{-20}$ , Дж).

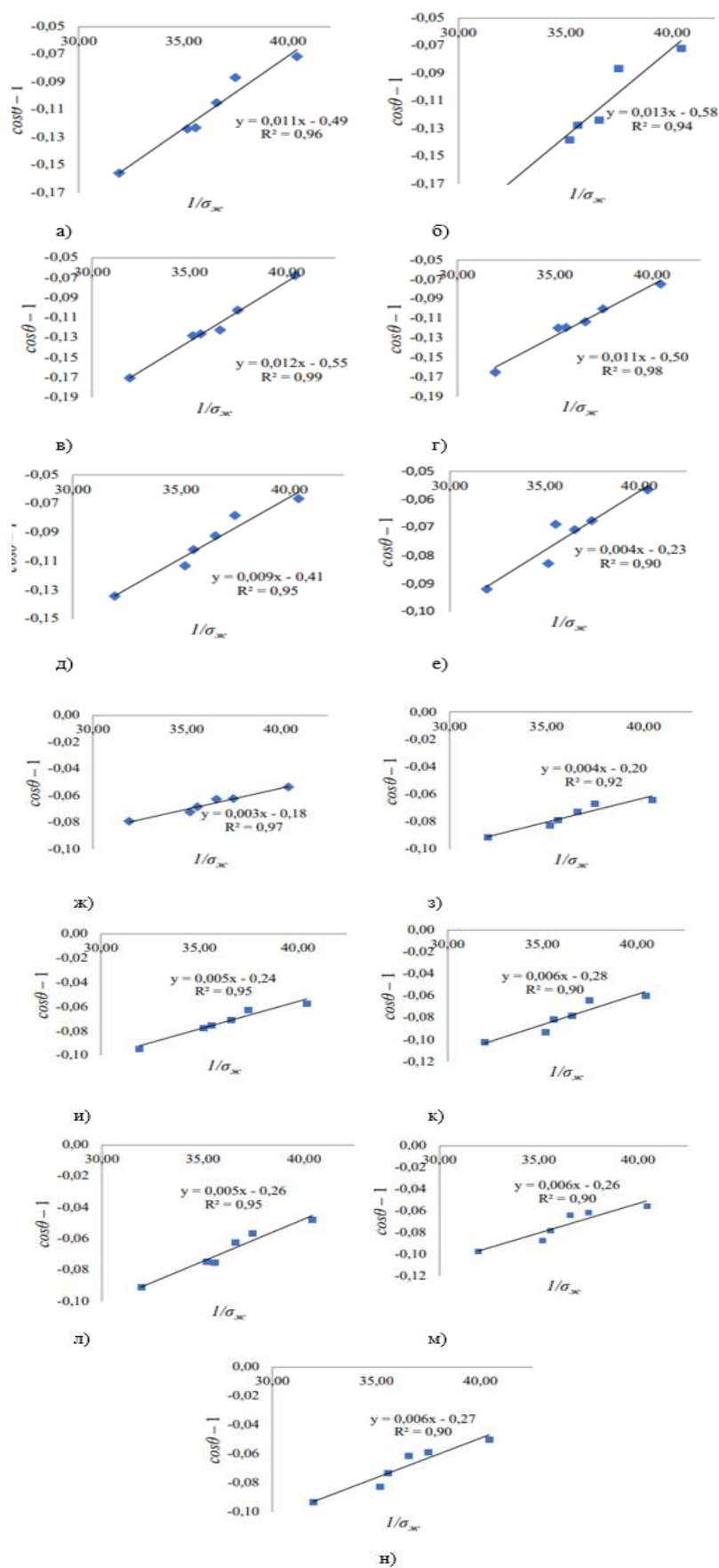


**Рисунок 6.2.1** – Зависимости вида  $\cos\theta - 1 = f(1/\sigma_{жс})$  в температурном диапазоне от 100 °С до 1200 °С с шагом 100 °С

На рисунке 6.2.2 представлены зависимости  $\frac{A_{mi}}{A_{mk}} = f(t)$  и эта же зависимость в дифференциальной форме, где  $A_{mi}$  – аналоговая постоянная Гамакера при соответствующей температуре,  $A_{mk}$  – для контрольного опыта. Данные, представленные на рисунке, показывают, что основные изменения с порошком сапонитсодержащего материала происходят в диапазоне температур до 900 °С. При этом изменения природы (вещественного состава) образца в диапазоне до 200 °С объясняется удалением свободной воды, связанная вода практически полностью удаляется из образца при температуре 600 °С. При этом максимум интенсивности этих процессов наблюдается при 150 и 300 °С, соответственно. Стабилизация значений аналоговой постоянной Гамакера наблюдается при достижении  $t \geq 900$  °С. Следовательно, температурная обработка для получения стабильного по свойствам материала, композиции ССМ (МСП) и базальтовых волокон должна осуществляться при температурном режиме не ниже 900 °С, так как при этой температуре завершаются трансформационные процессы в структуре МСП.

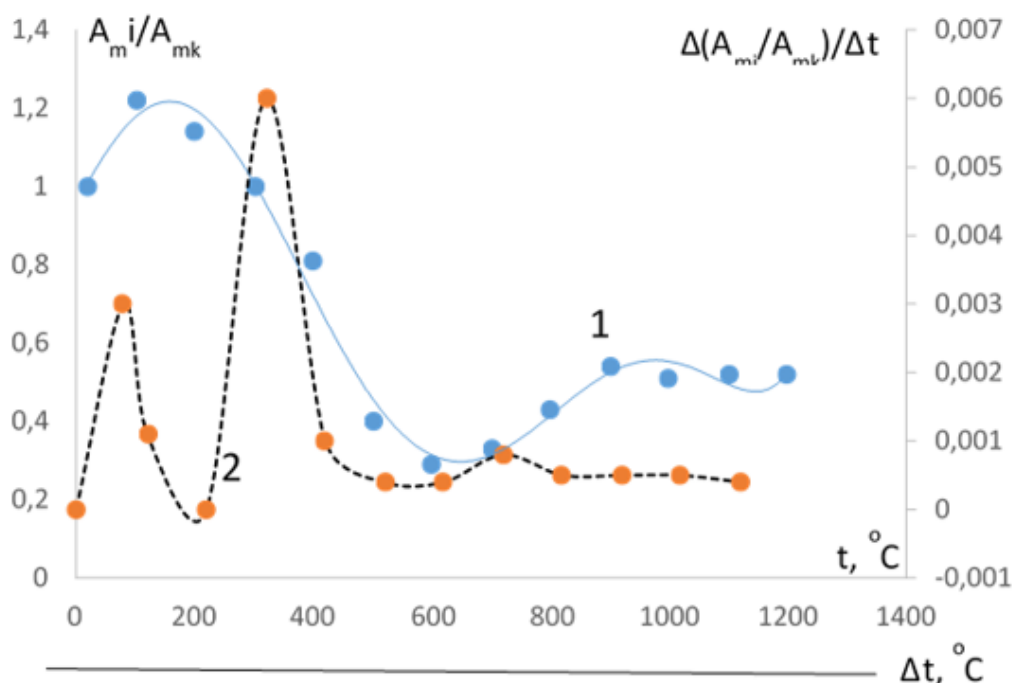


**Рисунок 6.2.2** - Функциональная зависимость: 1 -  $\frac{A_{mi}}{A_{mk}} = f(t)$ ; 2 -  $\frac{d \frac{A_{mi}}{A_{mk}}}{dt} = f(dt)$

Данный вывод подтверждается результатами дифференциально-термического анализа (ДТА) изучаемых сапонитсодержащих порошков (см. рис. 6.2.3). Так, на образце МСП, выдержанном при 900 °С (рис. 6.2.3, термограмма 2) не наблюдаются термические эффекты, что свидетельствует о постоянстве структуры исследуемого образца МСП, то есть о полном завершении структурных перестроек. Этот же вывод подтверждают рассчитанные значения аналоговой постоянной Гамакера (данные приведены в таблице 6.2.1) – при температуре 900 °С наблюдается выход на постоянные значения.

В результате гипотеза о прекращении динамических процессов термической трансформации при указанном режиме обработки находит свое подтверждение как в экспериментальных термограммах, так и в расчетных данных, что обеспечивает комплексное понимание механизма температурного воздействия на сапонитсодержащие материалы. Дополнительное подтверждение данного факта может быть получено при дальнейшем анализе физико-химических свойств материала, что позволит расширить спектр применяемых методик и повысить точность определения температурных режимов, оптимальных для завершения структурных превращений в подобных системах.

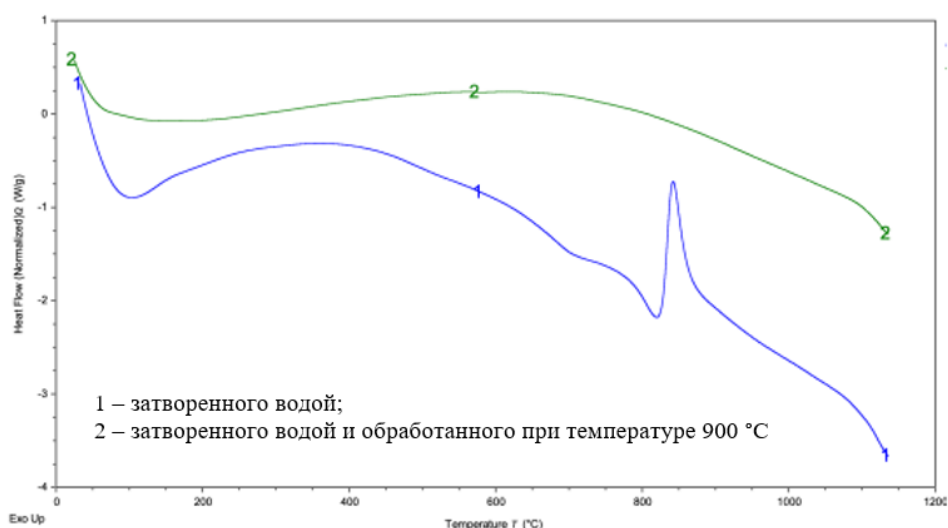
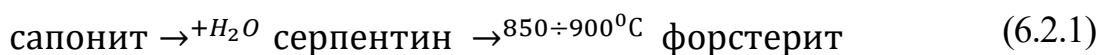


**Рисунок 6.2.3** – Результаты ДТА образцов МСП

Таким образом, обобщая полученные экспериментальные данные, представленные в данной главе и в третьей главе диссертационной работы, можно



сделать вывод о том, что в МСП при взаимодействии с водой и при условии механического измельчения (с присутствием химически связанной воды) наблюдается процесс синтеза серпентина. При достижении температуры порядка 850 °С происходит дегидратация серпентина с последующим образованием ортосиликата магния ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  – форстерит), согласно литературным источникам [493, 508]. Дальнейшее повышение температуры выше 900 °С способствует стабилизации состава минеральных образцов в экспериментальных условиях, что подтверждается последовательностью термических преобразований, выявленных в ходе исследования и сопоставленных с результатами предыдущих экспериментов.



Кроме того, полученные затворенные образцы МСП были охарактеризованы по величине удельной поверхности и пористости после воздействия на образец МСП высокой температуры (900 °С). Полученные данные представлены в таблице 6.2.2. Эти данные также могут свидетельствовать о стабилизации состава образца после высокотемпературной обработки.

**Таблица 6.2.2** – Характеристика механоактивированных образцов ССМ (МСП) до и после термической модификации

| Параметр                                     | Механоактивированный ССМ (МСП) затворенный водой | Термомодифицированный механоактивированный ССМ (МСП) затворенный водой |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$ | 27250                                            | 1000                                                                   |
| Пористость, $\text{см}^3/\text{г}$           | $4,52 \cdot 10^{-2}$                             | $8,75 \cdot 10^{-4}$                                                   |
| Средний диаметр пор                          | Менее 472 нм                                     | Менее 24 нм.                                                           |

Важным фактом, с точки зрения механизма модификации сапонита при его температурной обработке является стадия образования промежуточного продукта – серпентина. Данная схема превращений подтверждена нами с использованием ДТА (гл.3). Кроме того, протекание процесса по предлагаемому механизму (через промежуточную стадию) доказывается при проведении рентгенофазного анализа

(РФА). Так, был проведен РФА образцов серпентина, механоактивированного порошка МСП и механоактивированного порошка МСП, затворенного водой. В таблице 6.2.3 представлены данные рентгеноструктурного анализа образцов МСП и серпентина [413, 414].

Согласно полученным данным, серпентин обладает межплоскостными расстояниями, которые соответствуют наиболее интенсивным рефлексам (2,52; 3,65; 7,35 Å). Для МСП наблюдается большее количество интенсивных рефлексов, так как для него характерен более полиминеральный состав: кварц (4,27; 3,35; 2,28 Å), сапонит (2,89; 1,54; 1,38 Å), флогопит (1,98 Å). Причем, интенсивность рефлексов характерных для серпентина (2,54 и 7,34 Å) уменьшается для МСП. Таким образом, исследование термической модификации МСП независимыми методами ДТА (глава 3) и РФА позволяют получить хорошую сходимость экспериментально установленных данных.

**Таблица 6.2.3** – Рентгенофазный анализ МСП и серпентина ( $2\theta$  – угол рассеяния, °;  $d$  – межплоскостное расстояние, Å;  $I/I_0$  – относительная интенсивность).

| Серпентин |      |         | Механоактивированный МСП |      |         | Механоактивированный МСП затворенный водой |      |         |
|-----------|------|---------|--------------------------|------|---------|--------------------------------------------|------|---------|
| $2\theta$ | $d$  | $I/I_0$ | $2\theta$                | $d$  | $I/I_0$ | $2\theta$                                  | $d$  | $I/I_0$ |
| 12,04     | 7,35 | 90      | -                        | -    |         | 11,99                                      | 7,34 | 16      |
| 19,78     | 4,49 | 33      | 20,79                    | 4,27 | 40      | 20,79                                      | 4,27 | 39      |
| 22,61     | 3,92 | 22      | 26,58                    | 3,35 | 100     | 26,57                                      | 3,35 | 100     |
| 24,38     | 3,65 | 75      | 27,76                    | 3,21 | 14      | 27,84                                      | 3,20 | 14      |
| 35,58     | 2,52 | 100     | 30,88                    | 2,89 | 14      | 36,02                                      | 2,54 | 19      |
| 41,93     | 2,15 | 21      | 36,49                    | 2,46 | 24      | 36,45                                      | 2,46 | 21      |
| 43,12     | 2,10 | 27      | 39,40                    | 2,29 | 18      | 39,39                                      | 2,29 | 17      |
| 53,64     | 1,71 | 19      | 40,22                    | 2,24 | 12      | 40,21                                      | 2,24 | 11      |
| 57,12     | 1,61 | 25      | 42,39                    | 2,13 | 15      | 42,40                                      | 2,13 | 17      |
| 60,24     | 1,54 | 34      | 45,73                    | 1,98 | 10      | 45,69                                      | 1,98 | 10      |
| 62,71     | 1,48 | 30      | 50,09                    | 1,82 | 30      | 50,06                                      | 1,82 | 33      |
| 71,85     | 1,31 | 17      | 54,76                    | 1,68 | 12      | 54,93                                      | 1,67 | 12      |
| 74,23     | 1,28 | 14      | 59,92                    | 1,54 | 25      | 59,87                                      | 1,54 | 21      |
| -         | -    | -       | 67,98                    | 1,38 | 23      | 68,06                                      | 1,37 | 20      |
| 89,95     | 1,09 | 11      | 75,62                    | 1,26 | 10      | 75,57                                      | 1,26 | 9       |
| -         | -    |         | 79,84                    | 1,20 | 9       | 79,82                                      | 1,20 | 9       |
| 128,83    | 0,85 | 10      | 81,28                    | 1,18 | 11      | 81,24                                      | 1,18 | 9       |
| -         | -    | -       | 90,77                    | 1,08 | 7       | -                                          | -    | -       |
|           |      |         | 114,48                   | 0,92 | 7       | 114,42                                     | 0,92 | 7       |

Проведенные исследования, представленные в данной главе диссертационной работы, позволили установить основные рецептурные факторы высокотемпературной модификации сапонитсодержащего материала (температурный режим модификации, необходимую критическую удельную поверхность порошков ССМ, их фазовый состав). Следующим этапом реализации задач, поставленных перед исследованиями, является разработка концептуальных технологических решений для получения теплоизоляционных материалов на основе базальтовых волокон с использованием в качестве вяжущего – механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП).

### **6.3 Сапонит-базальтовые теплоизоляционные материалы**

Среди довольно широкой номенклатуры теплоизоляционных материалов первое место по объему производства в России и за рубежом занимают изделия на основе минеральных (базальтовых) волокон. Рентабельность такого производства зависит от сырьевой базы региона, где расположено предприятие. Характеристика минерально-сырьевой базы базальтовых месторождений Архангельской области дана в первой главе диссертации. Вместе с тем базальты региона являются малоизученными материалами с точки зрения их использования в технологии получения функциональных композитов, поэтому, несмотря на то, что этот сырьевой ресурс не является предметом исследования диссертации, его использование в композиции с сапонитсодержащим материалом ставит необходимость установления его основных технологических характеристик.

#### **6.3.1 Технологическая характеристика базальтов месторождения «Мяндуха» Архангельской области**

При оценке пригодности базальтов к технологическому переделу главенствующей задачей, которую необходимо решить перед созданием

технологической цепочки – это проведение исследования по физико-химическим свойствам базальтового месторождения. Подобная работа проведена, например, для целого ряда месторождений [415-421]. Так, на основании исследований свойств базальтового сырья Узбекистана (химический состав базальтового камня, твердость, деформация, теплопроводность и пр.) [420] или Северного Кавказа [421] сделано заключение о необходимости разработки технологии специального режима переработки базальтового минерала. Тем не менее для оценки пригодности сырья для получения минеральных волокон на практике часто используют параметр - модуль кислотности ( $M_k$ ) [412,422-424], а оптимальным для получения волокон считается  $M_k$  от 3,0 до 6,0, его рассчитывают на основании химического состава сырья, учитывая соотношение основных оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ .

Кроме того, необходимо учитывать скорость плавления горных пород, а также их физико-механические свойства, такие как вязкость, температура плавления, плавкость и другие. Например, О.С. Татаринцевой [425] на основании обобщения исследований 27 месторождений предложена эмпирическая формула для расчета вязкости расплава. Эта математическая зависимость учитывает температуру жидкотекучего состояния расплава, модуль кислотности и содержание отдельных оксидов в горной породе.

Нами в работе [426, 502] изучалась возможность применения базальтов месторождения «Мяндуха» для получения минеральных волокон. Температурный интервал плавления образцов определяли с использованием муфельной печи, а также подтверждали совмещенным ДТА и ТГА анализом (рисунок 6.3.1.1). Химический состав проб (в пересчете на оксиды), проведенный методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, представлен в таблице 6.3.1.1.

Проведенные исследования позволили установить следующие технологические показатели для базальтов данного месторождения: температура плавления  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $M_k = 2,67 \div 3,26$ ;  $k = 2,82 \div 3,13$ ;  $\eta = 18,22$ .

Полученные значения этих критериев позволяют рекомендовать базальты этого месторождения для производства тонких (диаметр 4÷12 мкм) непрерывных волокон.

**Таблица 6.3.1.1** - Химический состав проб базальта месторождения «Мяндуха»

| Проба | Массовая доля оксида |                  |                                |       |                                |       |      |                   |                  |      |                 |
|-------|----------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|------|-----------------|
|       | SiO <sub>2</sub>     | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MnO  | SO <sub>3</sub> |
| №1    | 48,30                | 0,70             | 11,80                          | 9,40  | 1,10                           | 13,40 | 9,10 | 1,20              | 1,60             | 0,20 | 0,20            |
| №2    | 47,75                | 0,53             | 13,80                          | -     | 13,09                          | 14,60 | 8,29 | 0,89              | 0,32             | 0,22 | -               |
| №3    | 51,42                | 1,04             | 11,82                          | 12,25 |                                | 10,58 | 8,84 | 2,52              | 2,52             | -    | -               |

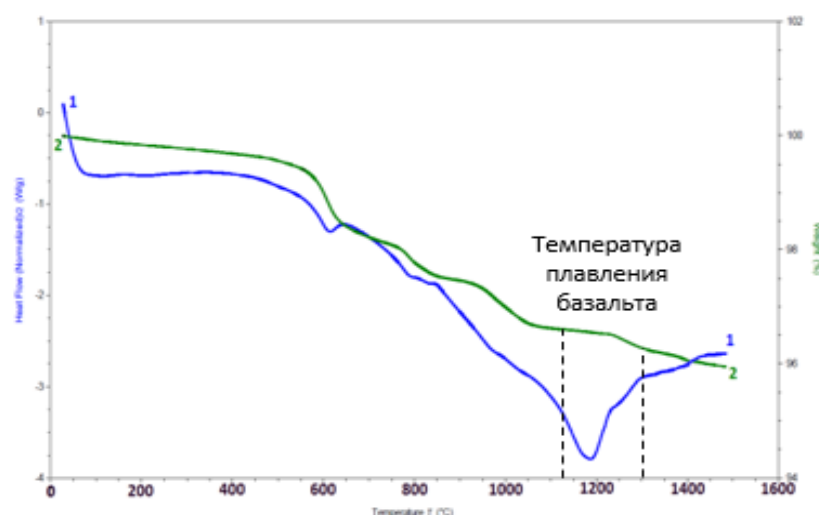


**Рисунок 6.3.1.1** - Кривые ДТА (1) и ТГА (2) для базальта месторождения Мяндуха

### 6.3.2 Сапонит-базальтовый теплоизоляционный композит

Связывание минеральных компонентов в сапонит-базальтовом композите будет зависеть от начального контактного взаимодействия между ними на границе раздела фаз. Поэтому важной составляющей данного процесса является количественное соотношение реагирующих компонентов, приводящее к возрастанию сил ван-дер-ваальсового сцепления. Как показано во второй главе диссертации для оценки состава минеральных композиций,

характеризующихся максимальным дисперсионным взаимодействием, можно воспользоваться моделью расчета состава по величине аналоговой постоянной Гамакера. Математическое уравнение этой модели представлено во 2 главе (уравнение 2.7.1.10) диссертации. Так, в случае создания композиционного материала из двух компонентов различных по природе и имеющих аналоговые постоянные Гамакера  $A_{m11}$  (ССМ) и  $A_{m22}$  (базальт) оценить силу межчастичного взаимодействия ( $A_{m12}$ ) с учетом количественного содержания отдельных компонентов можно по выражению:

$$A_{m12} = xA_{m11} + yA_{m22} - 2\sqrt{xA_{m11}yA_{m22}}, \quad (6.3.2.1)$$

где  $x$  и  $y$  – массовые доли ССМ и базальта (соответственно).

С учетом того, что значения аналоговых постоянных Гамакера для порошков данной природы нами определены ранее ( $A_{m11}=2,28 \cdot 10^{-20}$  Дж, таблица 6.2.1;  $A_{m22}=7,38 \cdot 10^{-20}$  Дж, уравнение 2.3.2.13 при массовой доли песка равной нулю), проведен расчет  $A_{m12}$  для композиции с содержанием базальтовой составляющей в смеси от 5 до 95%. На рисунке 6.3.2.1 представлена зависимость величины аналоговой постоянной Гамакера композиции от ее состава ( $C$  – содержания базальта в долях).

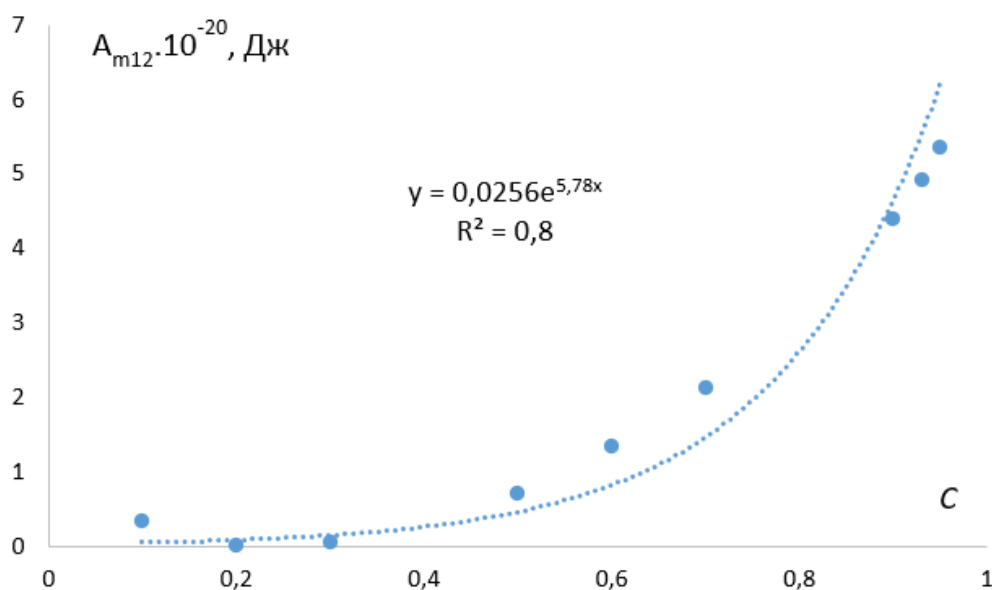


**Рисунок 6.3.2.1** – Зависимость  $A_m = f(C_{\text{базальта}})$  композиции «базальт-ССМ»

Согласно представленным данным (рисунок 6.3.2.1), можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания сапонита в смеси дисперсионное взаимодействие между минеральными компонентами ослабевает по экспоненциальному закону. Однако в диапазоне количественного содержания ССМ в композите от 0,5 до 15% это изменение можно характеризовать линейной функцией с незначительным изменением параметра  $A_{m12}$  (изменение не превышает 1,5%). В то время как при достижении уровня концентрации ССМ в смеси, равное 20%, эта величина достигает более 60 %. Следовательно, для интенсификации процесса взаимодействия базальта и ССМ (МСП) на границе раздела фаз содержание последнего в смеси не должно превышать 15% (массовых).

Для изготовления опытных образцов в качестве заполнителя были использованы штапельные тонкие базальтовые волокна, полученные индукционным способом плавления (ООО «ПКФ «Солид», торговая марка Экозалт, г. Архангельск). Для изготовления опытных образцов теплоизоляционного материала использовали послойное орошение водной суспензией базальтовых волокон [235], содержащей МСП ( $S_{уд}^{газ}$  не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг).

Концентрацию МСП варьировали в диапазоне 10–25 % по массе сухого вещества. Расход суспензии изменялся в зависимости от концентрации МСП и составлял от 13 до 15 л при концентрации от 4,5 до 11,3% по массе сухого вещества. Подготовленные таким образом образцы выдерживались в течение 24 часов, после чего доводились до постоянной массы при температуре от 100 до 200 °С. На рисунке 6.3.2.2 приведены фотографии минераловатной теплоизоляции, полученной вышеописанным способом.



**Рисунок 6.3.2.2** – Опытные образцы минераловатной теплоизоляции

В готовых композитах стандартными методами определяли плотность ( $\rho$ ) по ГОСТ 17177–94, теплопроводность ( $\lambda$ ) при температуре 10, 25 и 125 °С на установке ИТС-1, влажность ( $W$ ) по ГОСТ 17177–94 и сжимаемость ( $C_{ж}$ ) по ГОСТ 17177–94. Составы и результаты испытаний опытных образцов представлены в таблице 6.3.2.1.

Согласно представленным данным (таблица 6.3.2.1), образцы №7 и №11 соответствуют требованиям ГОСТ 9573–2012 и относятся к плитам мягким с маркой по плотности 40 (ПМ40). Так, для плит ПМ40: диапазон плотности составляет 40÷45 кг/м<sup>3</sup>; теплопроводность (не выше)  $\lambda_{10}=0,040$  Вт/(м·К);  $\lambda_{25}=0,042$  Вт/(м·К);  $\lambda_{125}=0,060$  Вт/(м·К); влажность <1%; сжимаемость <25%. Кроме того, данные образцы относятся к группе негорючих строительных материалов по ГОСТ 30244–94 «Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть». Дополнительно следует отметить экологичность полученного композита и его устойчивость к разрушению даже при температурной нагрузке до 1000 °С.



**Таблица 6.3.2.1 - Состав и свойства минераловатных плит**

| №<br>образца                 | Концентрация<br>суспензии<br>ССМ, % | Содержание<br>ССМ, % по<br>массе | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\lambda$ , Вт/(м·К)<br>при температуре, °С |       |       | $W$ ,<br>% | $C_{ж}$ ,<br>% |
|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-------|-------|------------|----------------|
|                              |                                     |                                  |                            | 10                                          | 25    | 125   |            |                |
| Температура обработки 100 °С |                                     |                                  |                            |                                             |       |       |            |                |
| 1                            | 10                                  | 4,5                              | 36                         | 0,035                                       | 0,038 | 0,055 | 1,1        | 34             |
| 2                            | 15                                  | 6,8                              | 39                         | 0,036                                       | 0,039 | 0,058 | 1,1        | 32             |
| 3                            | 20                                  | 9,0                              | 41                         | 0,038                                       | 0,040 | 0,060 | 1,2        | 31             |
| 4                            | 25                                  | 11,3                             | 44                         | 0,040                                       | 0,045 | 0,065 | 1,4        | 30             |
| Температура обработки 150 °С |                                     |                                  |                            |                                             |       |       |            |                |
| 5                            | 10                                  | 4,5                              | 35                         | 0,035                                       | 0,037 | 0,054 | 0,9        | 33             |
| 6                            | 15                                  | 6,8                              | 38                         | 0,037                                       | 0,040 | 0,058 | 1,0        | 29             |
| 7                            | 20                                  | 9,0                              | 41                         | 0,038                                       | 0,040 | 0,060 | 1,0        | 25             |
| 8                            | 25                                  | 11,3                             | 43                         | 0,041                                       | 0,045 | 0,064 | 1,1        | 23             |
| Температура обработки 200 °С |                                     |                                  |                            |                                             |       |       |            |                |
| 9                            | 10                                  | 4,5                              | 35                         | 0,033                                       | 0,037 | 0,055 | 0,8        | 29             |
| 10                           | 15                                  | 6,8                              | 38                         | 0,035                                       | 0,039 | 0,058 | 0,9        | 25             |
| 11                           | 20                                  | 9,0                              | 40                         | 0,037                                       | 0,040 | 0,059 | 1,0        | 24             |
| 12                           | 25                                  | 11,3                             | 43                         | 0,040                                       | 0,043 | 0,063 | 1,0        | 22             |

На основании установленных закономерностей термической модификации сапонитсодержащего материала, а также оптимального соотношения компонентов, разработаны составы, позволяющие получать композиты сапонит-базальтового теплоизоляционного материала плотностью 40–43 кг/м<sup>3</sup>, коэффициентом теплопроводности 0,039–0,040 Вт/(м·К), сжимаемостью 22–25%, влажностью не более 1%.

### **6.3.3 Звукоизолирующие свойства сапонит-базальтовых теплоизоляционных материалов**

Согласно ГОСТ 9573–2012, плиты из минеральной ваты ПМ 40 имеют рекомендуемую область применения, например, в качестве звукоизоляционного материала, поэтому представлялось интересным определить показатель дополнительной изоляции воздушного шума для сапонит-базальтового теплоизоляционного материала.

Определение индекса изоляции воздушного шума  $R_w$ , дБ было выполнено на устройстве для измерения времени реверберации и определения коэффициента звукопоглощения строительных и отделочных материалов по

СП 23-103-2003 «Проектирование звукоизоляции ограждений конструкций жилых и общественных зданий» [427], который является методическим дополнением к главе СНиП 23-03-2003 «Защита от шума». Схема установки представлена на рисунке 6.3.3.1.

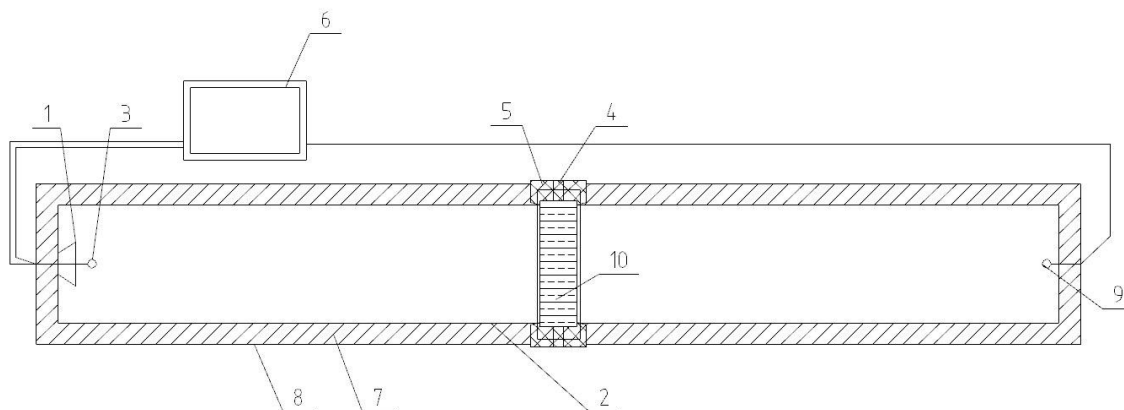


**Рисунок 6.3.3.1** – Принципиальная схема устройства для определения  $R_w$  (дБ) строительных материалов: 1 – акустическое устройство (динамик); 2 – цилиндр (оргстекло) (2 шт.); 3 и 9 – микрофон; 4 – накладное кольцо; 5 – два сменных держателя образца цилиндрической формы из экструдированного пенополистирола «Пеноплэкс»; 6 – персональный компьютер с ПО «Audacity»; 7 – пенополиуретановый герметик; 8 – раструбная труба (2 шт.); 10 – испытываемый материал

Модель (рисунок 6.3.3.1) относится к устройствам, предназначенным для полуавтоматизированного измерения времени реверберации и расчета коэффициентов звукопоглощения строительных и отделочных материалов. Для воспроизведения и определения расчетной частотной характеристики  $\Delta L$ , дБ по формуле:

$$\Delta L = L_1 - L_2, \quad (6.3.3.1)$$

где  $L_1$  - уровень звукового давления;  $L_2$  - уровень звукового давления;

использовалось Программное обеспечение «Audacity» (свободный многоплатформенный аудиоредактор звуковых файлов, выпущен и распространяется на условиях GNU GeneralPublicLicense [428]).

Индекс изоляции воздушного шума  $R_w$  (дБ) ограждающей конструкцией с известной частотой - характеристикой изоляции воздушного шума, определяется путем сопоставления этой частотной характеристики с оценочной кривой.

Для определения индекса изоляции воздушного шума  $R_w$ , необходимо определить сумму неблагоприятных отклонений данной частоты от оценочной кривой. Неблагоприятными считаются отклонения вниз от оценочной кривой. Если сумма неблагоприятных отклонений максимально приближается к 32 дБ, но не превышает эту величину, то за величину индекса  $R_w$  принимается ордината оценочной кривой в третьоктавной полосе со среднегеометрической частотой 500 Гц.

Если сумма неблагоприятных отклонений превышает 32 дБ, оценочная кривая смещается вниз на целое число децибел так, чтобы сумма неблагоприятных отклонений не превышала указанную величину.

Если сумма неблагоприятных отклонений значительно меньше 32 дБ или неблагоприятные отклонения отсутствуют, оценочная кривая смещается вверх на целое число децибел так, чтобы сумма неблагоприятных отклонений от смещенной оценочной кривой максимально приближалось к 32 дБ, но не превышала эту величину. За величину индекса  $R_w$  принимается ордината смещенной (вверх или вниз) оценочной кривой в третьоктавной полосе со среднегеометрической частотой 500 Гц. Для сравнения полученного значения  $R_w$  для сапонит-базальтового теплоизоляционного материала пользовались допустимыми диапазонами (таблица 6.3.3.1).

**Таблица 6.3.3.1** – Показатели дополнительной изоляции воздушного шума

| Низкий показатель дополнительной изоляции воздушного шума | Удовлетворительный показатель дополнительной изоляции воздушного шума | Высокий показатель дополнительной изоляции воздушного шума. |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $R_w = 1-6$ дБ                                            | $R_w = 6-11$ дБ                                                       | $R_w = 11-21$ дБ                                            |

Результаты определения индекса изоляции воздушного шума для сапонит-базальтового теплоизоляционного материала представлены в таблице 6.3.3.2.

**Таблица 6.3.3.2** - Расчет индекса изоляции воздушного шума ( $R_w$ ) для сапонит-базальтового теплоизоляционного материала

| №<br>п/<br>п | Параметры                                                    | Среднегеометрическая частота третьоктавных полос, Гц |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |      |      |      |
|--------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
|              |                                                              | 100                                                  | 125 | 160 | 200 | 250 | 315 | 400 | 500 | 630 | 800 | 1000 | 1250 | 1600 | 2000 | 2500 | 3150 |
| 1            | Расчетная частотная характеристика, дБ                       | 0                                                    | 0   | 0   | 0   | 2   | 3   | 1   | 6   | 9   | 12  | 13   | 15   | 15   | 19   | 21   | 22   |
| 2            | Оценочная кривая, дБ                                         | 33                                                   | 36  | 39  | 42  | 45  | 48  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55   | 56   | 56   | 56   | 56   | 56   |
| 3            | Неблагоприятные отклонения, дБ                               | 33                                                   | 36  | 39  | 42  | 43  | 45  | 50  | 46  | 44  | 42  | 42   | 41   | 41   | 37   | 35   | 34   |
| 4            | Оценочная кривая, смещенная вниз на 41 дБ                    | -                                                    | -   | -   | 1   | 4   | 7   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |
| 5            | Неблагоприятные отклонения от смещенной оценочной кривой, дБ | 0                                                    | 0   | 0   | 1   | 2   | 4   | 9   | 11  | 3   | 1   | 1    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 6            | Индекс изоляции воздушного шума $R_w$                        |                                                      |     |     |     |     |     |     | 11  |     |     |      |      |      |      |      |      |

Графическое определение показателя дополнительной изоляции воздушного шума для сапонит-базальтовых материалов представлено на рисунке 6.3.3.2.

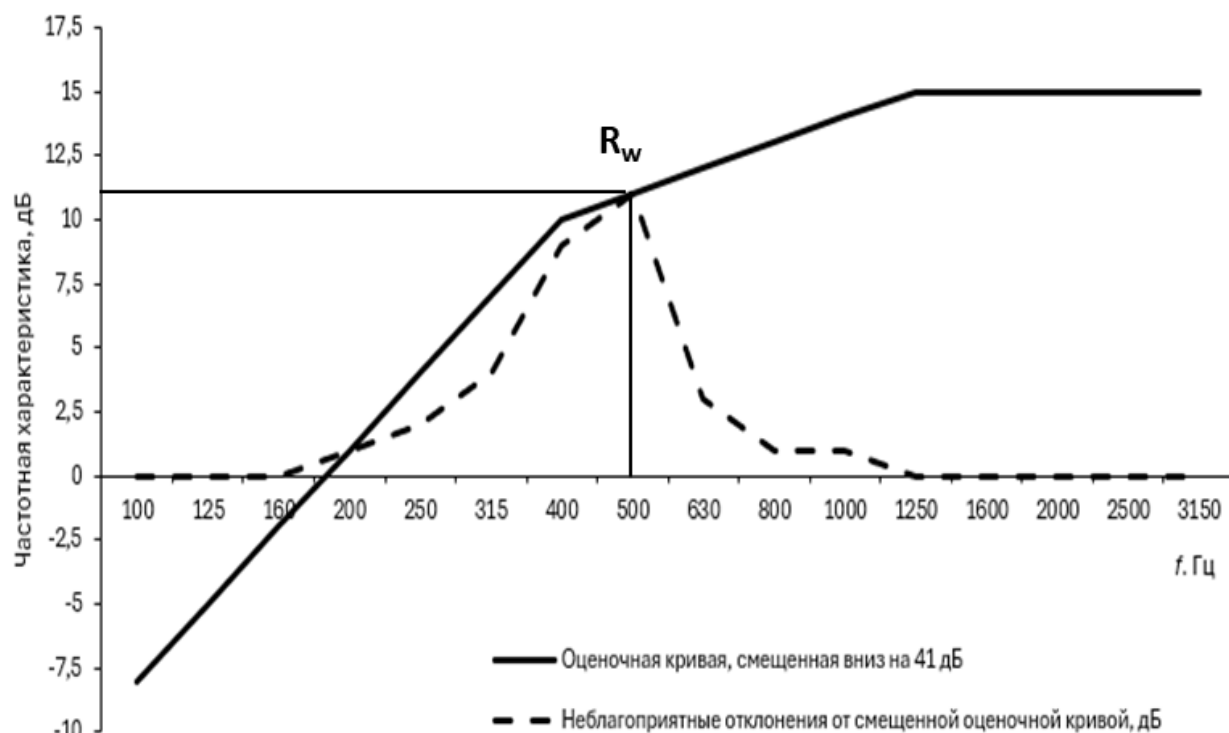


**Рисунок 6.3.3.2** - Графическое определение показателя дополнительной изоляции воздушного шума для сапонитбазальтовых материалов

В соответствии с таблицей 6.3.3.2 и рисунком 6.3.3.2, индекс изоляции воздушного шума  $R_w$  равен 11 дБ, что соответствует высокому уровню дополнительной изоляции воздушного шума для данного материала.

Таким образом, рассматриваемый в этом разделе теплоизоляционный материал обладает высоким показателем дополнительной изоляции воздушного шума, что связано с его открытой пористой структурой. Однако при применении сапонит-базальтового теплоизоляционного материала в качестве звукоизоляции необходимо его грамотное использование в составе конструкций и установок. Это могут быть как легкие ненагруженные конструкции перегородок, так и каркасно-монолитное и загородное строительство, основанное на точном подборе соотношения плотности и динамического модуля упругости того или иного материала [429].

### 6.3.4 Сапонит-базальтовый конструкционно-теплоизоляционный композит

В продолжении исследований, учитывая факт высокотемпературной модификации сапонитсодержащего материала и оптимальную температуру этого процесса ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), для возможного улучшения физико-механических характеристик композита были изготовлены опытные образцы из сапонит-базальтовых гидромасс, влажность которых варьировалась в диапазоне  $50\div 60\%$ . Перед получением смеси базальтовые волокна подвергались измельчению с целью получения однородной системы при смешении с МСП. Содержание базальта изменялось в диапазоне  $75\div 90\%$  (по массе), механоактивированного порошка ССМ ( $S_{y0}=1548\text{ м}^2/\text{кг}$ ) соответственно -  $10\div 25\%$ . Выбор соотношений компонентов основывался на следующих положениях. Была рассчитана аналоговая постоянная Гамакера для композита  $A_{m12}$  по уравнению (6.3.2.1), при этом значение для МСП  $A_{m11}=1,22\cdot 10^{-20}\text{ Дж}$  для  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  определено нами ранее (табл. 6.2.1). Далее, рассчитаны значения аналоговой постоянной Гамакера для композиции «базальт-МСП» с различным процентным содержанием компонентов.

На рисунке 6.3.4.1 представлена функциональная зависимость относительного изменения аналоговой постоянной Гамакера ( $A_{m12\_1}/A_{m12\_i}$ ) от массовой доли базальта в композиции. Так, до 25 % содержания механоактивированного сапонитсодержащего порошка в смеси относительная величина аналоговой постоянной Гамакера композиции практически постоянная величина, при увеличении содержания МСП значение этой характеристики уменьшается. Данные пороговые значения содержания компонентов в смеси (25% МСП и 75% базальта) были выбраны нами в качестве максимального содержания сапонитсодержащего порошка. Минимальное содержание МСП (10%) было ограничено самопроизвольным разрушением образцов после температурной обработки сырья, связанного с удалением воды.

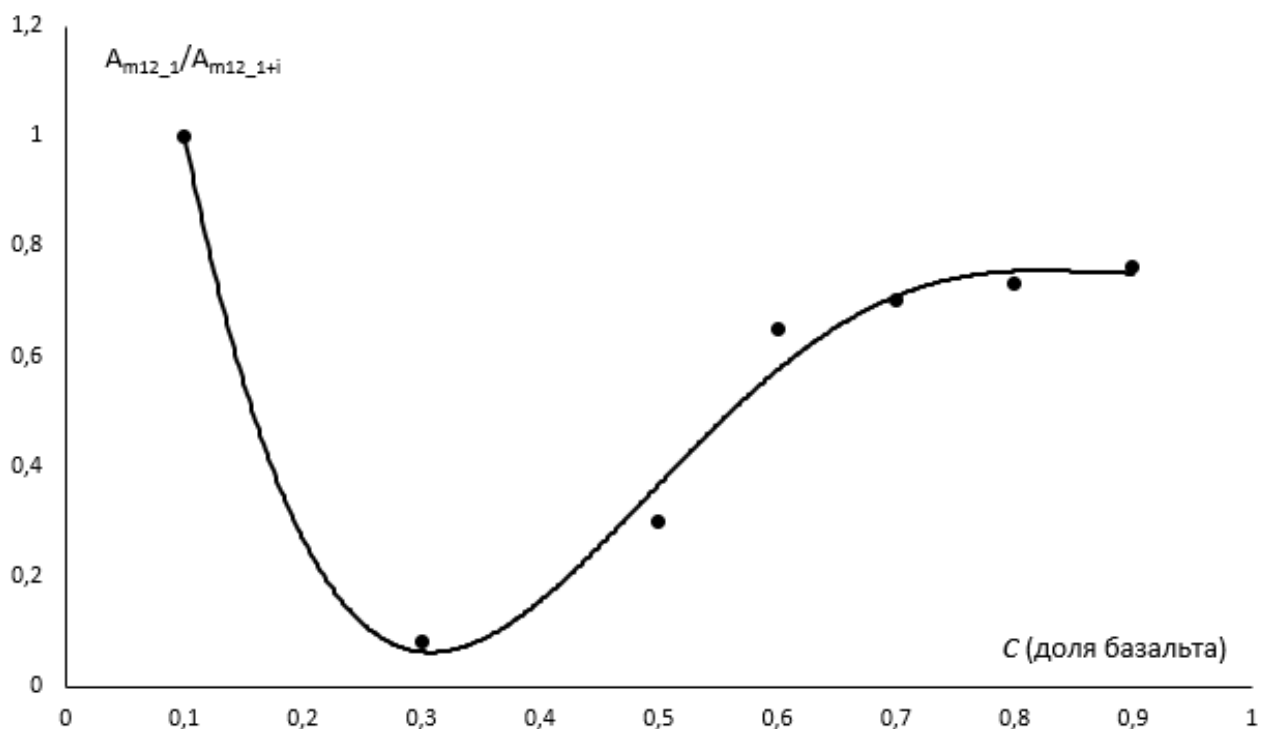


**Рисунок 6.3.4.1** – Функциональная зависимость  $\frac{A_{m12_1}}{A_{m12_1+i}} = f(C_{\text{базальта}})$  для композиции «МСП - базальт»

После приготовления сухой однородной смеси из опытных образцов (гидромасс) удалялась вода путем их выдержки при температуре 900 °С. Время термообработки изменялось в интервале 10÷40 мин (шагом в 10 мин). Далее для всех полученных вышеописанным способом опытных образцов определили физико-механические, тепло- и воднофизические и эксплуатационные характеристики: плотность ( $\rho$ ), коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ), пределы прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ), водопоглощение ( $W$ ), морозостойкость ( $F$  - количество циклов) и группа горючести (ГГ: негорючие, НГ или горючие Г<sub>1÷4</sub>) (табл. 6.3.4.1). На рисунке 6.3.4.2 (а) представлена фотография образца состава: 15% МСП – 85% базальт. На рисунке 6.3.4.2 (б) приведен график зависимости «Напряжение – Деформация» для данного образца при определении  $R_{сж}$ .

**Таблица 6.3.4.1** - Значения определяемых параметров для образцов, полученных из гидромасс, выдержанных при 900 °С

| МСП, % по массе                           | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\lambda$ , Вт/(м·К) | $R_{сж}$ , МПа | $W$ , % | $F$ , количество циклов | ГГ              |
|-------------------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------|---------|-------------------------|-----------------|
| Продолжительность термообработки - 10 мин |                            |                      |                |         |                         |                 |
| 15                                        | 775                        | 0,104                | 1,61           | 25      | 25                      | НГ (не горючий) |
| 20                                        | 787                        | 0,124                | 2,89           | 27      | 30                      |                 |
| 25                                        | 827                        | 0,137                | 3,83           | 28      | 35                      |                 |
| Продолжительность термообработки - 20 мин |                            |                      |                |         |                         |                 |
| 15                                        | 769                        | 0,105                | 1,60           | 26      | 25                      | НГ              |
| 20                                        | 785                        | 0,124                | 2,93           | 28      | 30                      |                 |
| 25                                        | 832                        | 0,137                | 3,85           | 27      | 35                      |                 |
| Продолжительность термообработки - 30 мин |                            |                      |                |         |                         |                 |
| 15                                        | 779                        | 0,104                | 1,65           | 26      | 25                      | НГ              |
| 20                                        | 787                        | 0,124                | 2,90           | 27      | 30                      |                 |
| 25                                        | 829                        | 0,137                | 3,80           | 28      | 35                      |                 |
| Продолжительность термообработки - 40 мин |                            |                      |                |         |                         |                 |
| 15                                        | 770                        | 0,104                | 1,63           | 26      | 25                      | НГ              |
| 20                                        | 791                        | 0,124                | 2,91           | 26      | 30                      |                 |
| 25                                        | 828                        | 0,137                | 3,83           | 27      | 35                      |                 |

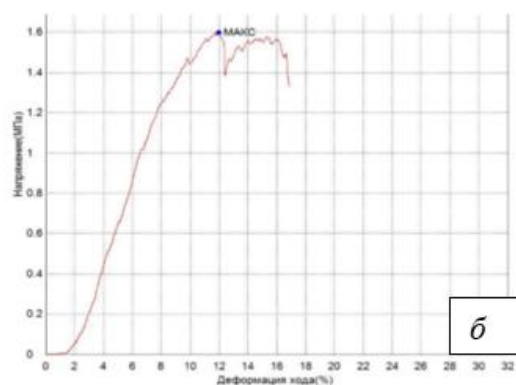


**Рисунок 6.3.4.2** – Опытный образец (85% базальт; 15 % МСП)

Результаты проведенных испытаний показали, что время выдержки образцов 10 мин можно считать оптимальным (с точки зрения энергоэффективности), так как при этом параметре происходит стабилизация определяемых параметров (табл. 6.3.4.1).

Проведенные эксперименты позволили установить, что теплофизические свойства сапонит-базальтового композита (теплоизолирующая способность) определяется содержанием компонентов в приготовленной для термообработки смеси. Сама термообработка (выдержка



при 900 °С) гидромассы до получения конечного продукта на теплопроводность анализируемого материала оказывает незначительное влияние.

Следует отметить, что термомодифицированные образцы становятся устойчивыми по отношению к воде и действию отрицательных температур. Так, на рисунке 6.3.4.3 представлен график зависимости коэффициента теплопроводности от влажности для опытных образцов сапонит-базальтового композита с содержанием ССМ 20%.

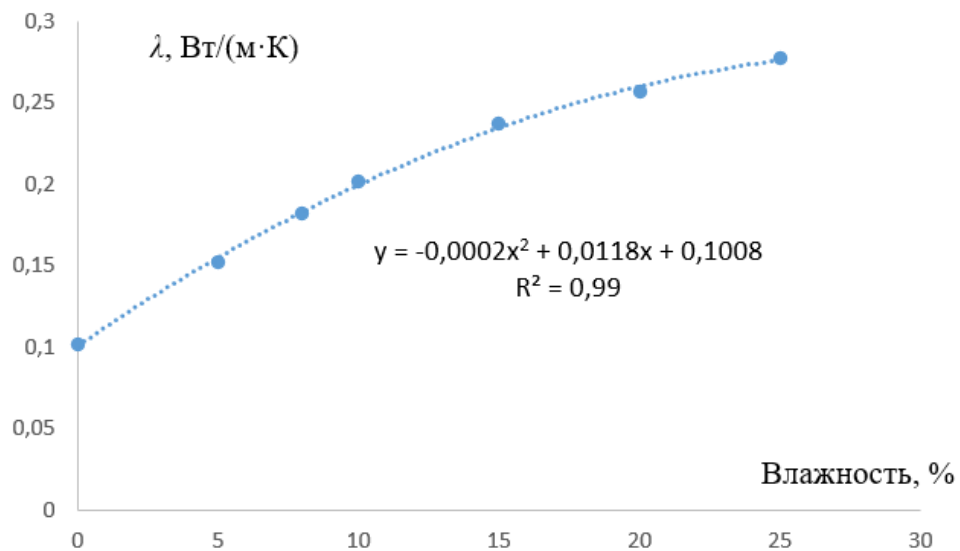


**Рисунок 6.3.4.3** - Функциональная зависимость коэффициента теплопроводности образца от его влажности (состав – 20% ССМ)

Данная зависимость (рис. 6.3.4.3) аппроксимируется полиномом второй степени, причем, при насыщении влагой до 15% происходит рост теплопроводности. Однако в отличие от широко используемых традиционных теплоизоляционных материалов (минеральная вата, газобетон и другие), полученный сапонит-базальтовый композит имеет предел этой зависимости. Так, если продифференцировать уравнение полинома по влажности, то получим следующее выражение:

$$\frac{dy}{dx} = -4 \cdot 10^{-4}x + 0,0118, \quad (6.3.4.1)$$

где  $y$  – коэффициент теплопроводности,  $x$  – влажность образца.

Тогда скорость изменения теплопроводности будет равна нулю при 29,5% влажности. Как показали эксперименты, аналогичные зависимости наблюдаются для всего диапазона составов термомодифицированного композита.

Методом растровой электронной микроскопии нами проведено сравнение микроструктуры минераловатных теплоизоляционных (рис. 6.3.2.2) и конструкционно-теплоизоляционных образцов, представленных на рисунке 6.3.4.4.

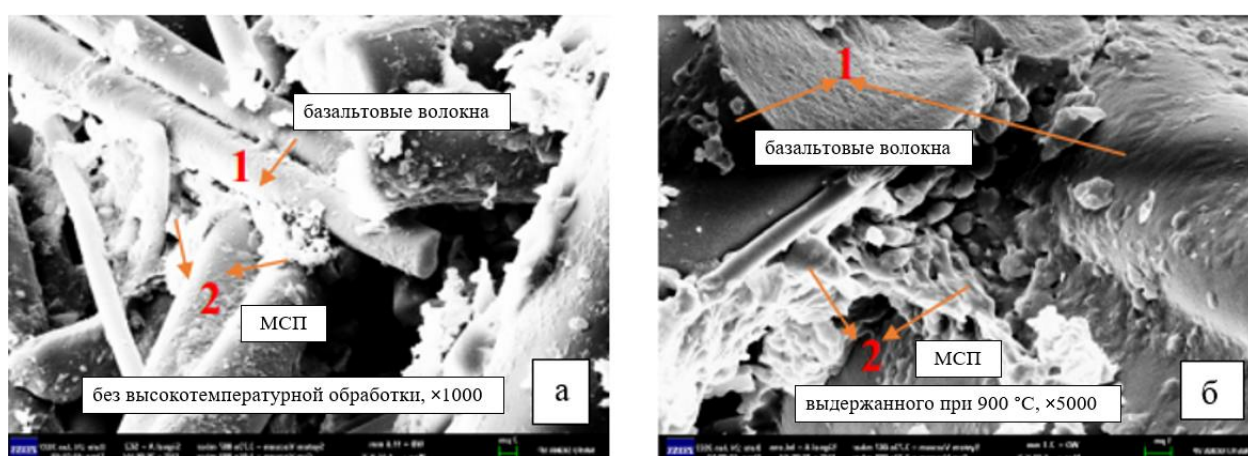


**Рисунок 6.3.4.4** – Электронные фотографии микроструктуры образцов сапонит-базальтовых теплоизоляционных материалов

При проведении сравнительного анализа полученных электронных фотографий образцов, обработанных при 100 °С (а) и 900 °С (б), можно сделать вывод о том, что высокотемпературная обработка позволяет модифицировать рыхлую структуру композитов с отдельными мостиковыми связями МСП между волокон в более монолитную со спеканием продуктов механоактивации МСП.

Таким образом, подобранные технологические параметры получения сапонит-базальтовых теплоизоляционных материалов, а именно: сушка сапонит-базальтовой гидромассы (100°С - 200°С) и термическая обработка в течение 10 мин (850°С - 900°С) позволяет получить конструкционно-теплоизоляционный материал плотностью 679–835 кг/м<sup>3</sup>; прочностью на

сжатие 1,6–3,8 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,104–0,137 Вт/(м·К), водопоглощением 25–27%, морозостойкостью 25–35 циклов.

#### **6.4 Выводы по главе**

1. Установлено, что реакция гидратации сапонитсодержащего порошка протекает с экзотермическим тепловым эффектом, причем величина этого эффекта определяется удельной поверхностью минеральной дисперсной системы. Максимальный тепловой эффект, сравнимый с тепловым эффектом реакции гидратации клинкерных минералов, отмечен для порошка ССМ (МСП) с удельной поверхностью, определенной методом газопроницаемости, не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг.

2. Выявлена прямая пропорциональная зависимость между параметром активности поверхности и тепловым эффектом механоактивированного сапонитсодержащего порошка, который проявляется при взаимодействии с водой. Данный факт подтверждает правомочность использования параметра активности поверхности минеральных порошков в качестве оценочного информационного параметра процесса подготовки сырьевого материала методом механического помола к последующей технологической трансформации.

3. Установлено, что механоактивированный сапонитсодержащий порошок (МСП) является эффективным вяжущим агентом в процессе получения из гидромасс сапонит-базальтовых материалов. Кроме того, выдерживание гидромасс состава «МСП - базальтовое волокно» при температурных режимах, не превышающих 200 °С, обеспечивает получение теплоизоляционного материала в виде минераловатных плит. Характеристики этих плит соответствуют требованиям ГОСТа для теплоизоляционных изделий из минеральной ваты, изготовленных с применением синтетического связующего марки ПМ40 (плита мягкая).

4. В результате детального изучения состава и физических свойств базальтов месторождения «Мяндуха» Архангельской области было

установлено, что данные материалы, характеризующиеся определёнными значениями минерального состава, модуля кислотности, вязкости расплава и температуры плавления, могут быть эффективно использованы для технологического синтеза тонких непрерывных волокон с диаметром в диапазоне от 4 до 12 мкм.

5. Установлено, что при температурной обработке выше 850 °С завершаются все структурные и химические преобразования в затворенном водой механоактивированном сапонитсодержащем порошке. Исследования показали, что наблюдаемое уплотнение структуры обусловлено переходом минералов группы серпентина в минералы группы оливина (форстерит), что приводит к существенным изменениям в физико-химических свойствах материала. Дополнительно было подтверждено, что использование аналоговой величины постоянной Гамакера является целесообразным для количественной оценки степени структурных перестроек сапонитсодержащего вещества при термообработке, причем показано, что значение аналоговой постоянной Гамакера стабилизируется при температуре обработки выше 850 °С.

6. В результате проведенных исследований были разработаны составы, а также уточнены технологические параметры получения сапонит-базальтовых теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов. В первом случае установлены следующие показатели: плотность в пределах 40–43 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности 0,039–0,040 Вт/(м·К), сжимаемость 22–25% и влажность не более 1%. Во втором случае, конструкционно-теплоизоляционный сапонит-базальтовый композит демонстрирует плотность 679–835 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 1,6–3,8 МПа, коэффициент теплопроводности 0,104–0,137 Вт/(м·К), водопоглощение 25–27 % и устойчивость к 25–35 циклам замораживания-оттаивания.

## **7 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА В ИНДУСТРИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Несмотря на ряд уже изученных (рассмотренных в предыдущих главах диссертации) направлений использования сапонитсодержащих отходов для получения строительных материалов разного функционального назначения [234, 235, 430], ориентируясь на многотоннажность этого сырья, поиск новых направлений его переработки (создавая при этом комплексную технологию переработки сапонитового шлама) в настоящее время является актуальным направлением исследований. Прежде всего эффективность использования ССМ определяется его достаточно уникальным химическим составом и особенностями строения кристаллической решетки.

### **7.1 Магнезиальное вяжущее на основе механоактивированного сапонитсодержащего порошка**

Новым весьма перспективным направлением применения модифицированного порошка ССМ (МСП) является получение магнезиального цемента [252]. Магнезиальные вяжущие вещества имеют значительный потенциал применения, так как изделия на их основе обладают способностью быстро набирать высокую прочность без тепловой обработки, высокой технологичностью, стойкостью к действию нефтепродуктов, мицелиальных грибов и бактерий [254].

Так, всего за сутки смеси на магнезиальном вяжущем набирают 50% прочности от проектной, а за семь суток прочность составляет около 90%. Ограничительным фактором масштабного внедрения магнезиальных вяжущих является небольшое количество месторождений магнезита, высокая стоимость перевозки и быстрая схватываемость раствора, что не позволяет перевозить его на дальние расстояния. Поэтому возможность получения

магнезиальных цементов или их аналогов на основе локально расположенных отходов промышленности является перспективным направлением.

В третьей главе данной работы (п. 3.3.2, п. 3.3.3) показано, что процесс механической и последующей высокотемпературной (800–900°C) модификации сапонита связан с реализацией цепочки превращений конечным продуктом которой является магнезит, а на промежуточной стадии процесса (при реализации только механического помола сапонита) образуется серпентин, количество которого определяет выход сырьевого минерала форстерит, который в дальнейшем модифицируется в магнезит, что является сырьем для получения магнезального цемента. Необходимость высокотемпературной обработки магнезиальных глин, к которым (по нашему мнению) можно отнести и ССМ для синтеза форстерита и магнезита, подтверждается исследованиями ряда ученых [276, 431, 432]. Данный факт для сапонитсодержащего материала, выделенного из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд также убедительно доказан нашими исследованиями, представленными в третьей главе работы.

### **7.1.1 Магнезиальные композиты**

Отрасль магнезиальных вяжущих и материалов в настоящее время занимает стабильный, но небольшой сегмент в отечественном строительном комплексе, хотя имеет значительные перспективы развития. Так, используя в качестве затворителя растворы хлоридов и различные заполнители, получают материалы от теплоизоляционных до конструкционных и отделочных.

Ограничениями применения хлормagneзиальных материалов обычно являются влажные условия эксплуатации и морозная агрессия, однако, благодаря работам в этой области, водостойкость и морозостойкость магнезиальных композиций может быть значительно повышена с помощью модифицирующих добавок, а также путем защиты готовых материалов и изделий полимерными составами [433 - 470].

Установлен [471] ряд эффективности добавок-солей для улучшения свойств получаемых магнезиальных композиций, в котором эффективность убывает с увеличением электроотрицательности ее катиона.

Напомним, электроотрицательность — это способность атома притягивать к себе валентные электроны от других атомов. Этот лиотропный ряд катионов с относительной электроотрицательностью по шкале Полинга выглядит так (за единицу принята электроотрицательность катиона  $\text{Li}^+$  и для сложных по составу ионов она не определена):  $\text{K}^+ (0,8) \rightarrow \text{Na}^+ (0,9) \rightarrow \text{Li}^+ (1,0) \rightarrow \text{Mg}^{2+} (1,2) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (1,6) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (1,8) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (1,9)$ .

Для анионов подобный ряд имеет следующую последовательность увеличения эффективности:  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- (3,0) \rightarrow \text{F}^- (4,0) \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-$ . Это возможно объясняет (высокие значения электроотрицательности) использование растворов хлорида магния в качестве затворителей, способных структурировать получаемый в итоге композит.

Хлормagneзиальные композиции на основе магнезиальных вяжущих не только экологически безопасны, но и обладают уникальными антисептическими и радиационнозащитными свойствами.

Энергоэффективная технология качественных магнезиальных вяжущих заключается в предварительной подготовке сырья (помоле, смешивании с растровом добавок-интенсификаторов и грануляции), низкотемпературном обжиге гранул и помоле обожженного продукта и позволяет снизить расход теплоносителя на обжиг более чем на 25 % [254, 471]. Кроме того, в [472, 473] изучена возможность влияния на температурную избирательность обжига полиминерального сырья (магнезит, доломит и пр.), показана эффективность действия для решения проблемы селективности обжига именно магнезита (без образования в конечном продукте оксида кальция) большого спектра минеральных добавок.

Основным природным сырьем для производства магнезиального цемента является карбонатная порода, состоящая, главным образом, из магнезита (карбоната магния,  $\text{MgCO}_3$ ) [7, 272]. Сапонитсодержащий материал,

выделенный из суспензии оборотной воды, можно рассматривать в качестве одного из нетрадиционных сырьевых источников для получения магнезиальных вяжущих композиций.

### **7.1.2 «Нетрадиционное» сырье для получения магнезиальных вяжущих**

В настоящее время существует большое количество работ, связанных с изучением и практическим применением так называемого «нетрадиционного» сырья для получения магнезиальных вяжущих. В качестве «нетрадиционного» рассматривается применение техногенных отходов различных производств, таких как золошлаковые отходы ТЭС, шлаки цветной металлургии, отходы целлюлозно-бумажной промышленности, промышленности по производству огнеупоров и др.

Так, в работах [402, 474] установлено, что: высокомагнезиальные пыли, представленные крупнокристаллическим периклазом после механической активации являются самостоятельным магнезиальным вяжущим марки М400-500 или активным компонентом смешанного магнезиального вяжущего; высокомагнезиальные бруситовые отходы и шламы от переработки магнийхлоридных рассолов (после удаления хлоридов натрия и кальция) также являются самостоятельным магнезиальным вяжущим марки М500-600 (или его активным компонентом) после термической обработки при 450-500 °С и помола до удельной поверхности в соответствии с ГОСТ 1216-87; магнезиальносиликатные отходы с содержанием 15-45 % MgO, образующиеся при добыче, обогащении и переработке ультраосновных пород – диопсидов, серпентинитов, дунитов, после помола до удельной поверхности 260-300 м<sup>2</sup>/кг и введения активаторов твердения в виде концентрированных растворов MgCl<sub>2</sub> проявляют гидратационную активность. Прочность затвердевшего материала достигает соответственно 2,5–3,7; 3,0–3,5; 4,5–8,0 МПа.

Другим видом сырья, согласно работе [457] для получения магнезиального вяжущего, могут быть шлаки медно-никелевого и никелевого производства, из которых получены порошки аморфного диоксида кремния. В



данной работе оценена возможность использования порошков кремнезема в составе оксихлоридного магнезиального вяжущего и показано, что введение в состав вяжущего аморфного кремнезема способствует повышению водостойкости затвердевшего камня.

Кроме того, в работе [466] теоретически обоснована и экспериментально установлена возможность получения магнезиального вяжущего из шлама бисульфитного  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$  раствора - отхода целлюлозно-бумажной промышленности. Доказана возможность получения в промышленных условиях магнезиального вяжущего и изготовления строительных изделий на его основе. Шлам (в пересчете на оксиды) содержит: оксид магния в количестве 25%, оксид серы - 14,5%, оксид кремния - 4%. Основная фракция шлама (60%) имеет размер частиц - 10 мкм.

Авторами [254] теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения вяжущего с низким содержанием активного оксида магния из полиминеральных магнийсодержащих горных пород, составляющих отвалы огнеупорных производств, подразделяемого на две категории (с прочностью при сжатии не менее 85 и 60 МПа). На основе полученных вяжущих разработаны конструкционные и конструкционно-теплоизоляционные материалы: разработан магнезиальный пенобетон класса по прочности при сжатии В3,5 и маркой по плотности D900; составы тяжелой магнезиальной бетонной смеси с марками по подвижности от П1 до П3 и классами по прочности при сжатии от В35 до В50.

Таким образом, рассмотренные нами данные о получении магнезиальных вяжущих как из традиционного, так и «нетрадиционного» сырья подтверждают пригодность использования сырья с более низким содержанием оксида магния для получения магнезиального цемента. Этот факт также показан в работе В. Н. Зырьяновой [402, 474], которая предложила классификацию сырья (отходов) в зависимости от содержания  $\text{MgO}$ : высокомагнезиальное (не менее 65%); магнезиальное (от 45 до 65%); среднемагнезиальное (от 15 до 45%) и низкомагнезиальное (менее 15%).

Все вышесказанное позволяет нам рассматривать сапонитсодержащие отходы как потенциальный техногенный сырьевой ресурс (сапонитсодержащие отходы характеризуются не высоким по требованиям ГОСТ 1216 содержанием  $MgO$ , которое колеблется на уровне 15–20%). Таким образом, сапонитсодержащий материал можно отнести к среднемагнезиальному сырью.

### 7.1.3 Физико-химические основы создания магнезиального вяжущего на основе механоактивированного сапонитсодержащего порошка

Более детально процесс перестройки кристаллической решетки сапонита, сопровождающийся процессом механического диспергирования выделенной твердой фазы суспензии оборотной воды, представлен нами в третьей главе диссертационной работы и опубликован в [177, 178, 256]. Элементный состав сапонитсодержащей твердой фазы, полученной до ( $ССМ_2$ ) и после ( $ССМ_1$ ) предварительного отстаивания, определяли методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии на анализаторе ПРФА «МетЭксперт», представлен в таблице 7.1.3.1.

**Таблица 7.1.3.1** – Элементный состав образцов ССМ

| Образец | Содержание элемента, % |     |      |     |     |     |     |      |     |     |
|---------|------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
|         | Mg                     | Al  | Si   | K   | Ca  | Ti  | Cr  | Fe   | Ni  | Sr  |
| ССМ1    | 22,8                   | 4,8 | 47,7 | 1,8 | 6,4 | 1,2 | 0,3 | 14,6 | 0,3 | 0,2 |
| ССМ2    | 15,3                   | 6,7 | 46,7 | 3,5 | 7,6 | 1,6 | -   | 18,3 | 0,3 | -   |

Проведенная пробоподготовка позволила увеличить количество магнийсодержащих соединений, необходимых для получения магнезиального цемента, практически в 1,5 раза. Как отмечалось ранее (глава 3), строение кристаллической решетки сапонита позволяет проводить его модификацию методом механического разрушения (например, в нашем случае, помол в шаровых планетарных мельницах), при этом в присутствии связанной воды реализуется схема химических превращений сапонит-форстерит (брутто-схема реакций I - III, п. 3.3.2). Далее, в процессе окисления и гидролиза

магнезиальные силикаты под влиянием углекислоты воздуха разрушаются и синтезируются карбонаты магния.

Продолжительность помола ССМ, равная 60 мин, является критической при реализации модификационных превращений сапонита. Нами отмечен факт резкого изменения структуры поверхности (ее шероховатости) при достижении при механоактивации данного временного фактора. Так, дополнительную информацию об изменении свойств поверхности дисперсных систем дает измерение угла смачивания водой  $\theta_w$  и сопоставление изменений, происходящих с величиной  $\cos\theta_w$  для порошковых систем одинаковой природы, но полученных при различных режимных параметрах помола. В этой связи использование системы уравнений, основанных на зависимости Венцеля – Дерягина (7.1.3.1) [104] позволяет рассчитать изменение коэффициента шероховатости  $k$  поверхности, характеристику ее изотропной или анизотропной текстуры:

$$\cos\theta_w = k \cdot \cos\theta_0 \quad (7.1.3.1)$$

где  $\theta_0$  — угол смачивания гладкой поверхности.

Решая систему уравнений для исходного (не подвергшегося механическому размолу) состояния системы (когда  $\cos\theta_{(n)w}$ ) и состояния после определенного временного периода помола (в этом случае -  $\cos\theta_{(n+i)w}$ , где  $i$  - временной период размолу), получим:

$$\frac{\cos\theta_{(n)w}}{\cos\theta_{(n+i)w}} = \frac{k_n}{k_{n+1}} \quad (7.1.3.2)$$

Выражение (7.1.3.2) можно использовать для оценки изменения текстуры поверхности порошковых систем при различной продолжительности помола исходного ССМ. Нами проведены данные измерения для порошковых компактов ССМ разной продолжительности помола. Экспериментальные результаты представлены в таблице 7.1.3.2

**Таблица 7.1.3.2** - Изменение шероховатости поверхности компактов ССМ по зависимости Венцеля-Дерягина

| Продолжительность помола, мин | 0     | 10    | 20    | 30    | 40    | 60    | 80    | 120   |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\theta$ , град               | 25,13 | 20,03 | 19,83 | 18,70 | 18,97 | 13,60 | 13,77 | 16,53 |
| $\cos\theta$                  | 0,905 | 0,940 | 0,941 | 0,947 | 0,946 | 0,972 | 0,971 | 0,959 |
| $k_n/k_{n+1}$                 | 1,00  | 0,96  | 0,96  | 0,96  | 0,96  | 0,93  | 0,93  | 0,94  |

Обжиг карбоната магния (магнезита), образовавшегося на стадии IV (п. 3.3.3), необходимо проводить при температуре 700–750 °С. Реакция разложения магнезита начинается уже при 600 °С. Оптимальной температурой обжига нужно считать 700–750 °С. При ее повышении вяжущие свойства оксида магния резко ухудшаются, а при 1400 °С получается периклаз, используемый в огнеупорной промышленности.



Далее, при затворении оксида магния (каустического магнезита) водой происходит реакция образования гидроксида:



Она протекает медленно, образующийся гидрат магния (минерал брусит) выделяется в виде гелевидных масс, которые со временем кристаллизуются. В итоге полученный материал характеризуется незначительной прочностью.

Для увеличения прочностных характеристик магнезиальные вяжущие затворяют водными растворами хлорида магния ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Исследования [476] показали, что при взаимодействии каустического магнезита с бишофитом (шестиводным хлоридом магния) образуются двойные соли  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ :



или



Таким образом, концептуально технология получения магнезиального цемента из сапонитсодержащего отхода должна включать следующие стадии:

1. Выделение сапонитсодержащего материала из суспензии оборотной воды. В этом плане наши исследования показали, что оптимальный вариант реализации данного способа должен быть основан на принципах электролитной коагуляции с использованием в качестве электролита-коагулянта водного раствора хлорида магния. При этом присутствие в реакционной среде электролита с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л позволяет провести практически полное осаждение твердой фазы за 60–70 мин. В случае предподготовки суспензии (самопроизвольное отстаивание) полученный осадок характеризуется количественным содержанием сапонита не менее 80 %.

2. Сушка (доведение до постоянной массы) сапонитсодержащего осадка при температуре  $40 \div 50$  °С. Как показали результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) данный прием позволяет сохранить необходимое количество связанной воды в сапоните для осуществления последующей его модификации.

3. Механоактивация сапонитсодержащего материала до удельной поверхности не ниже  $1500 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Наши исследования показали, что этот прием разрушения кристаллической решетки сапонита позволяет получить максимальный выход серпентина.

4. Гидролиз полученных магнезиальных силикатов в воздушной среде с последующим обжигом продуктов гидролиза при температуре  $700 \div 750$  °С для образования каустического магнезита с последующей его активацией путем механического диспергирования.

5. В качестве воды затворения при изготовлении изделий с использованием магнезиального цемента, полученного из сапанитсодержащего отхода, можно использовать водный раствор хлорида магния, концентрация которого подбирается исходя из предварительно определенных параметров активности цемента по ГОСТу «Порошки: магнезитовые каустические. Технические условия».

#### 7.1.4 Использование сапонитсодержащего отхода горно-обогатительного комбината в качестве сырья для получения магниезальных вяжущих

Для проведения исследований была отобрана проба сапонитсодержащий суспензии (концентрация взвешенных веществ до 250 г/л, объемом 50 литров) из прудкового отстойника горно-обогатительного комбината АО «Севералмаз» с глубины не более 1 м. Выделение твердой фазы сапонитсодержащего материала (ССМ) из суспензии оборотной воды осуществлялось методом электролитной коагуляции с использованием в качестве электролита-коагулянта водного раствора хлорида магния (концентрация в реакционной среде 0,001 моль/л).

Для последующих исследований использовался сапонитсодержащий материал, выделенный из исходной суспензии следующим образом: сапонитсодержащая суспензия предварительно отстаивалась в течение 30 минут для удаления песчаной грубодисперсной фракции, затем вводили электролит-коагулянт; далее, с целью выделения твердой фазы ССМ пробы после добавления электролита-коагулянта выдерживались для разделения реакционной системы на твердую (осадок) и жидкую (вода) фазы не менее 70 минут, затем жидкая фаза удалялась методом декантирования.

Полученные осадки доводились до постоянной массы при температуре 40 °С в сушильном шкафу фирмы Binder. Затем из высушенного материала были получены порошки путем его измельчения на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 с использованием размольных тел из карбидвольфрама (20 штук, диаметр 20 мм, скорость вращения ротора 420 об/мин) в течение 60 минут. Удельная поверхность ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/кг) порошков определялась методом газопроницаемости Козени и Кармана на установке ПСХ-10а. Последующая температурная модификация МСП проводилась в муфельной печи Wisd FHP-12 в течение 60 минут при температуре 700 - 750 °С. Кроме того, после термообработки порошок был дополнительно

подвергнут измельчению на планетарной шаровой мельнице в течение 30 минут.

Далее, модифицированный вышеприведенным способом МСП использовался для приготовления образцов-кубиков (ребро 20 мм). Лабораторные партии образцов отличались тем, что в качестве затворителя в первом варианте использовалась вода, а во втором – водные растворы хлорида магния с разной концентрацией соли.

Прочностные характеристики ( $R_{сж}$ , МПа) полученных композитов определяли на испытательной машине Shimadzu AGS-5kNX. Кроме того, был рассчитан коэффициент конструктивного качества ( $KKK$ ) анализируемых образцов как отношение величины  $R_{сж}$  к их относительной плотности, определяемой по ГОСТ 12730.1-2020.

Необходимо учесть образование серпентина, согласно представленной нами ранее схемы реакций в п. 3.3.2. Финишный помол порошка после температурной модификации связан с разрушением структуры форстерита и получением магнезита.

Определение наиболее эффективного затворителя для полученных порошков осуществляли с использованием образцов-кубов (рисунок 7.1.4.1), при этом в качестве затворителя, добавляемого к МСП, применялась вода (П-0) и раствор  $MgCl_2$  с концентрацией 14% (П-14). Определенные физико-механические характеристики (табл. 7.1.4.1) на сжатие испытуемых материалов показали, что прочность образцов-кубов, затворенных раствором хлорида магния (для приготовления использовали  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), возрастает в 2 раза при одинаковом водо-твердом (В/Т) отношении составов П-0 и П-14. При этом, в течение первых 7 суток вяжущее, как для первого, так и для второго составов, набирает около 90% от максимальной прочности. Характер зависимости динамики набора прочности образцов П-0 и П-14 практически одинаков (рис. 7.1.4.2).

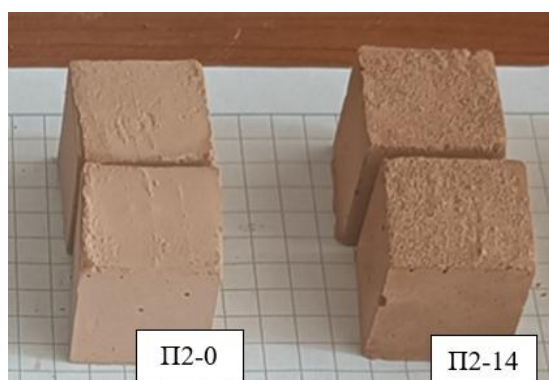


**Рисунок 7.1.4.1-** Испытуемые образцы, изготовленные из порошка П2

**Таблица 7.1.4.1** - Предварительные эксперименты с образцами, изготовленными из порошка П2

| Состав | В/Т  | $C_{MgCl_2}$ , % | Материал | $R_{сж7}$ , МПа | $R_{сж14}$ , МПа | $R_{сж28}$ , МПа |
|--------|------|------------------|----------|-----------------|------------------|------------------|
| П-0    | 0,55 | 0                | ССМ      | 0,9             | 0,99             | 1,06             |
| П-14   | 0,56 | 14               | ССМ      | 1,85            | 1,95             | 2,03             |

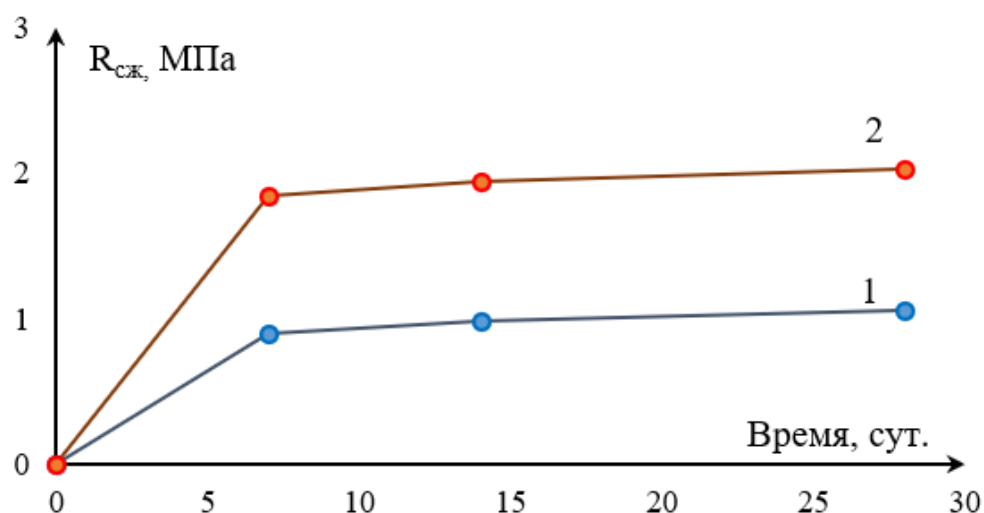


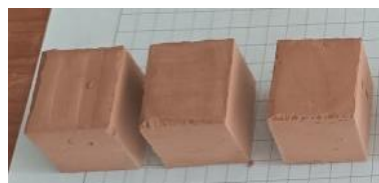
**Рисунок 7.1.4.2** - Динамика набора прочности образцов П, затворенных: 1 – водой; 2 – раствором хлорида магния (14 %)

С целью определения рациональной концентрации раствора-затворителя (хлорида магния) и водотвердого (В/Т) отношения были изготовлены образцы-кубы из порошка (П) МСП после 60 мин помола (рис. 7.1.4.3). Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице 7.1.4.2. В данной таблице также приведены значения коэффициента конструктивного качества ( $KKK$ ) композиционного материала.





затворены водой

затворены  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (8%)затворены  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (14%)затворены  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20%)**Рисунок 7.1.4.3** - Образцы из термомодифицированного МСП**Таблица 7.1.4.2** - Прочностные характеристики образцов из порошка ССМ (МСП) (полученные после финишной механоактивации)

| Состав*              | В/Т | $C_{\text{MgCl}_2}$ , % | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Прочность при сжатии $R_{\text{сж}}$ , МПа, в возрасте, сут |      |             | ККК в возрасте, сут |      |      |
|----------------------|-----|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|------|-------------|---------------------|------|------|
|                      |     |                         |                            | 7                                                           | 14   | 28          | 7                   | 14   | 28   |
| П <sub>0,3</sub> -0  | 0,3 | 0                       | 1280                       | -                                                           | 0,43 | -           | -                   | 0,34 | -    |
| П <sub>0,3</sub> -8  | 0,3 | 8                       | 1280                       | 0,78                                                        | 0,81 | 0,50        | 0,62                | 0,63 | 0,40 |
| П <sub>0,3</sub> -14 | 0,3 | 14                      | 1330                       | 0,98                                                        | 0,89 | 0,64        | 0,73                | 0,67 | 0,48 |
| П <sub>0,3</sub> -20 | 0,3 | 20                      | 1380                       | 0,69                                                        | 0,76 | 0,76        | 0,51                | 0,55 | 0,55 |
| П <sub>0,4</sub> -0  | 0,4 | 0                       | 1840                       | -                                                           | 1,97 | -           | -                   | 1,07 | -    |
| П <sub>0,4</sub> -8  | 0,4 | 8                       | 1600                       | 5,05                                                        | 5,27 | <b>5,78</b> | 3,22                | 3,28 | 3,62 |
| П <sub>0,4</sub> -14 | 0,4 | 14                      | 1600                       | 3,12                                                        | 2,68 | 3,31        | 2,00                | 1,74 | 2,07 |
| П <sub>0,4</sub> -20 | 0,4 | 20                      | 1600                       | 1,79                                                        | 1,87 | 2,36        | 1,13                | 1,18 | 1,47 |

\* - индекс 0,3 или 0,4 соответствует В/Т отношению

Результаты, представленные в таблице 7.1.4.2 показывают, что наибольшая прочность материала на основе вяжущего, полученного из порошка П достигается при В/Т = 0,4 и  $C_{\text{MgCl}_2} = 8\%$ . Приведенные результаты (табл. 7.1.4.2), на наш взгляд, не противоречат данным, полученным другими исследователями. Так, например, в [476] установлено, что при получении изделий на основе магнезиального вяжущего необходимо соблюдение определенного соотношения в его составе между магнезитом и затворителем. Для традиционного магнезиального цемента это соотношение установлено (62–67% MgO и 33–38%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). При отклонении от этого соотношения

прочность изделия при его выдержке во времени падает. Учитывая факт использования в экспериментах при получении вяжущего модифицированного сапонитсодержащего материала, оптимальное соотношение магнезит-затворитель может отличаться от вышеприведенного и, по всей видимости, достигается при использовании 8% раствора шестиводного хлорида магния и В/Т отношения, равного 0,4.

Следовательно, состав П<sub>0,4-8</sub>, подготовленный исходя из предложенной концепции, при затворении  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с содержанием 8% (при В/Т=0,4) проявляет хорошие вяжущие свойства ( $R_{сж28}=5,78$  МПа при плотности 1600 кг/м<sup>3</sup>). Данные показатели практически согласуются с требованиями ГОСТ 25820, по которому полученные образцы на сапонитовом вяжущем можно отнести к конструкционно-теплоизоляционным бетонам (средняя плотность от 1000 до 1600 кг/м<sup>3</sup>, классы по прочности В3,5 ÷ В10 или 4,5–12,8 МПа). Полученный сапонитовый порошок (П) можно отнести к среднемагнезиальному сырью, которое при механическом помоле и последующем обжиге проявляет гидратационную активность и способно образовывать прочный магнезиальный камень.

Таким образом, в седьмой главе данного диссертационного исследования представлено новое перспективное направление использования многотонажного сапонитсодержащего отхода горноперерабатывающих предприятий, связанное с получением магнезиальных вяжущих для индустрии строительных материалов.

Данные отходы можно рассматривать в качестве среднемагнезиальной техногенной сырьевой базы для производства цемента, установлены основные рецептурные факторы получения этого вида продукции: затворитель – водный раствор хлорида магния с концентрацией 8% и водотвердое отношение – 0,4. Концептуально технология производства должна базироваться на следующих стадиях технологического процесса: выделение сапонитсодержащего материала из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд методом электролитной коагуляции (в качестве электролита

предпочтительно использовать водный раствор хлорида магния с концентрацией 0,001 моль/л); сушка полученной твердой фазы при температуре не выше 40 °С с последующим механическим помолом на шаровой мельнице до значений удельной поверхности не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг. Термическая модификация полученного минерального порошка в продолжение 60 минут при температуре 700–750 °С и финишный 30 минутный помол термомодифицированного материала.

Реализация данных технологических приемов позволяет получить образцы, которые характеризуются пределом прочности при сжатии 5,78 МПа и коэффициентом конструктивного качества, равным 3,62.

## **7.2. Оценка возможности использования сапонитсодержащего отхода для изготовления керамических материалов строительного назначения**

Для керамики строительного назначения традиционным сырьем служит глинистая порода, содержащая породообразующий минерал - каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [477, 448]. Из других минералов чаще встречается глинистый минерал – монтмориллонит, возможно присутствие примесей кварца, полевых шпатов, слюды, кальцита, магнезита и др. Рассматриваемый нами сапонитсодержащий отход содержит следующий набор минералов (гл. 3, табл. 3.2.3): монтмориллонит, сапонит, кварц, флогопит (минерал подкласса слоистых силикатов, магнезиальная маложелезистая слюда), палыгорскит (водный алюмосиликат магния, наряду с монтмориллонитами, один из компонентов бентонитовых глин) и др.

Таким образом, благодаря схожему минеральному составу, сапонитсодержащий отход, на наш взгляд, может быть использован для производства керамических изделий без использования каких-либо добавок. Поэтому целью исследований, представленных в данном разделе диссертационной работы, является изготовление опытных образцов керамической плитки в лабораторных условиях из сапонитсодержащих отходов и оценка соответствия качества получаемой продукции требованиям,

предъявляемым к керамическим материалам. Основные результаты данных исследований опубликованы нами в [236].

Керамические изделия по структуре черепка подразделяются на грубую керамику (строительная керамика) с водопоглощением более 7% и тонкую керамику (фарфор, фаянс и пр.) с водопоглощением до 7% [448, 449]. Однако керамическая плитка по технологии изготовления и свойствам черепка относится к тонкой керамике, а по назначению и по структуре черепка – к строительной. Следует отметить, что керамические плитки подразделяются на облицовочные, фасадные и напольные.

В работе [448] проведено исследование эффективности использования глин разных месторождений (Латненская, Гжельская и Алексеевская) для получения керамических изделий. Отмечается, что выбор глин помимо пластичности и спекаемости определяется химическим составом, в основном наличием в достаточном количестве  $Al_2O_3$  (глинозема). Так, для Латненского месторождения содержание  $Al_2O_3$  составляет 25,52 %, для Гжельской глины – 18,11% и для Алексеевской – 10,96%. Установлено, что для стадии формования (прессования) предпочтительна Алексеевская глина. Учитывая факт наличия в сапонитсодержащем материале  $Al_2O_3$  в количестве 10,07% (глава 3, табл. 3.3.1.1) опытные образцы керамической плитки были изготовлены методом полусухого прессования, который является основным при получении облицовочных изделий.

Предварительно подготовленный сапонитсодержащий материал (см. методику выделения и сушки, гл.3, п. 3.2) с остаточной влажностью не выше 3÷5% измельчали двумя способами: 1 – в фарфоровой ступке, растиранием сапонитового сырья до образования однородного порошкообразного материала, и 2 – путем помола на планетарной шаровой мельнице (PM 100 Retsch, Germany) в течение 10 мин. Определяли удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) полученных порошкообразных материалов методом газопроницаемости на установке ПСХ 10а. Изготовление образцов керамической плитки из МСП проводили в лабораторных условиях с помощью ручного гидравлического

пресса и пресс-форм круглого и прямоугольного сечения. Прессование проводили под нагрузкой в 20 МПа и выдерживали полученный таким образом компакт под нагрузкой не более 1 мин. Таким образом, был смоделирован полусухой способ формирования изделий. Обжиг заготовок осуществлялся в муфельной печи WiseTherm при максимальных температурах 900 °С и 1050 °С, т.к. данный диапазон соответствует обжигу керамической плитки на производстве.

В продолжение исследований, по ГОСТ 27180–2019 проверяли соответствие полученных образцов основным требованиям, предъявляемым к керамической плитке (по ГОСТ 13996–2019 «Плитки керамические. Общие технические условия, определяемые»). Были определены следующие показатели: водопоглощение, морозостойкость, прочность при изгибе. Предел прочности при изгибе определяли с помощью испытательной машины фирмы «Shimadzu». Водопоглощение определяли по ГОСТ 27180–2019. Определение морозостойкости проводили с использованием камеры тепла и холода типа «ТХВ-64» (работает в диапазоне температур от -70 °С до 70 °С) по следующей схеме: замораживание в течение  $2,0 \pm 0,2$  ч. при температуре в морозильной камере  $(-17 \pm 2)$  °С; оттаивание в течение  $1,0 \pm 0,1$  ч. в дистиллированной воде при температуре  $17 \pm 2$  °С. Фотографии полученных образцов до и после обжига представлены на рисунке 7.2.1. В таблице 7.2.1 представлены значения водопоглощения опытных образцов.

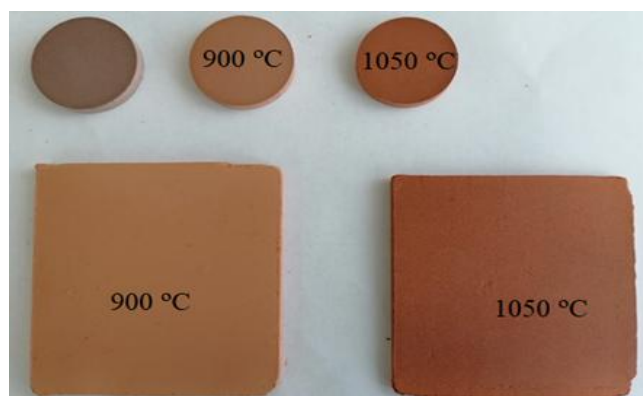


**Рисунок 7.2.1** – Полученные образцы керамической плитки: 1 – до обжига; 2 – температура обжига 900 °С; 3 – температура обжига 1050 °С

**Таблица 7.2.1** - Водопоглощения (в % по массе) образцов керамической плитки из сапонитсодержащего материала

| Способ подготовки и температура обжига | № образца |       |       |       |       |       |              |
|----------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
|                                        | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | Ср. знач.    |
| Подготовка по 2 способу (900 °С)       | 12,54     | 12,39 | 12,24 | 12,20 | 12,50 | 12,24 | 12,30 ± 0,17 |
| Подготовка по 1 способу (900 °С)       | 14,11     | 13,66 | 13,83 | 14,11 | 14,76 | 14,78 | 14,20 ± 0,55 |
| Подготовка по 2 способу (1050 °С)      | 3,96      | 3,95  | 3,95  | 3,94  | 4,10  | 3,96  | 3,95 ± 0,01  |
| Подготовка по 1 способу (1050 °С)      | 7,81      | 7,82  | 7,82  | 7,81  | 7,74  | 7,90  | 7,82 ± 0,06  |

Согласно ГОСТ 13996–2019, данные плитки по показателю водопоглощения можно отнести к классам ВІІІ (с высоким водопоглощением, более 10 %) и ВІІ (со средним водопоглощением, от 3 до 10 %). Средние значения предела прочности при изгибе для образцов с температурой обжига 900 °С составили – 3,7 МПа, а для образцов с температурой обжига 1050 °С – 8,9 МПа при толщине изделий в 4 мм. Максимальные значения были зафиксированы на отметке 4,2 МПа и 10,7 МПа для 900 °С и 1050 °С соответственно. Данные показатели находятся ниже значений, рекомендованных стандартом (для керамических плиток, толщиной менее 7,5 мм предел прочности при изгибе должен быть не ниже 12 МПа). Однако изменяя условия прессования, например, продолжительность выдержки под нагрузкой, считаем, можно довести значение этих показателей до требования ГОСТ. Испытания образцов на морозостойкость показали следующие результаты. Образцы, подготовленные из порошка, полученного на планетарной шаровой мельнице, выдержали 25 циклов замораживания-оттаивания, затем начали разрушаться, а образцы, подготовленные по первому способу – после 50 циклов оставались без визуальных дефектов. Согласно ГОСТ 13996-93, данный показатель находится в соответствии с таким видом керамической плитки, как «Плитка керамическая фасадная» (по ГОСТ морозостойкость – 40 циклов замораживания-оттаивания).

Проведенные исследования показали, что сапонитсодержащий материал может быть использован в качестве основного сырьевого материала при изготовлении керамических облицовочных изделий. Однако для получения керамических изделий на основе ССМ прежде всего необходимо решить задачу, связанную с модификацией строения кристаллической структуры сапонита. Как отмечалось в третьей главе диссертации, структура сапонита представляет собой пакеты кристаллов, связанных силами Ван-дер-Ваальса, причем с изменяющимся под действием внешних факторов межпакетным расстоянием. Данный факт обуславливает достаточно высокие значения усадочной деформации изделий из сапонитового сырца, например, при их обжиге. Вместе с тем, как показано нами в работе [450], внедрение в межпакетное расстояние сапонита катионов различной природы может минимизировать усадку сапонитового сырца при изготовлении керамических изделий. Так, установлено, что усадку материала в зависимости от внедренного катиона можно уменьшить на 30 – 40 %.

### **7.3 Изменение свойств модификаторов для бетона при добавлении механоактивированного сапонитсодержащего порошка**

В настоящее время пластифицирующие добавки различных классов, представляющие собой поверхностно-активные вещества, широко применяются в строительстве и позволяют за счет снижения водоцементного отношения сохранять необходимую подвижность бетонной смеси [451 - 453]. Известно, что механизм их действия может различаться [454 - 456], но обусловлен протеканием общей начальной стадии, связанной с моно- или полимолекулярной адсорбцией ПАВ (молекул пластификатора) на поверхности клинкерных минералов и гидросиликатных новообразований. При этом обеспечивается декомпозиция агрегатов на частицы, высвобождается большая часть заблокированной воды, обеспечивающей пластифицирующий эффект. Кроме того, водные адсорбционные слои способны уменьшать коэффициент трения между

частицами бетонной смеси. Данный механизм действия пластификатора на основе водного раствора ПАВ определяется его поверхностной активностью, которая равна производной поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) по концентрации ( $c$ ) поверхностно-активного вещества ( $-d\sigma/dC$ ) [104]. Величина этого показателя (при прочих постоянных условиях применения) зависит от природы ПАВ (его химического строения).

Классическое определение поверхностной активности дифильных молекул ПАВ основано на изучении процесса их адсорбции на границе раздела жидкость (вода) – газ, а в качестве измеряемого информационного параметра используется поверхностное натяжение жидкой фазы ( $\sigma$ ). Вместе с тем, используя композицию ПАВ с дополнительно вводимым в раствор компонентом [457], обладающим специфическими свойствами, можно изменять величину  $-d\sigma/dC$ , придавая таким образом пластификатору, например, свойства суперпластификатора.

В этом плане определенный интерес может быть связан с использованием сапонитсодержащего материала (МСП), выделенного из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд [458]. Слоистое строение сапонита и возможность его интеркалирования при погружении в растворы за счет ионного обмена межслоевых катионов на более крупные интеркалируемые агенты (в виде как органических, так и неорганических веществ) позволяет гибко и рационально проектировать размер, форму и химическую функциональность микропор минерала с сохранением исходной структуры, что влияет на адсорбционные свойства готового продукта [450]. Поэтому введение данного минерального компонента в состав пластифицирующей добавки позволит управлять концентрационным параметром ПАВ, регулируя таким образом его поверхностную активность.

Для проверки данной гипотезы использовался универсальный пластификатор Пласбетон (страна производства Россия). Этот пластификатор широко применяется в качестве добавки к бетону,



железобетону, к бетонным элементам конструкций и других бетонных изделий. В качестве минеральной добавки в пластификатор использовали сапонитсодержащий материал, выделенный методом электролитной коагуляции (электролит-коагулянт – водный раствор  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией в диапазоне  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  моль/л) из оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова (Архангельская область). После выделения и сушки ССМ (до постоянной массы при  $105 \pm 5$  °С в сушильном шкафу Binder FD53) проводился рентгенофлуоресцентный анализ образцов для определения минерального состава. Далее, сапонитсодержащий материал подвергался механическому измельчению в планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 в течение 40 минут при скорости вращения ротора 420 об/мин в карбидвольфрамовой размольной гарнитуре. Удельную поверхность полученного минерального порошка измеряли методом газопроницаемости Козени и Кармана на приборе ПСХ-10а, исходное значение (до измельчения) удельной поверхности составило  $232 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Установлено, что в элементном составе пробы ССМ преобладают кремний (51,99%), магний (22,59%), железо (14,90%), алюминий (4,32%), которые составляют трехслойную структуру пакета сапонита, а также кальций (3,51%) и калий (1,63%), входящие в состав сапонита в качестве межслоевых обменных катионов. Кроме того, в пробе отмечено присутствие примесей титана, никеля и стронция, возможно сорбированных поверхностью сапонита.

Для определения величины поверхностной активности водных растворов пластификатора и водных растворов пластификатора с добавлением ССМ проводили измерение поверхностного натяжения методом «висячей капли» на тензиометре DSA20 Easy Drop фирмы Kruss. С помощью программного обеспечения прибора автоматически фиксировалась форма капли и измерялось поверхностное натяжение исследуемого раствора с погрешностью 1%. Измерения проводились в

течение первых 15–30 секунд после перемешивания растворов при температуре 20 °С. Для определения поверхностного натяжения и дальнейшего расчета поверхностной активности пластификатора готовились его водные растворы с содержанием пластификатора от 0 до 100 % (по объему) с шагом 10 %. Для изучения влияния ССМ на пластифицирующие свойства в водные растворы с содержанием пластификатора 20 и 80 % (по объему) добавляли предварительно подготовленный вышеописанным способом ССМ в количестве от 1 до 5 г (с шагом в 1 г) на 100 мл раствора.

Известно, что эффективность пластификаторов - ПАВ зависит от структуры, наличия и вида функционально активных групп, их расположения в молекулах, длины и формы цепей, молекулярной массы. В то же время интегральным показателем качества поверхностно-активных веществ, учитывающим вышеприведенные особенности строения и свойства, является поверхностная активность, рассчитать величину, которой можно по изотерме поверхностного натяжения водного раствора. На рисунке 7.3.1 представлена функциональная связь поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) водных растворов пластификатора в зависимости от объемной доли (в процентах) его содержания ( $C$ ) в растворе. Полученная зависимость представляет собой классический вариант изотермы адсорбции поверхностно-активного вещества, дифильные молекулы которого концентрируются в водной среде на границе раздела жидкой и газовой фаз в виде конденсированной пленки (при невысокой концентрации) или «частокола Ленгмюра» (при концентрациях ПАВ, близких к насыщению). Аппроксимация полученных данных различными математическими выражениями показала, что данная зависимость описывается уравнением полинома второй степени с коэффициентом достоверности аппроксимации  $R^2=0,99$ :

$$\sigma = 1,0 \cdot 10^{-6} C^2 - 0,3 \cdot 10^{-4} C + 0,071 \quad (7.3.1)$$

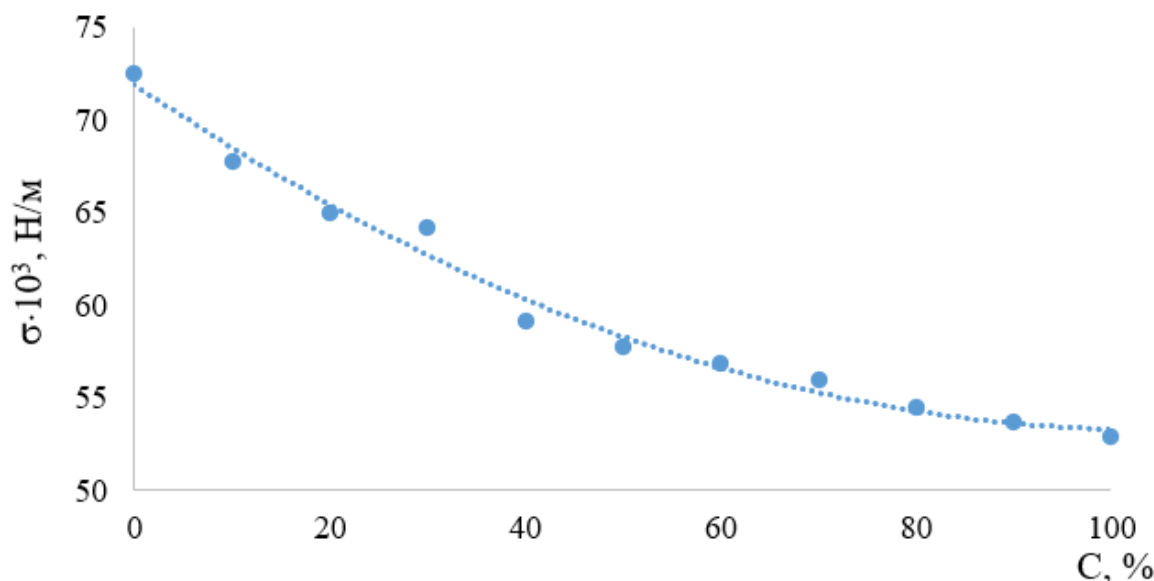


**Рисунок 7.3.1** - Изотерма поверхностного натяжения водного раствора пластификатора

Дифференцирование выражения (7.3.1) по концентрации ПАВ в растворе позволило получить уравнения для расчета поверхностной активности водного раствора используемого пластификатора Пласбетон:

$$\frac{d\sigma}{dC} = 2,0 \cdot 10^{-6}C - 0,3 \cdot 10^{-4} \quad (7.3.2)$$

Выражение (7.3.2) позволило рассчитать поверхностную активность пластификатора, значение которой находится в пределах  $-3,0 \cdot 10^{-5}$  Дж/м<sup>2</sup>. Расчет величины адсорбции ПАВ ( $\Gamma$ ) на межфазной границе осуществляли с использованием уравнения изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (7.3.3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – температура раствора, 293 К. Так, для диапазона по содержанию в водном растворе пластификатора величина  $\Gamma$  изменяется от  $1,2 \cdot 10^{-9}$  моль/м<sup>2</sup> (при  $C=10\%$ ) до  $12,11 \cdot 10^{-9}$  моль/м<sup>2</sup> ( $C=100\%$ ).

Для определения характеристики активности пластификатора, которая представляет собой предельное значение адсорбционной способности ПАВ ( $\Gamma_{\infty}$ ), было использовано уравнение изотермы Фрумкина:

$$\sigma = \sigma_0 + \Gamma_{\infty} RT \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) \quad (7.3.4)$$

После преобразования можно получить следующее выражение для расчета предельной адсорбции по значениям поверхностного натяжения раствора  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  для каждой отдельной серии экспериментов. Это выражение имеет следующий вид:

$$\sigma \Gamma_{\infty} = \frac{B \Gamma_2 - \Gamma_1}{B - 1} \quad (7.3.5)$$

где  $B = e^{\frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2}}$ ;  $\Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_0$ ;  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды при температуре опыта, равное  $72,80 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> (при 20 °C).

Тогда в случае серии экспериментов без добавки ССМ: при 10% концентрации ПАВ  $\sigma_1 = 67,77 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> и при 100% концентрации  $\sigma_2 = 52,87 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>;  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  составили  $1,20 \cdot 10^{-9}$  моль/м<sup>2</sup> и  $12,11 \cdot 10^{-9}$  моль/м<sup>2</sup>, соответственно. В этом эксперименте коэффициент  $B = 1,28$ . Тогда  $\Gamma_{\infty} = 51,07 \cdot 10^{-9}$  моль/м<sup>2</sup>.

Изотермы поверхностных натяжений для раствора пластификатора с добавкой 20 и 80% высокодисперсного порошка МСП приведены на рисунках 7.3.2 и 7.3.3. Следует отметить, что после механического помола в продолжении 30 мин удельная поверхность полученного сапонитсодержащего порошка составила 1530 м<sup>2</sup>/кг. Используемый режим механического диспергирования был выбран на основании предварительно проведенных экспериментов [140], в которых установлено, что удельная поверхность порошка при данном помоле возрастает практически в шесть раз по сравнению с исходной характеристикой и достигает максимума для 30-ти минутного периода, после чего стабилизируется, достигая значений  $1500 \div 1550$  м<sup>2</sup>/кг. Дальнейшее увеличение времени механического помола не приводит к возрастанию удельной поверхности получаемых порошков. МСП в раствор пластификатора вводили в количестве от 5 до 25 объемных процента (С).

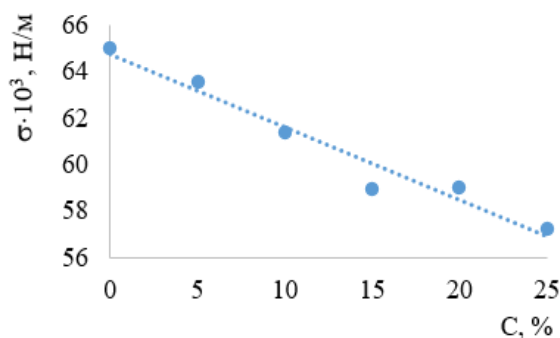


**Рисунок 7.3.2** - Зависимость  $\sigma$  20 %-го раствора пластификатора от количества добавки порошка МСП

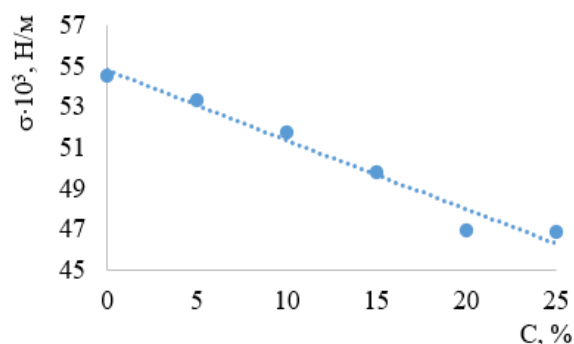


**Рисунок 7.3.3** - Зависимость  $\sigma$  80 %-го раствора пластификатора от количества добавки порошка МСП

Функциональные зависимости (рис. 7.3.2 и 7.3.3) имеют линейный характер и описываются следующими математическими уравнениями:

для 20 % раствора пластификатора -  $\sigma = -3,3 \cdot 10^{-2}C + 6,4 \cdot 10^{-2}$  ( $R^2=0,94$ );

для 80 % раствора пластификатора -  $\sigma = -4,2 \cdot 10^{-2}C + 5,6 \cdot 10^{-2}$  ( $R^2=0,86$ ).

Общий вид уравнения изотермы поверхностного натяжения имеет следующее выражение:

$$\sigma = -\frac{d\sigma}{dC}C + q \quad (7.3.6)$$

где  $q$  – коэффициент поверхностной активности, исключаяющий влияние концентрации ПАВ на производную  $\frac{d\sigma}{dC}$ . Это предельное значение поверхностной активности при концентрации вещества  $C \rightarrow 0$ . Физический смысл коэффициента  $q$  – сила, удерживающая вещество на границе раздела фаз. Так, для раствора пластификатора эта величина равна  $0,3 \cdot 10^{-4}$  Дж/м². В случае введения в 20 % раствор Пластбетона сапонитсодержащего порошка значение этого коэффициента возрастает до  $6,4 \cdot 10^{-2}$  Дж/м². Но для концентрированных растворов пластификатора (например, 80 %) значение коэффициента  $q=5,6 \cdot 10^{-2}$  Дж/м².

Соответственно, для 20 % раствора пластификатора с добавкой МСП

$$\frac{d\sigma}{dC} = -3,3 \cdot 10^{-2} \text{ и для 80 \% раствора } -\frac{d\sigma}{dC} = -4,2 \cdot 10^{-2} \text{ [Дж/м}^2\text{]}.$$

Расчет величины адсорбции ПАВ по уравнению (7.3.3) позволил получить следующие результаты: для 20% раствора пластификатора  $\Gamma = 1,3 \cdot 10^{-6} \div 13,5 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> и для 80% раствора -  $\Gamma = 1,7 \cdot 10^{-6} \div 17,2 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что добавление в раствор пластификатора МСП позволяет на порядок увеличить поверхностную активность пластифицирующей композиции, вследствие чего снижается поверхностное натяжение водной фазы за счет концентрирования молекул ПАВ на тонкодисперсных частицах твердой фазы. Образовавшийся конгломерат равномерно распределяется в объеме раствора, что приведет при изготовлении бетонного композита к уменьшению коэффициента трения (сопротивления) твердых частиц компонентов бетона при механическом перемешивании растворной смеси, выполняя роль «смазочного» агента. При этом повышается подвижность цементного теста при сокращении объемов потребляемой воды-затворения. Кроме того, необходимо отметить, что введение в состав растворной смеси тонкомолотого МСП будет способствовать не только оптимизации водоцементного отношения, но и синтезу гидросиликатов второй генерации в процессе гидратации минералов цементного клинкера.

Таким образом, в результате проведения данного исследования определены основные сорбционные характеристики водного раствора пластификатора: поверхностная активность, предельная адсорбция на границе раздела фаз. Установлено, что добавление в водный раствор пластификатора активного высокодисперсного сапонитсодержащего порошка (МСП) с удельной поверхностью не менее 1500 м<sup>2</sup>/кг позволяет на порядок увеличить поверхностную активность пластифицирующей добавки. Сорбционная активность, оцениваемая по термодинамическому уравнению изотермы Гиббса, используемого ПАВ в водном растворе при введении сапонитсодержащей добавки увеличивается на три порядка. Результаты данного исследования представлены в работе [459].

#### 7.4 Выводы по главе

Таким образом, итогами данной главы являются следующие сформулированные положения:

1. Развитые научные и технологические основы использования сапонитсодержащего материала в качестве активных компонентов в вяжущих композиционных системах, добавок в мелкозернистые бетоны, производства теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов не решают в полной мере проблему утилизации данного многотоннажного отхода. Поэтому задача, связанная с поиском новых перспективных направлений применения данного вида сырьевого материала (в том числе и в строительной сфере), является актуальной.

2. Представленные данные о получении магнезиальных вяжущих из «нетрадиционного» сырья позволяют отнести сапонитсодержащий материал к среднемагнезиальному, что делает целесообразным рассматривать его как потенциальный техногенный сырьевой ресурс для получения магнезиальных вяжущих композиций.

3. При синтезе магнезиального цемента из рассматриваемого сырьевого материала необходимо предусмотреть его предподготовку, заключающуюся в удалении грубодисперсной сопутствующей фракции минералов путем предварительного отстаивания водной сапонитсодержащей суспензии. Установлено, что данный прием позволяет увеличить содержание сапонита в твердой фазе суспензии, которое достигает 85% по массе.

4. Процесс механического диспергирования сапонитсодержащего материала является одним из возможных путей его модификации, приводящий к синтезу из активных оксидных соединений, образующихся в процессе разрушения кристаллической решетки, минералов группы серпентина; в качестве информационного параметра, позволяющего получить количественную характеристику данного синтеза, может быть использована величина теплового эффекта модификации сапонита при температуре 820 °С.

6. Увеличение времени механического помола сапонитсодержащего материала приводит к получению образцов с повышенной (по сравнению с исходным материалом) гидрофильностью поверхности. При этом отмечен факт ступенчатого усиления изменений рельефной текстуры поверхности полученных дисперсных систем, соответствующей 10 и 60 минутам помола, что связывается с увеличением концентрации и перераспределением активных центров на поверхности порошковых систем сапонитсодержащего материала.

7. Подтверждено, что в случае получения изделий с использованием магнезиального вяжущего на основе модифицированного сапонитсодержащего материала наиболее эффективным затворителем, позволяющим получить максимальные физико-механические характеристики изделия, является водный раствор шестиводного хлорида магния с концентрацией 8% при водотвердом соотношении равном 0,4.

8. Разработаны научно обоснованные принципы технологии получения магнезиального вяжущего из сапонитсодержащего отхода: - выделение сапонитсодержащего материала из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд методом электролитной коагуляции (в качестве электролита предпочтительно использовать водный раствор хлорида магния с концентрацией 0,001 моль/л); - сушка полученной твердой фазы при температуре не выше 40 °С с последующим механическим помолом на шаровой мельнице до значений удельной поверхности не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг; - термическая модификация полученного минерального порошка в продолжение 60 минут при температуре 700-750 °С и финишный 30 минутный помол термомодифицированного материала. Реализация данных технологических приемов позволяет получить образцы, которые характеризуются пределом прочности при сжатии 5,78 МПа и коэффициентом конструктивного качества, равным 3,62.

9. Установлено, что одним из перспективных направлений практического использования сапонитсодержащего материала является изготовление керамических изделий. Определены технологические принципы



изготовления образцов в лабораторных условиях, которые заключаются в сгущении сапонитсодержащего осадка суспензии оборотной воды, доведение его до остаточной влажности не выше 5%, измельчение сапонитового сырца до порошкообразного состояния, сухого прессования под избыточным давлением 16 МПа с последующим обжигом образцов при температуре не ниже 900 °С или 1050 °С.

10. Установлено, что добавление в раствор пластификатора МСП позволяет на порядок увеличить поверхностную активность пластифицирующей композиции, вследствие чего снижается поверхностное натяжение водной фазы за счет концентрирования молекул ПАВ на тонкодисперсных частицах твердой фазы. Образовавшийся конгломерат равномерно распределяется в объеме раствора, что приведет при изготовлении бетонного композита к уменьшению коэффициента трения (сопротивления) твердых частиц компонентов бетона при механическом перемешивании растворной смеси, выполняя роль «смазочного» агента. При этом повышается подвижность цементного теста при сокращении объемов потребляемой воды-затворения.

## **8 ПРОИЗВОДСТВО МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО САПОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ПОРОШКА (ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ). ВНЕДРЕНИЕ И ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ**

В предыдущих главах диссертации разработаны научно-обоснованные рецептурно-технологические решения, связанные с повышением эффективности производства конструкционных и функциональных строительных материалов за счет использования локально распространенного сырья природного (полиминеральные пески, базальты) и техногенного (переработанного сапонитсодержащего материала, выделенного из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова Архангельской области) происхождения. Учитывая тот факт, что для разработанных в диссертации композитов, одним из главных компонентов, использование которого и позволяет достигать желаемого положительного эффекта (улучшение эксплуатационных, экологических, экономических и пр. характеристик) является активный (с точки зрения реакционной способности) механоактивированный сапонитсодержащий порошок (МСП) [481, 488-490], актуальной технологической задачей, решение которой отражает материал этой главы, является разработка технологии производства МСП из отходов горнообогатительной фабрики АО «Севералмаз» и ее технико-экономическое обоснование.

Кроме того, внедрение технологии получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка поставило задачу по созданию экспресс способов и методов определения ряда показателей минеральных порошковых систем и конечных продуктов их использования. Поэтому были разработаны следующие экспериментальные приемы: потенциометрический метод оценки пуццолановой активности высокодисперсных материалов [460]; способ осветления сапонитовой глинистой суспензии; устройство для моделирования

процесса осветления технологической воды на предприятиях горнодобывающей промышленности; модульное устройство для определения содержания взвешенных частиц в коллоидных системах; способ определения параметров набухания сапонитсодержащего материала и устройство к испытательной машине для его определения; способ определения активности цемента. Эти способы защищены соответствующими патентами [292, 461-464].

### **8.1 Техника и технология выделения сапонитсодержащей твердой фазы**

Данный технологический процесс необходимо рассматривать в качестве двухстадийного: первая стадия – связана с выделением сапонитсодержащей твердой фазы из суспензии оборотной воды (техническое название этой фазы – кек) и ее концентрирование (обезвоживание); вторая – технологический передел кека в механоактивированный сапонитсодержащий порошок (МСП), предназначенный для последующего промышленного использования. Кроме того, не менее актуальной экологической проблемой, которая решается на первой стадии общего технологического процесса получения МСП, является обеспечение горнообогатительного предприятия оборотной водой требуемого качества. Здесь необходимо напомнить, что содержание взвешенных веществ (ВВ) в водной суспензии оборотной воды (исходное питание) может достигать 250 г/л, что делает ее непригодной для использования в основном технологическом процессе обогащения алмазоносной руды. Для использования этой жидкой фазы в системе оборотного водоснабжения необходимо снизить содержание ВВ до уровня ниже 20 г/л.

Первая задача, связанная с разделением суспензии на осветленную воду и сапонитсодержащую твердую фазу в лабораторных условиях с помощью флокулянта, на наш взгляд, была решена АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева» в 2019 году, что подтверждено при проведении опытно-промышленных испытаний силами компании ООО «Метсо Оутотек». В качестве добавляемого реагента, вызывающего седиментацию частиц суспензии, использован

флокулянт «Праестол 2540». Данное техническое решение было реализовано на горнообогатительной фабрике АО «Севералмаз» в виде опытной технологической схемы, представленной на рисунке 8.1.1.

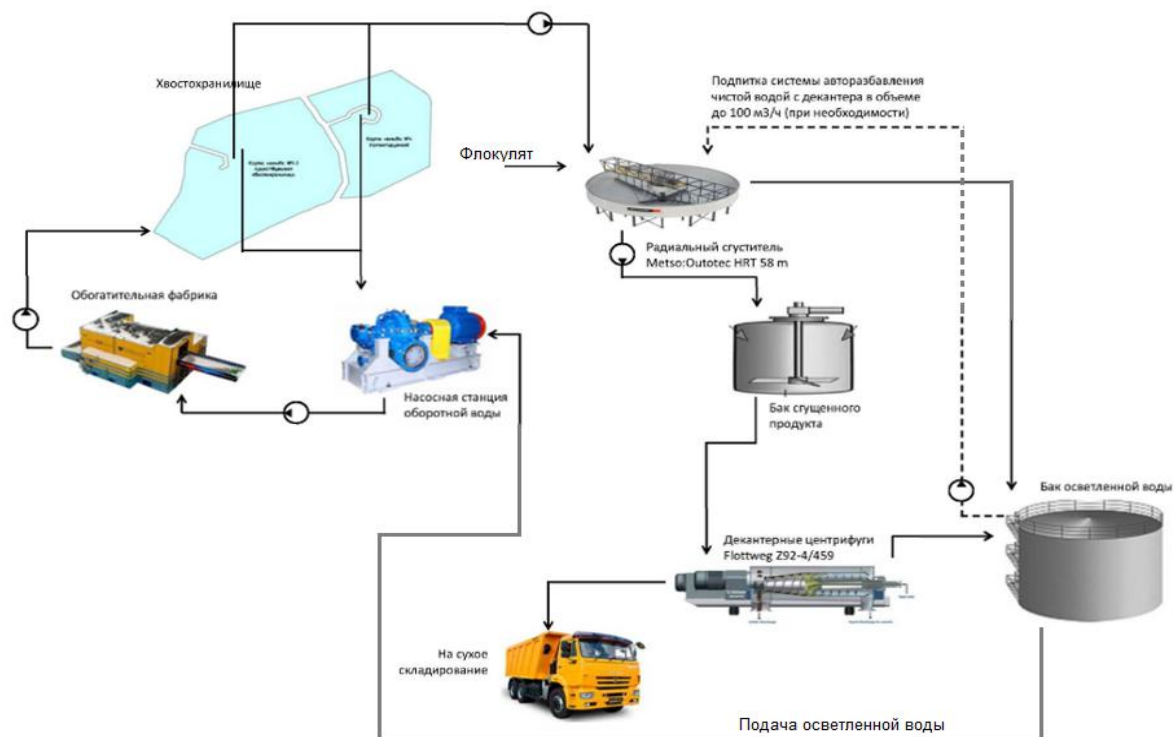


**Рисунок 8.1.1** – Схема цепи аппаратов узла очистки оборотной воды, разработана АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева» и ООО «Метсо Оутотек»

Однако как показали наши исследования (гл. 3) и опубликованные в работах [177, 241, 247, 249, 471] результаты, использование принципов электролитной коагуляции с применением в качестве электролита-коагулянта водного раствора хлорида магния является более эффективным приемом. С учетом данного факта технологическая схема (рис. 8.1.1) была доработана в части замены флокулянта на раствор хлорида магния - раствор бишофита. Принципиальная технология процесса осветления (опытно-промышленного узла) для этого случая представлена на рисунке 8.1.2. Разработан регламент на технологический процесс (02068019.44.4402.017 – ВР.ПП.ТП1), действующий до 30 июня 2027 года, в котором детально расписана водно-шламовая схема получения осветленной воды (ОВ) требуемого качества и кека с влажностью до 40%, плотностью 1,75 т/м<sup>3</sup>.



**Рисунок 8.1.2** - Принципиальная технологическая схема опытно-промышленного узла получения осветленной воды и сгущенного продукта (кека)

Вместе с тем, отработка режимных параметров получения твердой фазы из суспензии оборотной воды, предпринятая нами совместно с сотрудниками АО «Севералмаз» на созданном полупромышленном специализированном лабораторном комплексе (СЛК) на базе САФУ имени М.В. Ломоносова, моделирующим реальный процесс получения ОВ и кека (технологическая линейка оборудования СЛК представлена на рисунке 8.1.3, (максимальная производительность комплекса по МСП доходит до 100 кг/час) показала, что индукционный период нарушения агрегативной устойчивости суспензии можно значительно уменьшить (другими словами ускорить процесс) если исходить из принципов коллоидной химии.

Для эффективного разрушения агрегативно устойчивых коллоидно-дисперсных систем необходимо сочетание процессов коагуляции (добавление индифферентного электролита) с последующей флокуляцией (введение в реакционную систему флокулянта). По этой причине технологическая схема, представленная на рис. 8.1.2 была усовершенствована (рис. 8.1.3, 8.1.4) путем предварительного (перед добавлением флокулянта) введения в суспензию

раствора бишофита в таком количестве, чтобы его концентрация в реакционной среде была в диапазоне  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  моль/л. Кроме того, была проведена замена флокулянта на более эффективный реагент SNF1064.

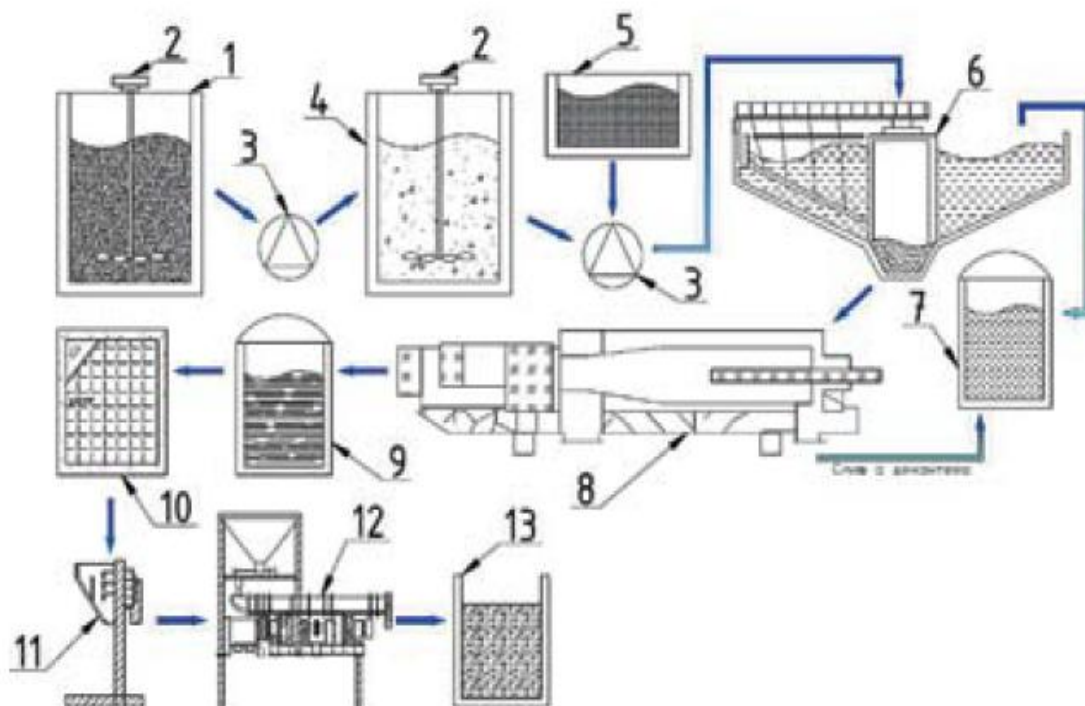


**Рисунок 8.1.3** – Схема цепи аппаратов специализированного лабораторного комплекса: 1 – бак с сапонитовой суспензией; 2 – мешалка лопастная; 3 – перистальтический насос; 4 – бак с разбавленной сапонитовой суспензией; 5 – бак с реагентом; 6 – радиальный сгуститель; 7 – бак осветленной воды; 8 – лабораторная декантерная установка; 9 – бак с обезвоженным продуктом; 10 – сушильный шкаф; 11 – молотковая дробилка; 12 – помольный комплекс; 13 – бак с минеральным сапонитсодержащим порошком (МСП)

На рис. 8.1.5 представлены фотографии уникальных промышленного и лабораторного реакторов (сгустителей), предназначенных для проведения процесса разделения суспензии на твердую и жидкую фазы, которые были сконструированы и специально изготовлены фирмой «Бакор» для этой цели.

После разделения на фракции осветленная вода возвращается на горно-обогатительную фабрику, а твердый осадок, после удаления максимально возможного количества воды на декантерной установке (остаточная

влажность не превышает 40%), поступает на вторую стадию получения активного МСП.

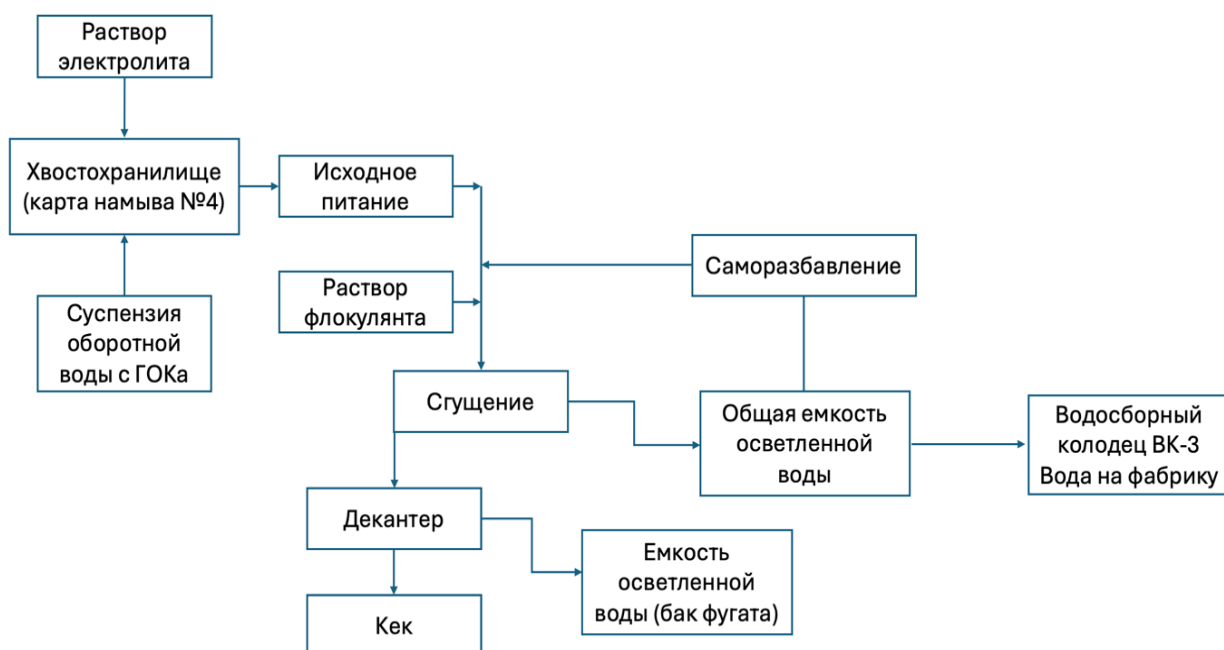


**Рисунок 8.1.4** - Принципиальная технологическая схема опытно-промышленного узла получения ОВ и сгущенного продукта (кека)

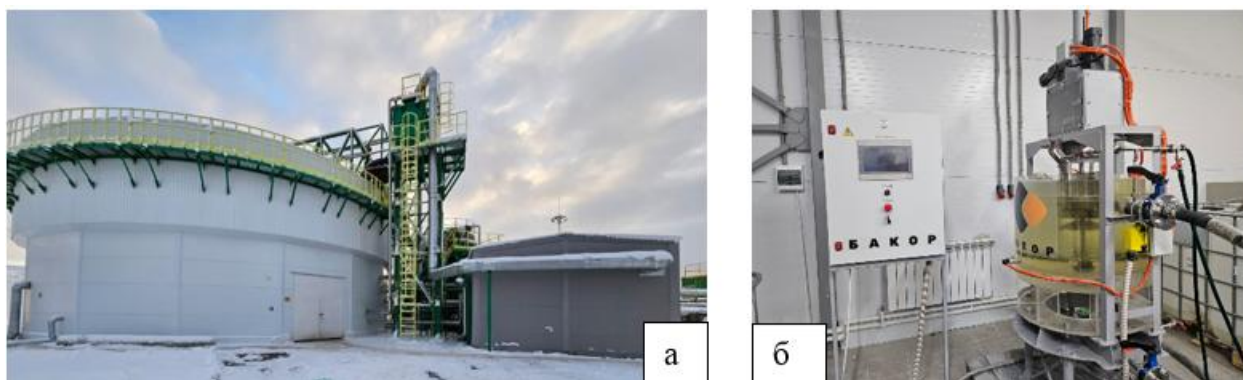


**Рисунок 8.1.5** – Радиальные сгустители (реакторы) для процесса разделения суспензии: а – промышленный, установленный на АО «Севералмаз»; б – его лабораторная модель, установленная в лаборатории САФУ

## 8.2 Техника и технология промышленного получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка

Для опытно-промышленной реализации технологии второй стадии процесса получения минерального сапонитсодержащего порошка была создана цепь

аппаратов из стандартного лабораторного оборудования на базе САФУ имени М.В. Ломоносова (специализированный лабораторный комплекс), принципиальная схема которого представлена на рисунке 8.2.1. Принцип получения МСП по представленной схеме заключается в следующем (согласно рисунку 8.1.3). Питание системы начинается с баков обезвоженного продукта (позиция 9), который подается после декантерной установки (позиция 8) с помощью насоса. Из бака обезвоженного продукта кек поступает в сушильный шкаф (позиция 10) с целью доведения кека до остаточной влажности не более 10 %. Выдерживание в сушильном шкафу осуществляется при температуре 200 °С (время выдержки определяется контролем остаточной влажности). Высушенный продукт влажностью не более 10 % переносится на молотковую дробилку (позиция 11) для измельчения, откуда далее подается на помольный комплекс (мельница шаровая «Активатор С100») (позиция 12) для получения более тонкой фракции. В процессе измельчения происходит дополнительное удаление влаги до остаточной влажности не превышающей 3%. Дополнительное удаление влаги обусловлено тем, что в процессе механоактивации основная часть подводимой размольными телами энергии расходуется на дополнительный нагрев сырья. Кроме того, повышение температуры обрабатываемого материала также связано с выделяющейся энергией разрушения кристаллической решетки (химических связей). Надо учитывать и тот факт, что процесс удаления влаги значительно ускоряется для высокодисперсных систем.

Полученный после шаровой мельницы порошок с влажностью не более 3% переносят на платформенные весы и упаковывают в мешки. Производительность специализированного лабораторного комплекса (СЛК) по исходному питанию (кек) составляет 60-100 кг/ч. Получаемый МСП характеризуется следующими показателями: гранулометрический состав –  $0,005 \div 0,1$  мм; удельная поверхность (метод газопроницаемости – не менее 300 м<sup>2</sup>/кг; обладание пуццолановой активностью; плотность не менее 1250 кг/м<sup>3</sup>). Для реализации данной технологии разработан лабораторный регламент 02068019.44.4402.008 – ЛР.ПП.ТП2.



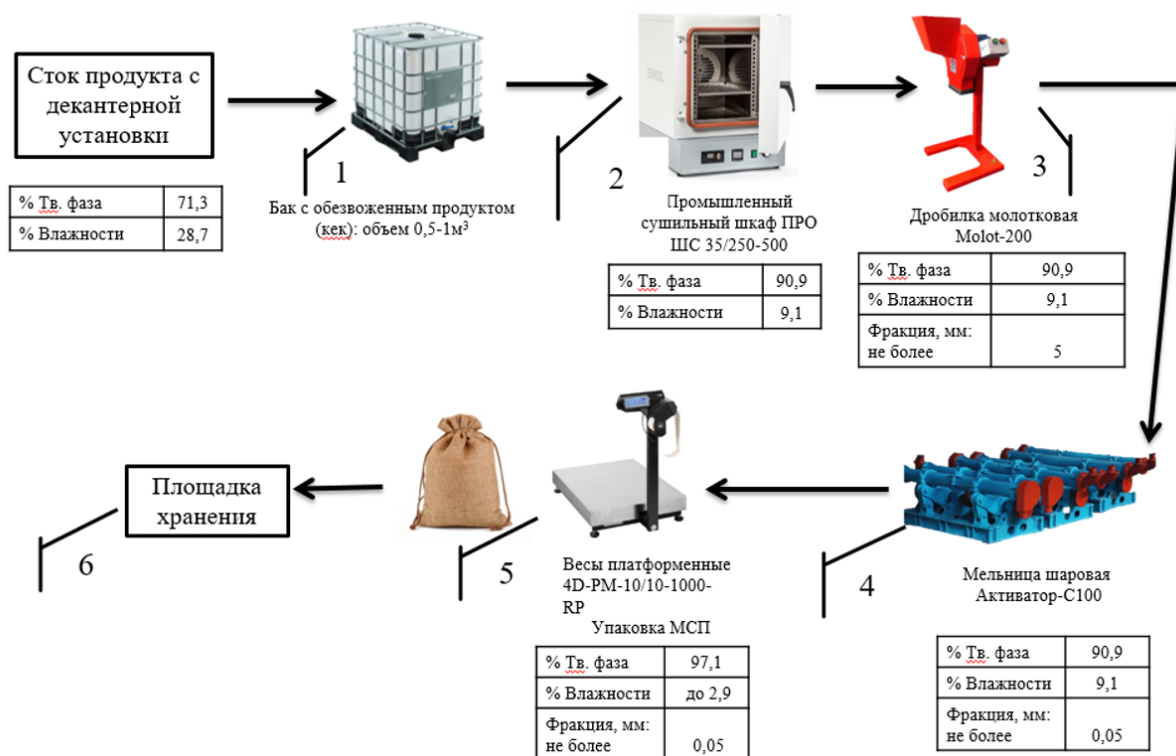


**Рисунок 8.2.1** – Схема цепи аппаратов узла получения минерального сапонитсодержащего порошка (МСП) на стандартном лабораторном оборудовании

В настоящее время на базе горно-обогатительного комбината АО «Севералмаз» создана промышленная установка (рис. 8.2.2, 8.2.3), реализующая данную технологию, производительность которой по МСП в «пиковую» нагрузку может достигать 1 т/час.

Таким образом, схема цепи аппаратов промышленной установки, реализующей технологию, отработанную в специализированном лабораторном комплексе (СЛК) по получению МСП, выглядит следующим образом (рис. 8.2.2): 1 - приемный бункер; 2 -шнековый питатель ПШ-320; 3 -туннельная сушилка; 4 - шнековый питатель КВТ-250; 5 - дробилка молотковая; 6 – шнековый питатель КВТ -200; 7 -элеватор цепной; 8 – питатель помольного комплекса; 9 – помольный комплекс «Активатор С1000»; 10 – бункер; 11 – шнековый питатель ПШ -200 (реверсивный).

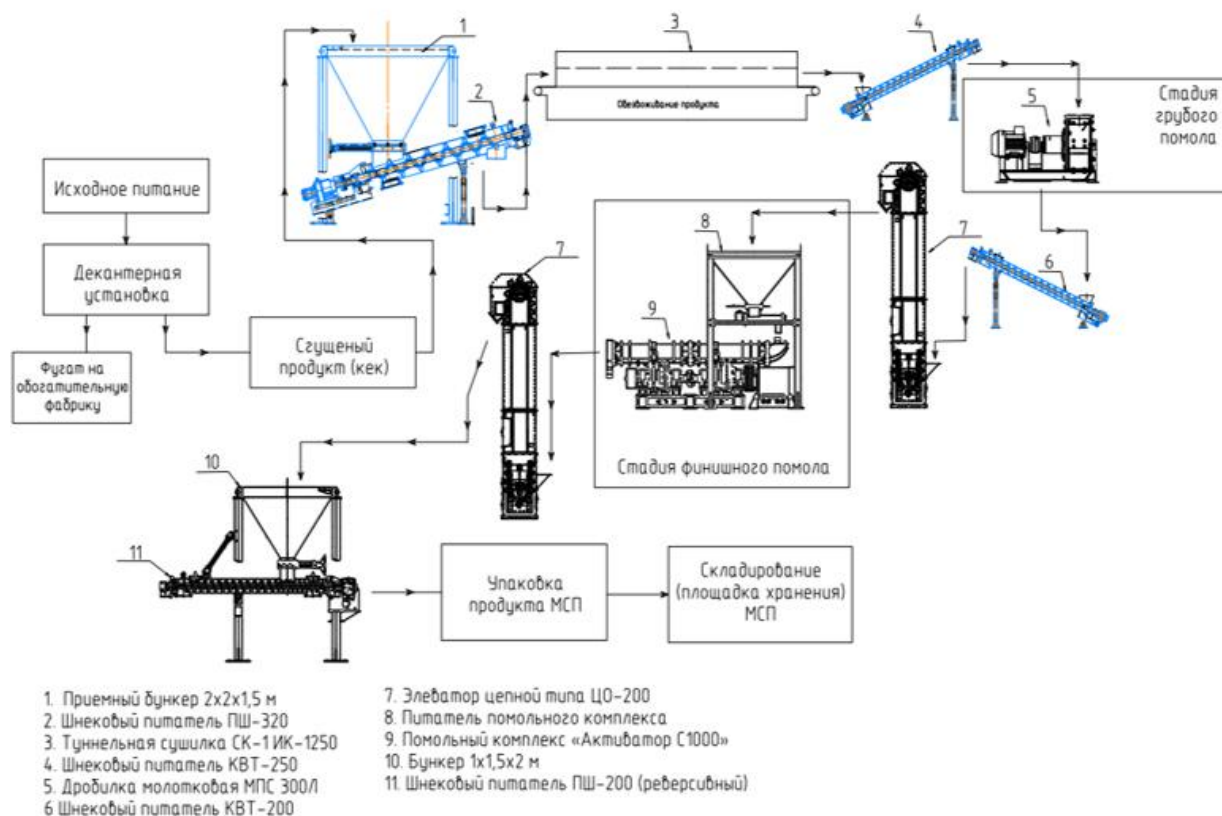


**Рисунок 8.2.2** - Принципиальная технологическая схема получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП) [478]



**Рисунок 8.2.3** - Промышленная установка получения минерального порошка: а – общий вид; б – узел механоактивации

### 8.3 Разработка состава мелкозернистого бетона с добавкой МСП и оценка по физико-механическим характеристикам и морозостойкости

В предыдущих главах диссертации подробно разбирались теоретические положения, связанные с выбором критериев оценки эффективности комбинирования сырья при создании минеральных полидисперсных систем

(глава 2), изучен процесс трансформационных превращений сапонитсодержащего материала в процессе его механического измельчения (глава 3), также доказано положение о том, что выделяемый из оборотной воды АО «Севералмаз», а затем измельчаемый в лабораторных условиях (размол на планетарной шаровой мельнице) до величины адсорбционной удельной поверхности  $S_{уд} \geq 30000 \text{ м}^2/\text{кг}$  (метод БЭТ) сапонитсодержащий материал проявляет не только способность регулировать В/Ц отношение при твердении бетона, но также является добавкой, обладающей свойствами пуццоланов (глава 4 и глава 5). Однако при внедрении данных технологических подходов на производстве требуется некоторое упрощение, связанное с технологическими параметрами производственного размольного оборудования, а также необходимостью оперативного контроля выходных параметров получаемого МСП.

В лабораторных условиях для получения МСП методом механического измельчения используются планетарные шаровые мельницы (в нашем случае лабораторная планетарная шаровая мельница Retsch PM100), а на производстве для обеспечения требуемой производительности (1 т/ч по МСП) - Дробилка молотковая МПС150 (для осуществления грубого помола) и Помольный комплекс «Активатор С1000» (для осуществления финишного помола), последовательная работа которых обеспечивает определенные (отличные от лабораторных условий измельчения) выходные параметры получаемого МСП (таблица 8.3.1).

Кроме того, используемый в лабораторных условиях метод определения показателя удельной поверхности  $S_{уд}$  - метод БЭТ за счет своей сложности и длительности анализа не применим на производстве, так как там требуется экспрессность и поточность измерений. Таким методом является метод фильтрации газа (метод измерения воздухопроницаемости по уравнению Козени – Кармана), реализуемый на приборах системы Ходакова (в нашем случае - ПСХ-10).

**Таблица 8.3.1** – Выходные параметры качества получаемой продукции (МСП) на технологической линии АО «Севералмаз (Ломоносовский ГОК)

| Наименование показателя                                                   | Значение                         |                                  |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                                                           | Требуемое                        | Фактическое                      |
| Внешний вид и цвет                                                        | Порошок светло коричневого цвета | Порошок светло коричневого цвета |
| Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), $m^2/kg$ (не менее)                    | Не менее 350                     | 359                              |
| Влажность, %                                                              | Не более 2,0                     | 1,6                              |
| Массовая доля сапонита, %                                                 | Не менее 60                      | 61                               |
| Обладание пупцолановой активностью (по увеличению прочности на сжатие), % | Не менее 15,0                    | 15,7                             |
| Удельная поверхностная энергия ( $E_s$ ), $mДж/m^2$                       | Не менее 70,0                    | 73,5                             |
| Фрактальная размерность ( $D_s$ )                                         | Не менее 2,20                    | 2,46                             |

Для независимой оценки состава механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП), получаемого на технологической линии ОПУ2, АО «Севералмазом» был передан образец МСП из наработанной опытной партии в АО «Инновационный центр Буревестник» (г. Санкт-Петербург) для проведения рентгенофазового и элементного анализа на дифрактометре Колибри и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре БРА-135F (производство АО «ИЦ «Буревестник»). Оригинал протокола исследований является интеллектуальной собственностью АО «Севералмаз», поэтому ниже приводятся только копии основных результатов аналитических операций.

## 5. Методика проведения измерений и анализа

### 5.1. Пробоподготовка

5.1.1 Из порошкового образца были приготовлены две пробы. Одна проба была приготовлена из измельченного порошка, который запрессовали в кварцевую кювету заподлицо и выровняли поверхность. Вторая проба была получена путем отмучиванием в воде тяжелой фракции (она осела на дно стакана) с последующим вытягиванием дисперсных частиц с поверхности воды и осаждением их на низкофоновую подложку из монокристаллического Si (911) для получения ориентированного препарата глинистой фракции (рис. 1).

**Рисунок 8.3.1** – Выдержка из протокола измерений и анализа порошкового образца МСП (АО «Инновационный центр Буревестник», г. Санкт-Петербург)

| Проба | Описание                                                                                      | Минеральный состав            |                                                                                                                          |                       |                | Элементный состав, аморфная составляющая                    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------|-------------------------------------------------------------|
|       |                                                                                               | Компонент                     |                                                                                                                          | Концентрация, масс. % | Текстура       |                                                             |
|       |                                                                                               | Минерал                       | Формула                                                                                                                  |                       |                |                                                             |
| 1     | Сапонит исходный<br><br>Порошок коричневого цвета                                             | Кварц                         | SiO <sub>2</sub>                                                                                                         | 34.6                  | по [101] – 10% | Основные - Si, K, Ca, Fe, Sr, Zr, Ba.                       |
|       |                                                                                               | Флогопит (группа гидрослюдов) | K(Mg, Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>                                           | 17.9                  |                |                                                             |
|       |                                                                                               | Лизардит                      | Mg <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>                                                       | 15.5                  | по [001] – 40% | Дополнительные - Mg, Al, Cr, Mn, Ni, Rb, Nb, Sr.            |
|       |                                                                                               | Тальк                         | Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                                        | 14.5                  | по [001] – 30% |                                                             |
|       |                                                                                               | Сапонит                       | (Ca,Na) <sub>0.25</sub> (Mg,Fe) <sub>3</sub> ((Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O | 12.2                  | по [001] – 20% |                                                             |
|       |                                                                                               | Тремолит (группа амфиболов)   | Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe)Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>                                                 | 2.7                   |                | Аморфная фаза - 18%                                         |
|       |                                                                                               | Кальцит                       | CaCO <sub>3</sub>                                                                                                        | 1.8                   |                |                                                             |
|       |                                                                                               | Доломит                       | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                                                      | 0.7                   |                |                                                             |
| 2     | Глинистая фракция<br><br>Ориентированный препарат, осажженный на низкофоновую подложку Si 911 | Кальцит (мел)                 | CaCO <sub>3</sub>                                                                                                        | 30.0                  |                | Основные – Si*, K, Ca, Mg, Al, Fe. Дополнительные - Ni, Zr. |
|       |                                                                                               | Сапонит                       | (Ca,Na) <sub>0.25</sub> (Mg,Fe) <sub>3</sub> ((Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O | 16.2                  | по [001] – 40% |                                                             |
|       |                                                                                               | Флогопит (группа гидрослюдов) | K(Mg, Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>                                           | 14.2                  | по [001] – 20% | *включая вклад от подложки                                  |
|       |                                                                                               | Кварц                         | SiO <sub>2</sub>                                                                                                         | 13.3                  |                |                                                             |
|       |                                                                                               | Доломит                       | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                                                      | 12.0                  |                | Аморфная фаза отсутствует                                   |
|       |                                                                                               | Лизардит                      | Mg <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>                                                       | 8.7                   | по [001] – 40% |                                                             |
|       |                                                                                               | Тремолит (группа амфиболов)   | Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe)Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>                                                 | 4.6                   |                |                                                             |
|       |                                                                                               | Тальк                         | Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                                        | 0.9                   | по [001] – 30% |                                                             |

**Рисунок 8.3.2** - Выдержка из протокола измерений и анализа порошкового образца МСП (АО «Инновационный центр Буревестник», г. Санкт-Петербург)

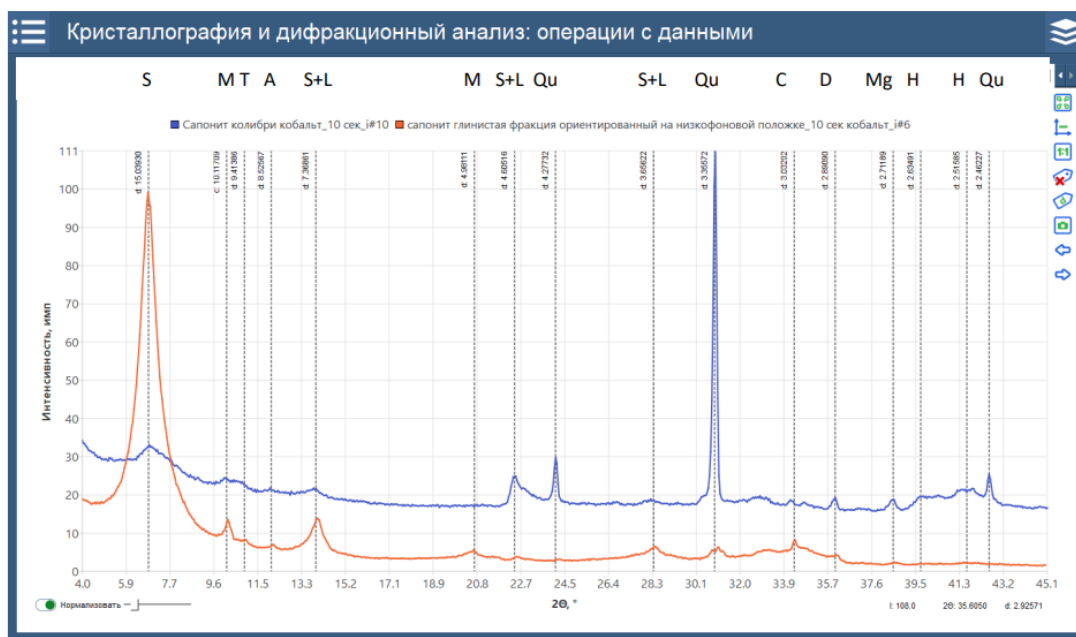


Рисунок А-2 – Диагностика основных минералов  
Обозначения: S – сапонит, Qu – кварц, М – гидрослюда, Т – тальк, А – амфибол,  
L – лизардит, С – кальцит, D – доломит, Mg – магнезит, Н - гематит

**Рисунок 8.3.3** - Выдержка из протокола измерений и анализа порошкового образца МСП (АО «Инновационный центр Буревестник», г. Санкт-Петербург)

6.6 Было проведено сравнение минерального и элементного состава исследованных образцов.

6.7 Обе пробы являются поликомпонентными смесями кристаллических фаз, состоящими из 8-ми минералов. Аморфная составляющая присутствует в значительном количестве (18 %) в исходном порошке. Минеральный состав образцов приведен в таблице 1 и в Приложении В.

6.8 Основными компонентами пробы 1 являются кварц (35 масс. %) и слоистые силикаты, включая сапонит (суммарно 60 масс. %). В качестве примесных минералов диагностированы тремолит (кальцево-магниевый амфибол) (менее 3 масс. %) и карбонаты (суммарно 2.5 масс. %).

6.9 Основными компонентами пробы 2 являются дисперсные карбонаты (суммарно более 40 масс. %), слоистые силикаты, включая сапонит (суммарно 40 масс. %), кварц (13 масс. %). В качестве примесных минералов диагностированы тремолит (кальцево-магниевый амфибол) (менее 5 масс. %).

**Рисунок 8.3.4** - Выдержка из протокола измерений и анализа порошкового образца МСП (АО «Инновационный центр Буревестник», г. Санкт-Петербург)

Полученные данные хорошо согласуются с результатами наших исследований. Так, при механическом помоле кека, получаемый МСП на технологической линии АО «Севералмаз» характеризуется наличием аморфной фазы в количественном отношении 18 %. Для образцов МСП, получаемых в лабораторных условиях, фиксируется наличие аморфной фазы и на используемом в лабораторных условиях размольном оборудовании (планетарная шаровая мельница) величина этого показателя сравнима (20÷25%). Причем аморфная фаза представляет собой в основном аморфный кремнезем (по сути – это гель кремниевой кислоты  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). Эта фаза является активной составляющей, которая способствует синтезу дополнительных гидросиликатов кальция (группы тоберморита). При взаимодействии клинкерных минералов цемента с водой (реакция гидратации) синтезируется портландит ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), который взаимодействует с аморфным кремнеземом, образуя дополнительные гидросиликаты, упрочняющие структуру бетона. Аморфный кремнезем (в свою очередь) получается при разрушении кристаллической структуры минералов (во время механического помола и последующего центрифугирования на



декантерной установке), содержащихся в МСП (в том числе по большей части из сапонита).

Первая проба была записана (описание методики) в кварцевой кювете, поэтому содержание  $\text{SiO}_2$  значительно преобладает над остальными компонентами. Таким образом, по содержанию кварца можно ориентироваться по второй пробе (13%). Тогда содержание основных компонентов первой пробы будет характеризоваться следующими значениями (если исходить из массы навески пробы для анализа, например, 100 мг): кварц – 13%; лизардит – 20% и сапонит – 16%.

Как было установлено нашими исследованиями при механическом помоле трехслойная кристаллическая решетка сапонита частично разрушается, переходя в двухслойную, которая характерна для серпентина, это можно объяснить наличием достаточно большого количества лизардита (минерал, группы серпентинов,  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ). Это также является дополнительным фактором упрочнения структуры бетона за счет последующего синтеза магнезиального вяжущего. Оставшийся сапонит участвует дополнительно, проявляя способность к поглощению воды, оптимизируя водоцементное отношение, в процессе твердения бетона.

Исходя из вышеизложенного, содержание именно сапонита в исходном кеке (твердой фазе, получаемой после декантерной установки) можно ориентировочно установить следующим образом: 20 мг (серпентин-лизардит) + 16 мг (сапонит) + 18 мг (аморфный кремнезем) = 54 мг. Тогда, учитывая массу навески (без массы кварца  $100 \text{ мг} - (34,6 \text{ мг} - 13 \text{ мг}) = 78,4 \text{ мг}$ ), содержание сапонита составит 69%. Данный факт хорошо согласуется с нашими предварительными исследованиями.

Обсуждаемые выше параметры (таблица 8.3.1, рисунки 8.3.1 – 8.3.4) должны обеспечивать получение мелкозернистого бетона с улучшенными физико-механическими характеристиками, а также достаточной морозостойкостью. Это утверждение подтверждено нами экспериментально. Так, были подготовлены контрольные (без добавки МСП) и опытные образцы мелкозернистого бетона (с добавкой МСП). В качестве вяжущих материалов был взят портландцемент ЦЕМ

I компании «Евроцемент». Класс прочности 42,5 Н, марка М500 (ГОСТ 10178-85). В качестве мелкого заполнителя использовали песок месторождения «Кеница» Архангельской области. Модуль крупности песка  $M_k = 2,20$  (песок средний). Вода затворения также соответствовала требованиям ГОСТ 23732-2011. Соотношение компонентов бетонной смеси рассчитывали по методике [309]. Составы и фотографии опытных и контрольных образцов представлены в таблице 8.3.2 и рисунке 8.3.5.

Для образцов бетона контрольного состава В/Ц принято 0,47. Для расчета опытного состава мелкозернистого бетона внесены некоторые корректировки с учетом водопоглощения сапонита. Расчет производился для В/Ц = 0,47, но при замесе эта величина была увеличена до 0,67.

Далее в таблицах 8.3.3, 8.3.4 и на рисунке 8.3.6 представлены характеристики полученного мелкозернистого бетона.

**Таблица 8.3.2** – Соотношение компонентов в бетонной смеси для опытных и контрольных образцов

| Образец              | Портландцемент, кг | Песок, кг | МСП, кг | Вода, л |
|----------------------|--------------------|-----------|---------|---------|
| Контрольный (1:1,4)  | 557                | 800       | -       | 260     |
| Опытный (1:1,4:0,12) | 557                | 800       | 68      | 374     |



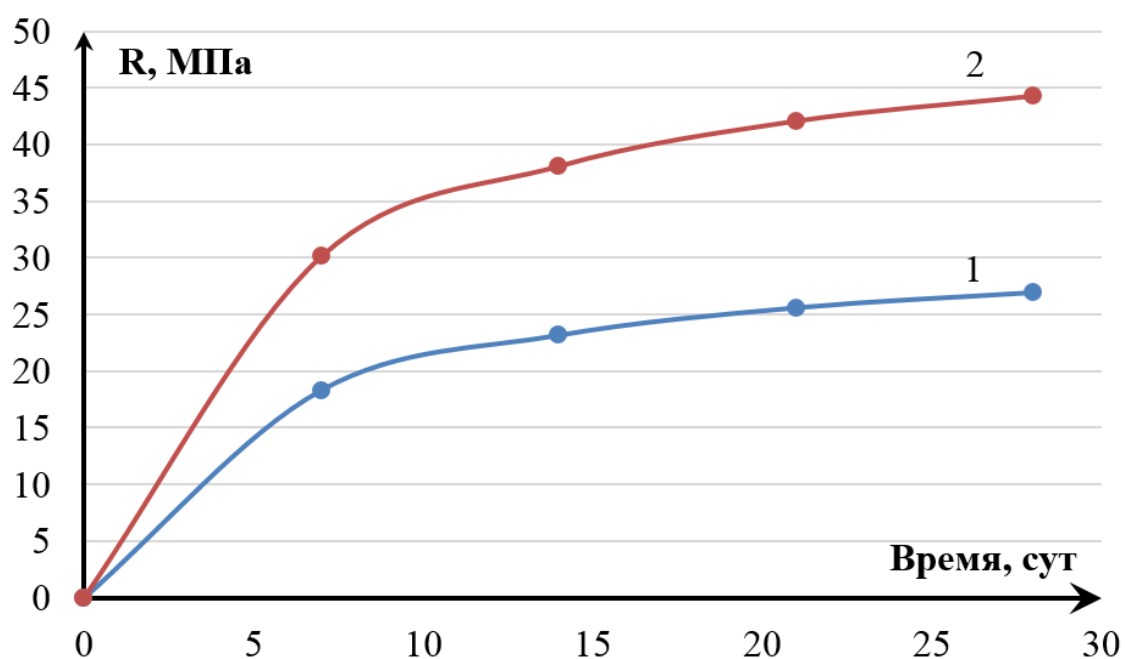
**Рисунок 8.3.5** – Образцы мелкозернистого бетона (контрольный и опытный составы)



**Таблица 8.3.3** – Плотность образцов мелкозернистого бетона

| Наименование образца | Номер образца | Объем образца, м <sup>3</sup> | Масса образца, кг | Плотность образца, кг/м <sup>3</sup> | Средняя плотность образца, кг/м <sup>3</sup> |
|----------------------|---------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|
| Контрольный          | K1            | 0,000343                      | 0,69056           | 2013                                 | 2007                                         |
|                      | K2            | 0,000343                      | 0,68935           | 2010                                 |                                              |
|                      | K3            | 0,000343                      | 0,6818            | 1988                                 |                                              |
|                      | K4            | 0,000343                      | 0,69231           | 2018                                 |                                              |
| Опытный              | C1            | 0,000343                      | 0,73294           | 2137                                 | 2193                                         |
|                      | C2            | 0,000343                      | 0,76789           | 2239                                 |                                              |
|                      | C3            | 0,000343                      | 0,74952           | 2185                                 |                                              |
|                      | C4            | 0,000343                      | 0,75812           | 2210                                 |                                              |

Динамика набора прочности бетонных образцов (контрольного и опытного составов) в зависимости от времени выдержки представлена на рисунке 8.3.6.

**Рисунок 8.3.6** – Набор прочности мелкозернистого бетона: 1 – образцы контрольного состава; 2 – образцы опытного состава

Более подробно физико-механические характеристики, а также морозостойкость полученных бетонных образцов представлена в таблице 8.3.4.

**Таблица 8.3.4** – Характеристика по прочности и морозостойкости (марка) полученных образцов мелкозернистого бетона

| Количество циклов (марка) | Контрольный состав (В/Ц = 0,47) |                                       |                       |                                    | Опытный состав с МСП (В/Ц = 0,67) |                                       |                       |                                    |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
|                           | предел прочности, МПа           | модуль упругости $E_b \cdot 10^3$ МПа | среднее значение, МПа |                                    | предел прочности, МПа             | модуль упругости $E_b \cdot 10^3$ МПа | среднее значение, МПа |                                    |
|                           |                                 |                                       | прочность на сжатие   | модуль упругости, $E_b \cdot 10^3$ |                                   |                                       | прочность на сжатие   | модуль упругости, $E_b \cdot 10^3$ |
| 0 (F <sub>10</sub> )      | 26,94                           | 17,59                                 | 26,94                 | 18,74                              | 43,67                             | 24,97                                 | 44,28                 | 27,17                              |
|                           | 26,12                           | 18,30                                 |                       |                                    | 40,20                             | 25,07                                 |                       |                                    |
|                           | 27,76                           | 20,33                                 |                       |                                    | 48,98                             | 31,48                                 |                       |                                    |
| 75 (F <sub>175</sub> )    | 29,19                           | 14,54                                 | 27,41                 | 13,80                              | 40,87                             | 26,63                                 | 41,96                 | 26,77                              |
|                           | 28,07                           | 13,37                                 |                       |                                    | 42,06                             | 25,98                                 |                       |                                    |
|                           | 26,89                           | 13,93                                 |                       |                                    | 40,85                             | 27,76                                 |                       |                                    |
|                           | 26,16                           | 12,95                                 |                       |                                    | 41,30                             | 26,42                                 |                       |                                    |
|                           | 27,43                           | 14,44                                 |                       |                                    | 43,69                             | 26,87                                 |                       |                                    |
|                           | 26,72                           | 13,56                                 |                       |                                    | 42,98                             | 26,94                                 |                       |                                    |
| 100 (F <sub>100</sub> )   | 27,88                           | 17,24                                 | 26,58                 | 14,18                              | 38,69                             | 24,29                                 | 39,90                 | 25,51                              |
|                           | 27,12                           | 12,99                                 |                       |                                    | 39,05                             | 24,70                                 |                       |                                    |
|                           | 26,59                           | 13,87                                 |                       |                                    | 39,57                             | 25,85                                 |                       |                                    |
|                           | 26,03                           | 12,97                                 |                       |                                    | 42,05                             | 26,17                                 |                       |                                    |
|                           | 25,83                           | 14,68                                 |                       |                                    | 40,56                             | 26,04                                 |                       |                                    |
|                           | 26,03                           | 13,30                                 |                       |                                    | 39,47                             | 26,01                                 |                       |                                    |
| 150 (F <sub>150</sub> )   | 26,31                           | 12,55                                 | 25,82                 | 12,43                              | 36,45                             | 23,20                                 | 37,29                 | 23,33                              |
|                           | 26,09                           | 11,92                                 |                       |                                    | 36,16                             | 25,12                                 |                       |                                    |
|                           | 26,03                           | 12,89                                 |                       |                                    | 37,95                             | 24,00                                 |                       |                                    |
|                           | 25,49                           | 12,08                                 |                       |                                    | 36,23                             | 23,85                                 |                       |                                    |
|                           | 25,04                           | 12,58                                 |                       |                                    | 38,76                             | 20,01                                 |                       |                                    |
|                           | 25,93                           | 12,59                                 |                       |                                    | 38,17                             | 23,78                                 |                       |                                    |
| 200 (F <sub>1200</sub> )  | 18,92                           | 8,98                                  | 19,75                 | 8,62                               | 22,10                             | 12,74                                 | 20,67                 | 13,62                              |
|                           | 17,70                           | 6,24                                  |                       |                                    | 21,93                             | 15,62                                 |                       |                                    |
|                           | 20,84                           | 10,32                                 |                       |                                    | 20,48                             | 13,69                                 |                       |                                    |
|                           | 21,59                           | 10,90                                 |                       |                                    | 19,05                             | 14,81                                 |                       |                                    |
|                           | 19,40                           | 8,19                                  |                       |                                    | 20,86                             | 12,91                                 |                       |                                    |
|                           | 20,04                           | 7,08                                  |                       |                                    | 19,60                             | 11,97                                 |                       |                                    |

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что прочность опытных образцов  $\approx$  в 1,6 раза больше, чем у контрольных. Предел прочности при сжатии также выше,  $\approx$  в 1,4 раза больше, чем у контрольных образцов. По характеристике морозостойкости опытные и контрольные образцы выдерживают одинаковое количество циклов замораживания-оттаивания.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают возможность изготовления мелкозернистого бетона с добавкой МСП, полученной на технологической линии (ОПУ2) на Ломоносовском ГОКе АО «Севералмаз».

#### **8.4 Экономическое обоснование производства механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП)**

##### **8.4.1 Потенциальные рынки сбыта продукта - механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП)**

В ходе реализации проекта из производимого на опытно-промышленном участке (ОПУ) механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП) возможно получать товарный продукт в виде минеральной добавки для бетонных смесей, который можно реализовать на рынке строительных материалов. Данная добавка будет улучшать морозостойкость, реологические, прочностные свойства бетона и уменьшать себестоимость готовой продукции за счет частичной замены цемента на добавку.

Увеличение объемов производства различных добавок постепенно выделяется в самостоятельную и интенсивно развивающуюся отрасль промышленности. Так, в настоящее время в России объем производства бетонов, модифицированных различными по функционалу добавками (рис. 8.4.1.1 – 8.4.1.2), составляет 60-70 % от общего выпуска и этот процент с каждым годом увеличивается (BuisinesStat®).

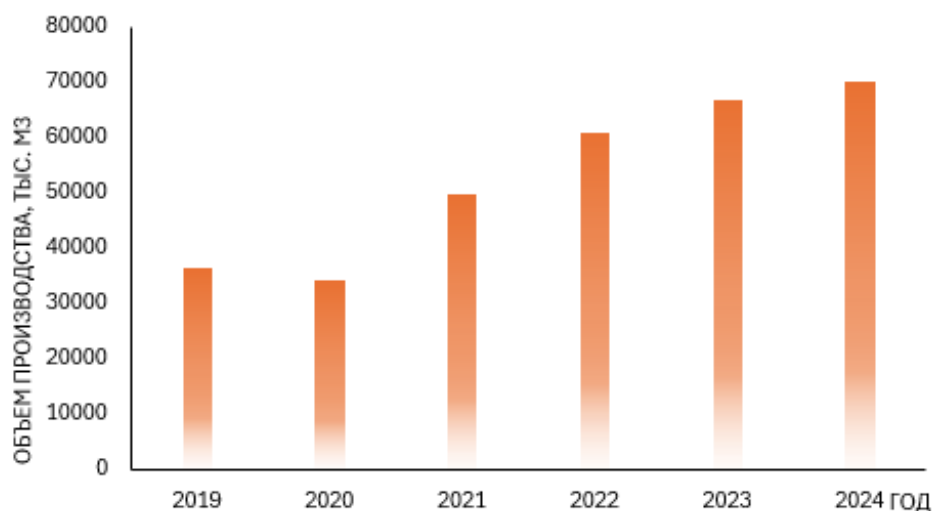


**Рисунок 8.4.1.1-** Динамика производства бетона в РФ

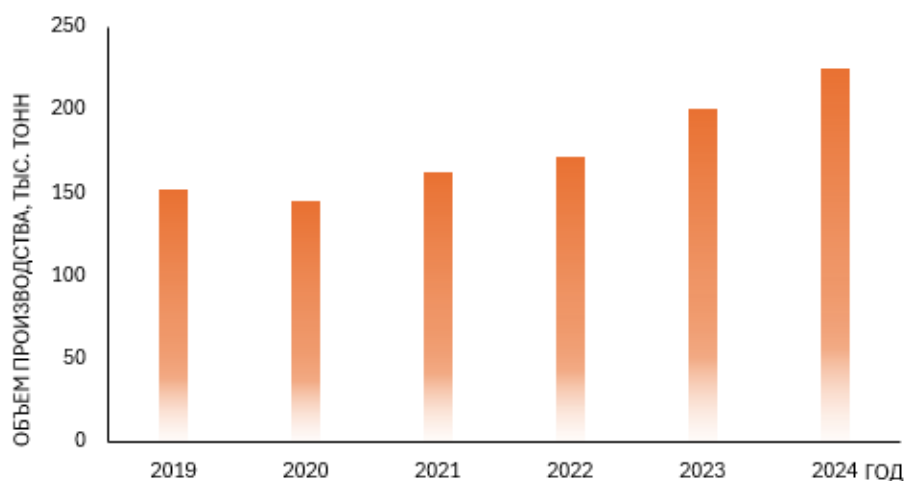


**Рисунок 8.4.1.2 –** Динамика объема рынка готовых добавок для бетонов в РФ

По оценке «Текарт» в 2023-2024 году практически ни одна стройка не обходится без применения пластифицирующих добавок: более 87% производимого товарного бетона и ЖБИ содержат в составе пластификаторы. Производство пластификаторов в России осуществляет более 30 компаний, лидирующие позиции на рынке на протяжении длительного периода занимает ГК «Полипласт» (49% всего рынка добавок).

Мировой рынок добавок к бетону в 2024 году достиг стоимости почти 21,96 млрд. долларов США. Прогнозируется, что благодаря росту строительных проектов по всему миру рынок будет расти в среднем на 4,7 % в год в период с 2022 по 2027 год, достигнув значения почти 29,23 млрд долларов США к 2027 году (рисунок 8.4.1.3).

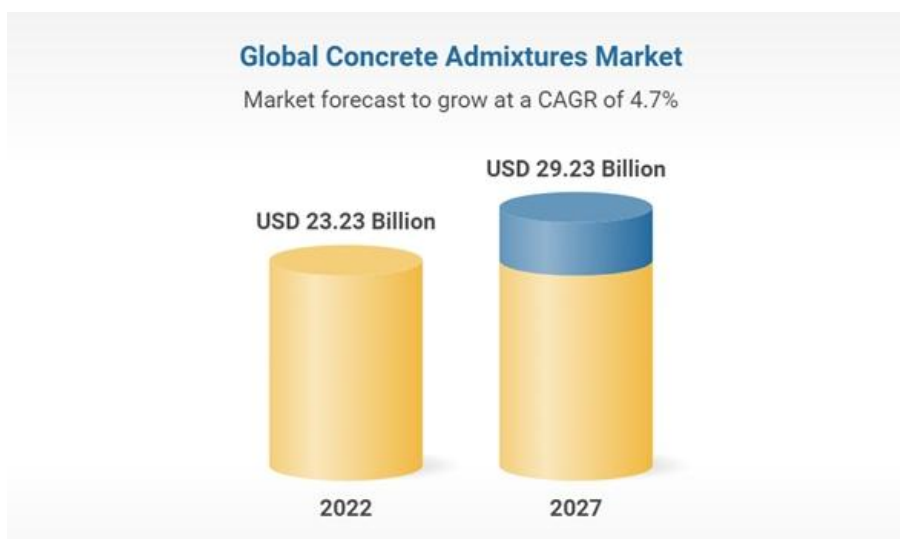


**Рисунок 8.4.1.3** – Прогноз роста мирового спроса на добавки к бетонам [465]

Добавки в бетон относятся к природным или искусственным веществам, которые вводятся в смесь в процессе ее приготовления. Эти добавки доступны в виде готовых к смешиванию форм и в виде отдельных смесей. Такие добавки, как пигменты, вспомогательные вещества для перекачивания и расширяющие агенты, используются в малых дозах и помогают улучшить свойства бетона, такие как долговечность, устойчивость к коррозии и прочность на сжатие, помимо прочего, в дополнение к улучшению конечного результата после затвердевания бетона. Кроме того, добавки к бетону могут значительно улучшить качество инфраструктуры благодаря их способности справляться с суровыми условиями окружающей среды.

Глобальный рынок добавок к бетону в первую очередь определяется ростом строительной активности во всем мире. В связи с растущей урбанизацией и численностью населения увеличение жилищного строительства во всем мире положительно влияет на рост рынка. Кроме того, с увеличением располагаемых доходов на душу населения и последующим повышением уровня жизни рост числа реконструируемых объектов еще больше увеличивает размер рынка в области производства добавок.

Поскольку эти смеси помогают улучшить качество бетона, они способствуют долговечности конструкции, что приводит к увеличению спроса. Кроме того, с постоянным улучшением качества продукции

доступность конкретных продуктов, таких как водопонижающие смеси, гидроизоляционные добавки и воздухововлекающие добавки, еще больше способствуют росту рынка. Кроме того, ожидается, что Азиатско-Тихоокеанский регион будет занимать значительную долю в общем росте рынка в ближайшие годы, благодаря растущим проектам развития в таких странах, как Индия и Китай [466 - 469].

#### **8.4.2 Характеристика отечественного и зарубежного рынка**

В ходе реализации проекта из производимого на ОПУ МСП возможно получать товарный продукт в виде минеральной добавки для бетонных смесей (ОПУ2), который можно реализовать на рынке строительных материалов. Поскольку спрос на добавки (улучшающие морозостойкость, реологические, прочностные свойства бетона и уменьшающие себестоимость готовой продукции за счет частичной замены цемента на добавку) будет зависеть от объемов производства бетонных смесей (в т.ч. товарного бетона) и спроса на них, была произведена характеристика ситуации непосредственно на рынке добавок и бетонных смесей, а также на рынке строительных материалов в целом.

Крупнейшим производителем добавок для бетона является расположенный в Тульской области завод ООО «Полипласт-Новомосковск», входящий в ГК ПОЛИПЛАСТ. Его доля в объеме производства добавок в России составила 64,5% в 2024 г. Так как рынок добавок непосредственно зависит от рынка самих товарных бетонов в РФ, рост конкуренции и отсутствие роста цен на бетонные смеси за прошлые годы фактически заставляли заводы РФ применять более дешевое сырье (в т.ч. техногенное), а производителей добавок выпускать все более бюджетные продукты. Перспективы развития рынка добавок в РФ в ближайшие годы зависят от разработок новых видов продукции, которые будут превосходить предыдущее

поколение как по качественным характеристикам, так и по затратам на их использование (станут экономически выгоднее для потребителей).

По данным Росстата в период 2024 года объемы выпуска строительных материалов выросли относительно аналогичного периода 2022 года по 12-ти из 25-ти основных видов товарной номенклатуры (таблица 8.4.2.1). Рост составил от 2% до 12,2%. Производство бетона, готового для заливки (товарного бетона) в июле 2024 года увеличилось на 9,0% к уровню июля 2023 года и составило 5 888,9 тыс. м<sup>3</sup>. В период 2021-2024 гг. средние цены производителей на бетон, готовый для заливки (товарный бетон) выросли на 23,7%, с 3 720,8 руб/м<sup>3</sup> до 4 602,8 руб/м<sup>3</sup>. Наибольшее увеличение средних цен производителей произошло в 2024 году, тогда темп прироста составил 15,9%. Средняя цена производителей на бетон, готовый для заливки (товарный бетон) в 2024 году выросла на 15,9% к уровню 2023 года и составила 4 602,8 руб/м<sup>3</sup>.

**Таблица 8.4.2.1** – Выпуск основных видов строительных материалов, изделий и конструкций за 2024 год (Росстат [470])

| № п/п | Основные виды строительных материалов, изделий и конструкций                       | 2024 | % к 2023 |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|------|----------|
| 1     | Портландцемент, цемент глиноземистый, цемент шлаковый и аналогичные цементы, млн т | 41,8 | 106,5    |
| 2     | Бетон готовый к заливке (товарный бетон), млн куб. м                               | 32,1 | 112,2    |
| 3     | Плиты из цемента, бетона, искусственного камня, млн кв. м                          | 25,3 | 109,8    |

### 8.4.3 Потенциальные потребители МСП на рынке строительных материалов

Основными потребителями минеральной добавки для бетонных смесей потенциально могут быть предприятия по производству бетонных конструкций по всей России и Архангельской области в частности.

Лидером по выпуску бетонных смесей на протяжении более чем 50 лет остается Центральный федеральный округ. На его долю приходится 13 млн. м<sup>3</sup>, что составляет примерно 1/4 от всего бетона, производимого в России.

Второе место у Северо-Западного ФО - 14% от всероссийского объема, третье - у Приволжского ФО - 11%.

Производственные мощности российских производителей бетона представлены 2 тыс. организаций. ТОП-10 крупнейших предприятий – выпускающих бетонные смеси выглядит следующим образом:

- 1) НМЛК (все подразделения)
- 2) ГОК «Апатит»
- 3) Корпорация «ВСМПО-Ависма»
- 4) «Абинский электрометаллургический завод»
- 5) ГК «Моспромстрой»
- 6) ООО «Востокгеология»
- 7) ООО «Завод Свайных Конструкций» (ЗСК)
- 8) «Домостроительный комбинат №1» (ДСК-1)
- 9) ООО «Норильскникельремонт»
- 10) «Главное военно-строительное управление» (ГВСУ).

В целом эксперты оценивают рынок бетона в России как перспективный. Кроме того, специалисты прогнозируют, что в будущем объемы производства будут наращивать не просто изготовители строительных растворов, а компании, предлагающие полный спектр услуг: подбор марки, доставку, консультации.

В Архангельской области производством бетона занимаются следующие предприятия [471]:

- 1) ОАО «Кузнечевский КСКМ»;
- 2) ОАО «Котласский завод железобетонных изделий МСП №59»;
- 3) ООО «Север-бетон»;
- 4) ООО «Бетон-Архангельск»;
- 5) ООО «СП-Бетон»;
- 6) ООО «Двина ЖБИ»;
- 4) Завод железобетонных изделий;
- 5) ООО «Коряжемские железобетонные изделия».



#### 8.4.4 Источник финансирования технологии производства механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП)

Технология производства минерального сапонитсодержащего порошка (МСП) реализуется в рамках выполнения комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме «Создание высокотехнологичной системы подготовки оборотной воды обогатительной фабрики АО «Севералмаз» с переработкой отходов в товарную продукцию», поддержанного в рамках конкурса на определение получателей субсидий из федерального бюджета на развитие кооперации российских образовательных организаций высшего образования, государственных научных учреждений и организаций реального сектора экономики в целях реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичных производств (XV очередь) Соглашение от 15 февраля 2023 г. № 075-11-2023-013. Для реализации планируется инвестировать за счет средств субсидии 260 млн. рублей из них: на 2023 год – 80 млн. руб., на 2024 год – 90 млн. руб., на 2025 год – 90 млн. руб.

#### 8.4.5 Расчет общей стоимости добавки сапонитсодержащего материала ( $C_{МСП}$ )

Расчет общей стоимости добавки сапонитсодержащего материала ( $C_{МСП}$ ) производили с учетом стоимости ее производства и транспортировки (включая сметную стоимость погрузки/разгрузки).

$$C_{МСП}^{общ.} = C_{МСП} + C_T, \text{ где}$$

$C_{МСП}^{общ.}$  – общая стоимость 1 кг добавки сапонитсодержащего материала (МСП), руб

$C_{МСП}$  – стоимость производства 1 кг добавки сапонитсодержащего материала (МСП), руб

$C_T$  – стоимость транспортировки с учетом погрузки/разгрузки 1 кг добавки сапонитсодержащего материала (МСП), руб

### Определение стоимости производства добавки ( $C_{\text{МСП}}$ )

Для производства добавки из сапонитсодержащего сырья используется технологическая линия, расположенная на Ломоносовском ГОКе АО «Севералмаз», технические характеристики основных агрегатов представлены в таблице 8.4.5.1.

**Таблица 8.4.5.1** - Основные массогабаритные и размерные характеристики оборудования для получения добавки из сапонитсодержащего сырья (МСП)

| № п/п | Наименование оборудования                 | Масса, кг | Габаритные размеры<br>ДхШхВ, м | Потребляемая мощность, кВт |
|-------|-------------------------------------------|-----------|--------------------------------|----------------------------|
| 1     | Приемный бункер, объемом 6 м <sup>3</sup> | 1710      | 2000х2000х1500                 | -                          |
| 2     | Шнековый питатель ПШ-320                  | 830       | 3846х800х612                   | 1,5                        |
| 3     | Туннельная сушилка СК-1 ИК-1250           | 1000      | 1450х14000х1600                | 45                         |
| 4     | Шнековый питатель КВТ-250                 | 580       | 5095х800х601                   | 1,5                        |
| 5     | Элеватор цепной типа ЦО-200               | 1315      | 1245х807х5654                  | 1,5                        |
| 6     | Шнековый питатель КВТ-200                 | 410       | 2100х800х696                   | 1,5                        |
| 7     | Шнековый питатель ПШ-200                  | 470       | 3384х800х969                   | 1,1                        |
| 8     | Бункер, объемом 3 м <sup>3</sup>          | 1357      | 1000х1500х2000                 | -                          |
| 9     | Дробилка молотковая МПС150                | 127       | 800х359х488                    | 2,2                        |
| 10    | Помольный комплекс «Активатор С1000»      | 1200      | 2592х1184х742                  | 37                         |
| 11    | Ленточный конвейер                        | 300       | 2000х800х1500                  | 3                          |
| 12    | Упаковочная станция                       | 300       | 1550х1000х2250                 | 2,5                        |
| 13    | Емкости «Еврокуб»                         | 63        | 1200х1000х1160                 | -                          |
| 14    | Насос                                     | 3,5       | 160х110х290                    | 0,28                       |

Соответственно стоимость помола 1000 кг сапонитсодержащей добавки (МСП) составит:

$$C_{\text{МСП}} = \sum M_i \cdot \mathcal{E} \cdot t$$

где  $M_i$  - мощность электродвигателя агрегата, кВт;  $\mathcal{E}$  - стоимость 1 кВт·ч электроэнергии, руб; согласно [472], цена тарифа во II полугодии 2024 года составляет 5,01 руб./кВт·ч (с учётом НДС);  $t$  – общее время прохождения технологического процесса получения МСП, мин; принимаем 30 минут -

среднее время прохождения сырья по технологической линии, включая стадию упаковки.

$$C_{\text{МСП}} = \sum(M_2 + M_3 + M_4 + M_5 + M_6 + M_7 + M_9 + M_{10} + M_{11} + M_{12} + M_{14}) \cdot \Xi \cdot t = (1,5 + 45 + 1,5 + 1,5 + 1,5 + 1,1 + 2,2 + 37 + 3 + 2,5 + 0,28) \cdot 5,01 \cdot 30 = 97,08 \cdot 5,01 \cdot 30 = 14591,124 \text{ руб}$$

Стоимость 1 кг производства МСП составляет 14,59 руб.

### **Определение стоимости погрузки/разгрузки и транспортировки**

1) Согласно [473] стоимость погрузки/разгрузки материалов, перевозимых в мешках и пакетах, массой одного места до 51 кг составляет 107,85 руб/тонн, из расчета грузоперевозки автомобиля бортового 15 т:

$$107,85 \cdot 15 = 1617,75 \text{ руб.}$$

2) Для расчета расходов по транспортировке МСП были приняты следующие параметры:

- тип автомобиля: бортовой автомобиль;
- грузоподъемность: 15 т;
- расстояние: 113 км;
- I класс груза;

- сметная цена за перевозку 1 т = 492,33 руб, таким образом за 15 т:  
 $492,33 \cdot 15 = 7384,95 \text{ руб}$

Кроме того, необходимо учитывать надбавку за пробег до места выполнения работ и возвращение по окончании работ в размере 2,87 руб. за 1 км:  $2,87 \cdot 113 = 324,31 \text{ руб.}$

На основе этого сметная стоимость на транспортировку в текущих (прогнозных) ценах транспортировки 15 т сапонитсодержащей добавки составила

$$1617,75 + 7384,95 + 324,31 = 9327,01 \text{ руб.}$$

$$9327,01 \text{ руб.} + \text{НДС (20 \%)} = 9327,01 + 1865,402 = 11192,412 \text{ руб.}$$

Стоимость транспортировки сапонитсодержащей добавки (МСП) составила 746,16 руб/т или 0,75 руб/кг.

Таким образом общая стоимость производства МСП составит 15,33 руб/кг:

$$C_{\text{МСП}}^{\text{Общ.}} = 14,59 + 0,75 = 15,33 \text{ руб}$$

### 8.5 Разработка способов контроля качества и испытаний

В данном разделе диссертационной работы не будут рассматриваться традиционные методы и способы определения основных характеристик порошковых систем и оценки качества конечного продукта при их использовании (гранулометрический состав, удельная площадь поверхности, элементный состав и пр.). Кроме того, следует напомнить, что важнейшей характеристикой порошковых систем является активность поверхности, поверхностная энергия, способы экспериментального определения информационных параметров для расчета этих величин даны нами во второй главе и активно использовались при выполнении диссертации для различных объектов исследования.

В материале этой главы будут изложены новые принципы измерения пуццолановой активности порошков, вяжущих свойств, неразрушающий экспресс-метод измерения прочности при сжатии бетона, способ определения состава сухой строительной смеси и т.д.

1. Потенциометрический метод оценки пуццолановой активности высокодисперсных материалов [460]. Важным показателем высокодисперсных материалов, в частности, глинистых, определяющим эффективность их применения и характеризующим способность активных компонентов в их составе взаимодействовать с гидроксидом кальция, является пуццолановая активность, для оценки которой применяют различные методы. Эффективными являются потенциометрические методы с использованием ион-селективного электрода с рСа-функцией. Метод основан на измерении электродного потенциала, функционально связанного с изменением концентрации (активности) ионов кальция в анализируемых растворах как

основным информационным параметром пуццолановой реакции. По полученным данным изменения потенциала ион-селективного электрода рассчитываются емкость поглощения оксида кальция и коэффициент гидравлической активности порошка.

2. Выделение твердой фазы из суспензии оборотной воды основано на действии добавляемых реагентов, концентрация которых в реакционной среде определяется количеством взвешенных веществ (ВВ) в суспензии. Для оперативного контроля за величиной ВВ в поступающей на обработку суспензии разработана полезная модель «Модульное устройство для определения содержания взвешенных частиц в коллоидных системах» [463]. Полезная модель относится к области анализа золь и суспензий с помощью оптических средств.

3. В производственном процессе очень важно иметь сведения о содержании непосредственно сапонита в получаемом сгущенном сапонитсодержащем продукте (кек) в результате осуществляемого процесса осветления оборотной воды. Для этих целей разработан способ определения параметров набухания сапонитсодержащего материала и устройство к испытательной машине для его определения [464]. Изобретение относится к области исследования параметров набухания сапонитсодержащего материала и может быть использовано для определения содержания в нем набухающего глинистого минерала сапонита, в том числе при комплексной оценке пригодности сапонитсодержащего материала для производства механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП) и других альтернативных коммерческих продуктов для инженерных барьеров, катализаторов, катионообменников, сорбентов, фильтров, мембран, керамики и др.

4. Одним из вариантов использования минерального высокодисперсного сапонитсодержащего порошка является его добавка в цементы. В этом случае возникает задача, связанная с определением активности создаваемого композита. Для экспресс-оценки этого параметра разработан способ

определения активности цемента [292] по предварительно построенной калибровочной зависимости. Опытные образцы изготавливают в виде запрессовок испытываемой смеси (нагрузка 12 т, время выдержки 3 мин), на образцы наносят каплю рабочего раствора (50% водный раствор глицерина для обеспечения необходимой вязкости этого раствора), измеряют краевой угол, рассчитывают его косинус. Калибровочная зависимость прочности на сжатие для балочек из цемента разных марок от значения косинуса краевого угла смачивания их поверхности рабочей жидкостью представляет собой линейное уравнение, по которому рассчитывают значение активности испытываемой смеси.

5. Для определения состава (количественного соотношения компонентов) сухой строительной смеси для бетона с добавкой сапонитсодержащего порошка можно использовать «Способ определения состава сухой строительной смеси» [474], включающий подбор состава и перемешивания исходных компонентов, изготовления компактов разного состава путем запрессовки смеси под избыточным давлением, далее на поверхность каждого компакта наносят метки каплями жидкости (водные растворы этанола разной концентрации), измеряют углы смачивания испытываемых образцов  $\theta$ , строят график функциональной зависимости  $\cos\theta - 1 = f(1/\sigma_{ж})$ , где  $\sigma_{ж}$  – поверхностное натяжение жидкости, определяют тангенс угла наклона данной зависимости и строят график зависимости этого параметра от количественного содержания компонентов в смеси. По точке перелома данного графика определяют оптимальное содержание компонентов смеси. Таким образом, данный способ практически реализует использование аналоговой величины постоянной Гамакера. Ранее во второй главе диссертации показано, что аналоговая постоянная Гамакера определяет природу материала. Этот факт дал возможность разработать способ определения предела прочности при сжатии бетонного композита [509] при выполнении подобных (описанных выше) операций, только в качестве

испытуемого объекта используется образец бетона, а калибровочная зависимость связывает (для таких же рабочих растворов) тангенс угла наклона функции  $\cos\theta - 1 = f(1/\sigma_{\text{ж}})$  с определяемой физико-механической характеристикой.

6. Прототипом созданной и реализуемой в настоящее время технологии выделения твердой фазы из суспензии оборотной воды с использованием в качестве основного технологического аппарата – сгустителя (раздел 8.1) является «Устройство для моделирования процесса осветления технологической воды на предприятиях горнодобывающей промышленности» [462]. Устройство конструктивно содержит трехкамерный отстойник с зоной для осветления воды и с зоной для накопления осадка, а также систему отвода осветленной воды, автоматическим дозатором коагулянта и регуляторами потока технологической воды в виде перистальтических насосов. На его основании был разработан способ осветления сапонитовой глинистой суспензии [461].

## 8.6 Апробация и внедрение результатов исследований

С целью подтверждения состоятельности предложенных составов и принципов получения композиционных материалов различного функционального назначения с использованием природного минерального и техногенного сырья:

- разработан стандарт организации СТО 11-27.1.5-2018 «Мелкозернистый бетон с использованием минеральной добавки. Технические условия» (Приложение В). Разработанные составы внедрены при изготовлении стеновых панелей зданий на предприятии ООО «Динамика» (Приложение А);

- разработаны нормативные документы: стандарт организации СТО 02.12.7-2022 «Сапонитсодержащее вяжущее для теплоизоляционных материалов. Технические условия» (Приложение Г), технологический

регламент на производство теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна и сапонитсодержащего материала (Приложение Д), технологический регламент на производство конструкционно-теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна и сапонитсодержащего материала (Приложение Е); разработанные составы (готовая партия теплоизоляционных плит на сапонитсодержащем вяжущем марки ПМ40) были использованы на объекте малоэтажного строительства при монтаже теплоизоляции цокольного этажа на предприятии ООО «Некст» (г. Архангельск) (Приложение Б).

Промышленная апробация технологии получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП), соответствующего ГОСТ Р 56196-2014 «Добавки активные минеральные для цементов. Общие технические условия» осуществляется на базе опытно-промышленного узла №2 (ОПУ2) на Ломоносовском ГОКе АО «Севералмаз» (Архангельская область) согласно разработанному Предварительному проекту создания технологической линии по производству МСП (ППТП2). Для этой цели (разработки ППТП2, и, непосредственно, запуска технологической линии) предварительно созданы нормативные и технические документы (Приложение Ж-3):

- доработанный технологический регламент № 7-ВН-1426-ПЗ «Технологический регламент получения оборотной воды из хвостохранилища обогатительной фабрики АО «Севералмаз», обеспечивающего оборотное водоснабжение требуемого качества, на основе проведенных исследований Metso Outotec (в 2021 году)», для проведения исследовательских испытаний технологического процесса ТП1 в лабораторных условиях;
- программа и методика исследовательских испытаний «Осветление оборотной воды обогатительной фабрики АО «Севералмаз»;
- лабораторный регламент «Осветление оборотной воды обогатительной фабрики АО «Севералмаз»;



- разовый регламент на осветление оборотной воды (ТП 1) с применением ОПУ1, предназначенной для использования в системе оборотного водоснабжения обогатительной фабрики АО «Севералмаз»;

- лабораторный регламент для проведения исследовательских испытаний на стандартном лабораторном оборудовании технологического процесса (ТП2) получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП);

- программа и методика исследовательских испытаний, включающая сравнительный анализ физико-химических, органолептических и гранулометрических характеристик МСП с аналогами на основании ранее проведенных исследований;

- временный регламент на технологический процесс (ТП 1) с применением ОПУ1;

- лабораторный регламент для проведения исследовательских испытаний на стандартном лабораторном оборудовании технологического процесса (ТП2) получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП);

- программа и методики исследовательских испытаний экспериментальной партии МСП в лабораторных условиях.

Результаты экспериментальных исследований и теоретические положения, полученные при выполнении диссертационной работы, используются кафедрой «Материаловедения, реставрации и экологии в строительстве» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям: 08.03.01 «Строительство» профили «Промышленное и гражданское строительство», «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций» и «Экологическая безопасность строительства»; 08.04.01 «Строительство» магистерская

программа «Промышленное и гражданское строительство в холодном климате» (Приложение И).

### 8.7 Экономическая составляющая производства мелкозернистого бетона с добавкой механоактивированного сапонитсодержащего порошка

На основе данных, приведенных нами в п. 8.4.5, произведем расчет экономической составляющей (стоимости 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси). Составы мелкозернистых бетонов приведены на рисунке 8.7.1. Для составов №1 и №2 принимаем В/Ц 0,50, проектируемый класс бетона - В50, марка по морозостойкости F<sub>1300</sub>.

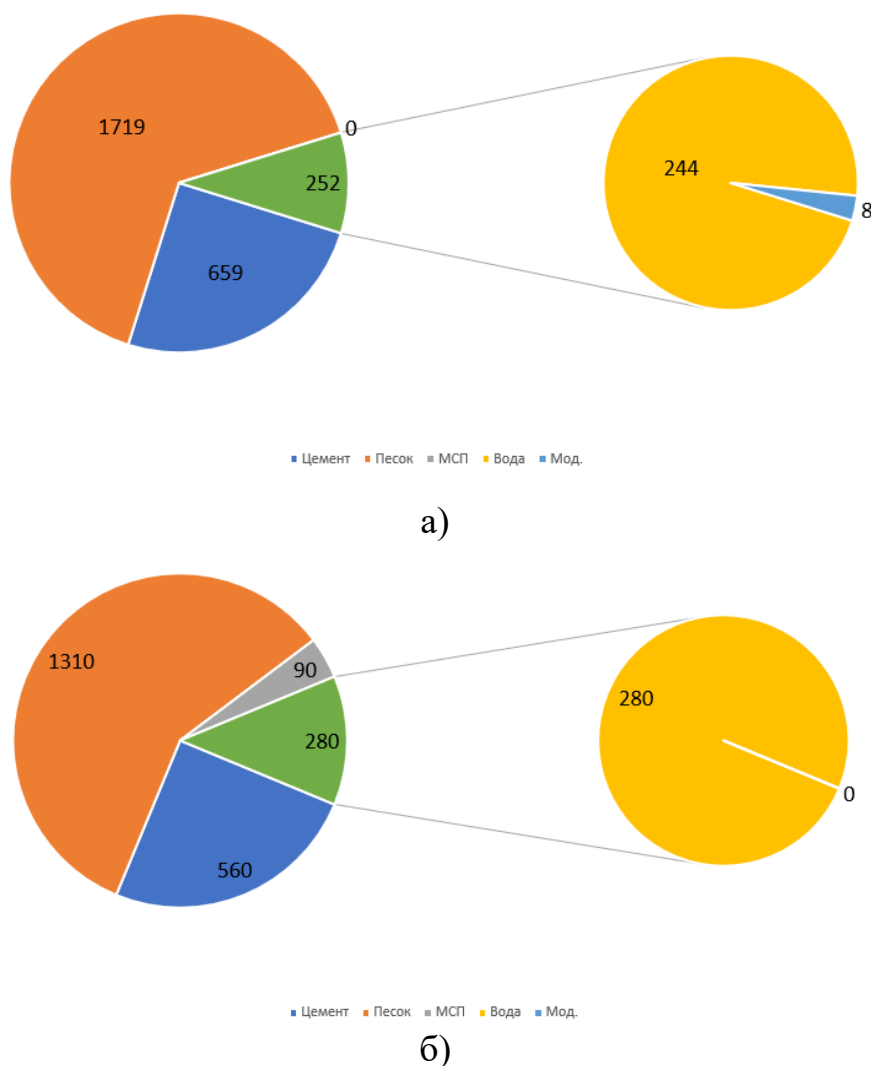


**Рисунок 8.7.1** - Составы морозостойких мелкозернистых бетонов: а) №1 (без МСП); б) №2 (с МСП)

Стоимость компонентов для расчета цены 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси по состоянию на 2024 год представлены в таблице 8.7.1.

**Таблица 8.7.1** – Стоимость компонентов для изготовления 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси (из расчета за 1 кг) в Архангельской области

| Цена компонента, руб                                |                                           |                 |                            |       |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|----------------------------|-------|
| Портландцемент ЦЕМ II/A-III компании «Мордовцемент» | Строительный песок месторождения «Кеницы» | Вода затворения | Модификатор «АКМ-30Ультра» | МСП   |
| 6,50                                                | 1,50                                      | 0,064           | 160,00                     | 15,33 |

Таким образом, зная стоимость сапонитсодержащей добавки (МСП) и стоимость компонентов для получения 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси произведем расчет стоимости следующих составов: стандартного (с добавкой модификатора) и опытного (с заменой добавки модификатора на МСП) (таблица 8.7.2).

**Таблица 8.7.2** – Расчет стоимости компонентов (за 1 кг) на приготовление 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси

| Показатель                                                                       | Стандартный состав | Опытный состав |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|
| <b>Портландцемент</b>                                                            |                    |                |
| Стоимость за 1 кг, руб                                                           | 6,50               |                |
| Требуемое количество, кг                                                         | 659                | 560            |
| Общая стоимость компонента на приготовление 1 м <sup>3</sup> бетонной смеси, руб | 4283,5             | 3640           |
| <b>Строительный песок</b>                                                        |                    |                |
| Стоимость за 1 кг, руб                                                           | 1,50               |                |
| Требуемое количество, кг                                                         | 1719               | 1310           |
| Общая стоимость компонента на приготовление 1 м <sup>3</sup> бетонной смеси, руб | 2578,5             | 1965           |
| <b>Вода затворения</b>                                                           |                    |                |
| Стоимость за 1 кг, руб                                                           | 0,064              |                |
| Требуемое количество, кг                                                         | 244                | 15,61          |
| Общая стоимость компонента на приготовление 1 м <sup>3</sup> бетонной смеси, руб | 280                | 17,92          |
| <b>Модификатор «АКМ-30Ультра»</b>                                                |                    |                |
| Стоимость за 1 кг, руб                                                           | 160,00             |                |
| Требуемое количество, кг                                                         | 8                  | -              |
| Общая стоимость компонента на приготовление 1 м <sup>3</sup> бетонной смеси, руб | 1280               | -              |
| <b>Механоактивированный сапонитсодержащий порошок (МСП)</b>                      |                    |                |
| Стоимость за 1 кг, руб                                                           | 15,33              |                |
| Требуемое количество, кг                                                         | -                  | 90             |
| Общая стоимость компонента на приготовление 1 м <sup>3</sup> бетонной смеси, руб | -                  | 1379,7         |
| <b>ИТОГО:</b>                                                                    | 8157,61            | 7002,62        |

Исходя из представленных в пятой главе исследований, МСП в высокодисперсном состоянии повышает прочность бетона в 2 раза. Таким образом, приведенный расчет стоимости мелкозернистого бетона с высокодисперсной добавкой МСП будет соответствовать стоимости приготовления 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси класса В50. Поэтому целесообразно проводить сравнение стоимости составов опытного с МСП и контрольного - без добавки МСП класса В50. Разница в цене составит 1154,99 руб, а экономический эффект - 14 %.

### **8.8 Экономическая составляющая производства минеральных теплоизоляционных материалов с сапонитсодержащим вяжущим**

Для подтверждения экономической целесообразности использования вяжущего на основе МСП в работе [412] представлен расчет стоимости материалов для теплоизоляции на основе связующего - фенолформальдегидной смолы и минерального вяжущего – сапонитсодержащей добавки МСП. Основные ценообразующие показатели представлены в таблице 8.8.1.

**Таблица 8.8.1** – Ценообразующие показатели для расчета экономической эффективности замены фенолформальдегидного связующего на минеральное вяжущее для производства минераловатных плит (ПМ-40)

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Общая стоимость добавки МСП                                                                                                                                                                                        | 746,16 руб за 1 тонну                                            |
| Для производства минераловатных мягких плит (ПМ-40)                                                                                                                                                                |                                                                  |
| Стоимость связующего для производства 1 м <sup>3</sup> теплоизоляционного изделия на синтетическом связующем составляет 33,83 руб.                                                                                 | Стоимость 1 кг минерального вяжущего (МСП) составляет 15,33 руб. |
| Следовательно, экономический эффект замены фенолформальдегидного связующего на сапонитсодержащее вяжущее при производстве 1 м <sup>3</sup> теплоизоляционных плит марки ПМ-40 составит $33,83 - 15,33 = 18,5$ руб. |                                                                  |

В исследовании, представленном в работе [412], был проведен расчет экономической эффективности производства конструкционно-теплоизоляционных композитов, основанных на МСП в качестве вяжущего и

базальтовых волокон, а также осуществлено сравнение их себестоимости с аналогичным материалом – пенобетоном марки с плотностью D800, характеризующимся сопоставимыми физико-механическими свойствами.

Исходя из проведенных расчетов, ориентировочная себестоимость производства 1 м<sup>3</sup> данного композита, состоящего из 75% базальтовых волокон и 25% сапонитсодержащего материала, составляет 1821,2 руб. Аналогичным образом, стоимость изготовления 1 м<sup>3</sup> пенобетона марки D800 была оценена в 3406 руб, что позволяет провести объективное сравнительное исследование. Таким образом, расчетный экономический эффект от внедрения технологии производства сапонит-базальтовых теплоизоляционных материалов составляет порядка 1584 руб на 1 м<sup>3</sup> изделий.

## **8.9 Выводы по главе**

1. Усовершенствована технология выделения сапонитсодержащей твердой фазы из суспензии оборотной воды путем сочетания трехступенчатой системы разрушения ее агрегативной устойчивости. Первая ступень основана на вводе в реакционную систему электролита-коагулянта (водного раствора бишофита), вторая ступень связана с выдерживанием реакционной смеси для снятия электрокинетического потенциала с поверхности взвешенных частиц, третья – флокуляции за счет введения в уже подготовленную суспензию реагента SNF1064. Для функционирования усовершенствованной технологической линии разработаны корректирующие положения во временный регламент эксплуатации технологического процесса.

2. Разработана технология получения из выделенной твердой фазы механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП) с требуемыми качественными характеристиками. Данная технология реализована в цепи аппаратов, позволяющих доводить поступающий на переработку кек до заданной остаточной влажности путем использования туннельной инфракрасной сушки, предварительного дробления высушенного материала и

финишной его механоактивации до заданной удельной поверхности путем помола на шаровой мельнице. Разработан технологический регламент получения минерального сапонитсодержащего порошка. Производительность технологической линии по конечному продукту достигает 1 т/ч.

3. Апробация и внедрение предложенных научно-обоснованных решений осуществлена в лабораторных и промышленных условиях на действующих предприятиях, а также в образовательном процессе при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов.

4. Подписан ряд соглашений с действующими предприятиями г. Архангельска о практическом применении полученного МСП (Приложение К-Р).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения сапонитсодержащего отхода обогащения кимберлитовых руд в качестве сырья для производства строительных композитов различного функционального назначения.

Разработаны физико-химические основы получения и рационального использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП), полученного в процессе механоактивации твердой фазы, выделенной из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд при производстве строительных композитов различного назначения, заключающиеся в последовательной оценке: энергетических параметров сырьевых компонентов; результативности механоактивации материалов, определяемой по критериям активности поверхности и фрактальной размерности; характера функциональной взаимосвязи между характеристиками компонентов системы, участвующих в процессах структурообразования.

Предложена энергетическая модель оценки механоактивации по критериям активности поверхности и фрактальной размерности. Введенное понятие активности поверхности порошков характеризует долю общего запаса генетически обусловленной потенциальной энергии системы, перешедшей в поверхностную энергию при механоактивации сырья. Фрактальная размерность является показателем изменения морфологии поверхности, образованной частицами дисперсного материала. Установлена корреляционная зависимость активности поверхности с теплотой гидратации и фазово-структурной неоднородностью (количеством аморфной приповерхностной фазы) материала.

Доказана эффективность использования аналоговой величины постоянной Гамакера ( $A_m$ ) как критерия выбора дисперсных компонентов,

композиция из которых способствует проявлению системного синергетического эффекта при достижении максимальной консолидации композиции. Показано, что ключевым фактором для определения функциональной взаимосвязи между характеристиками компонентов системы, участвующих в процессах структурообразования при создании порошковых смесей, является величина константы Ван-дер-Ваальсового взаимодействия дисперсных компонентов, которая связана с постоянной Гамакера. Разработаны методические приемы экспериментального определения  $A_m$  для минеральных порошковых систем, дана динамика изменения данного параметра при проведении процесса механоактивации сапонитсодержащего материала и полиминеральных песков ААП.

Предложены термодинамические модели, определяющие характер функциональной взаимосвязи между степенью измельчения, величиной изменения поверхностной энергии и значением удельной поверхности порошковых минеральных систем. Адекватность действия моделей продемонстрирована на системе «МСП (как модификатор для бетона) – полиминеральный песок», при этом установлено, что для данной системы существует область термодинамической совместимости компонентов, которая характеризуется активизацией процессов структурообразования и, как следствие, самопроизвольной консолидацией зерен в системе «клинкерные минералы – вода – модификатор – заполнитель».

Разработаны методы и критерии оценки эффективности физико-химических процессов, протекающих при механоактивации компонентов, и математические модели, описывающие параметры структуры сырьевых материалов, определяющие свойства строительных композитов.

Установлен характер влияния водосорбционной активности МСП, как минерального модификатора для мелкозернистых бетонов, на процессы структурообразования композита, заключающийся в: пластифицирующем действии МСП на этапе приготовления бетонной смеси; связывании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидратации клинкерных минералов с образованием



гидросиликатов кальция второй генерации на этапе набора прочности; пролонгированной дегидратации сапонита с выделением связанной воды и ее участием в процессах гидратации в более поздние сроки твердения бетона.

Обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения МСП в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных композиционных минераловатных изделий, получаемых на основе базальтового волокна. Предложен механизм структурообразования термостойкого сапонит-базальтового материала, заключающийся в последовательно протекающих при термообработке (850–900 °С) процессах дегидратации слоистых алюмосиликатов МСП и последующей перекристаллизации в минералы группы оливина. Трансформация минеральных фаз МСП обеспечивает адгезионное связывание базальтовых волокон с формированием прочного стекловолокнистого композиционного материала, сохраняющего стабильность свойств и структуры при температуре эксплуатации до 1000 °С.

Выявлены условия и предложен механизм кристаллохимических трансформаций МСП при высокотемпературном воздействии. Сушка МСП до постоянной массы при температуре не выше 50 °С обеспечивает удаление свободной воды из кристаллической решетки сапонита. Механоактивация материала, содержащего в кристаллической решетке связанную воду, до адсорбционной  $S_{уд}$  не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг обеспечивает переход трехслойной структуры сапонита в двухслойную, характерную для серпентина. Обжиг при температуре 700–800 °С способствует дальнейшей трансформации серпентина в форстерит. Финишный помол до  $S_{уд}$  не ниже 1500 м<sup>2</sup>/кг, сопровождающийся окислением силиката магния под влиянием углекислого газа воздуха, приводит к синтезу магнезита. Последующий обжиг полученного полуфабриката при температуре 700–750 °С обеспечивает разложение карбоната магния и позволяет получить магнезиальное вяжущее. Это открывает перспективы для использования МСП в качестве сырья для производства магнезиального цемента.

Предложен способ выделения с последующим концентрированием твердой сапонитсодержащей фазы из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд горнообогатительных предприятий ААП. Данный способ позволяет снизить концентрацию взвешенных веществ в осветленной воде не выше 20 г/л и получить продукт (кек) с остаточной влажностью не выше 30%. Разработана технология получения МСП (путем переработки кека) со следующими характеристиками: размер частиц 0,0005–0,1 мм; удельная поверхность не менее 300 м<sup>2</sup>/кг; влажность не более 3%; плотность не менее 1250 кг/м<sup>3</sup>.

Разработаны составы мелкозернистых бетонов с использованием МСП в качестве минеральной модифицирующей добавки, позволяющие получать бетоны с пределом прочности при сжатии до 73 МПа, морозостойкостью не ниже F<sub>1300</sub> и водонепроницаемостью до W10.

Разработаны составы и технологические параметры изготовления сапонит-базальтовых минеральных композиций, получаемых на основе базальтового волокна, позволяющие получать теплоизоляционный композит с плотностью 40–43 кг/м<sup>3</sup>, коэффициентом теплопроводности 0,039–0,040 Вт/(м·К), сжимаемостью 22–25%, влажностью не более 1%; сапонит-базальтовый конструкционно-теплоизоляционный композит с плотностью 679–835 кг/м<sup>3</sup>; прочностью на сжатие 1,6–3,8 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,104–0,137 Вт/(м·К), водопоглощением 25–27%, морозостойкостью 25–35 циклов.

**Актуальность**, научная состоятельность и фундаментальность работы подтверждается ее выполнением при финансовой поддержке в рамках финансируемых фундаментальных НИР из различных источников: ГК № 14.518.11.7018 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы»; РНФ 22-23-00047, 23-13-20013; Соглашения в рамках постановления Правительства РФ от 9 апреля 2010 года № 218 № 124-10-22-СА от 19.10.2022.

Полученные результаты могут быть **рекомендованы** для использования: в исследовательских целях – при оценке эффективности физико-химических процессов, протекающих при механоактивации сырьевых компонентов и структурообразовании строительных композитов, получаемых на основе порошковых систем (в части установления: энергетических параметров сырьевых компонентов; результативности механоактивации материалов, определяемой по критериям активности поверхности и фрактальной размерности; функциональной взаимосвязи между характеристиками компонентов, участвующих в процессах структурообразования); в производстве – при получении строительных композитов для промышленного и гражданского строительства; в образовании – при подготовке бакалавров, магистров и кадров высшей квалификации.

**Перспективы дальнейших исследований** следует рассматривать в направлении расширения спектра строительных материалов, получаемых с использованием МСП; совершенствования способа выделения твердой сапонитсодержащей фазы из суспензии оборотной воды и технологий переработки ССМ для получения различных видов продукции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тутыгин, А. С.* Природные сырьевые материалы строительного назначения в Северо-Арктическом регионе. Минерально-сырьевая база Архангельской области / А. С. Тутыгин, М. А. Фролова, С. Е. Аксенов, Т. А. Махова, И.Ю Заручевных, А. М. Айзенштадт, А. Л. Невзоров, В. С. Лесовик. – Архангельск: С(А)ФУ, 2011. – 148 с.
2. *GeologyScience.ru:* сервис поиска геологических данных [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://geologyscience.ru/search-data/> (дата обращения 02.02.2024) - Загл. с экрана.
3. *Афанасьев, Н. Д.* Экология арктических зон: вызовы и перспективы / Н. Д. Афанасьев, В. Е. Румянцева, Д. А. Смирнов // Актуальные экологические проблемы современных городов: Сборник материалов II национальной научно-практической конференции с международным участием. – Иваново: Ивановский государственный политехнический университет. - 2025. – С. 18-21.
4. *Лесовик, В. С.* Геоника. Предмет и задачи / В. С. Лесовик. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. - 219 с.
5. *Румянцева, В. Е.* Развитие теории управления потенциалом долговечности строительных материалов и конструкций / В. Е. Румянцева // Актуальные вопросы архитектуры и строительства: Материалы двадцать второй Международной научно-технической конференции, посвященной 105-летию со дня рождения В.А. Карташова. - Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева. - 2024. - С. 304-308.
6. *Прокофьев, Е. И.* Тенденции развития геонического подхода в архитектуре / Е. И. Прокофьев, Д. В. Серегин, А. М. Сулейманов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2024. – № 3(69). – С. 160-176.

7. Зуев, В.В. Кристаллоэнергетика как основа оценки магнизиальных свойств твердых материалов (включая магнизиальные цементы) / В. В. Зуев, Л. Н. Поцелуева, Ю. Д. Гончаров. - Санкт-Петербург, 2006. – 139 с.

8. Толстой, А.Д. Повышение эффективности модифицированных многокомпонентных строительных композитов: дисс.... д-р техн. наук: 05.23.05 / Толстой Александр Дмитриевич. - Белгород, 2020. – 424 с.

9. Лесовик, В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород / В. С. Лесовик. - М.: Ассоциация строительных ВУЗов. - 2006. – 526 с.

10. Абрамовская, И. Р. Расчет энергоемкости горных пород как сырья для производства строительных материалов / И. Р. Абрамовская, А. М. Айзенштадт, Л. А. Вешнякова, М. А. Фролова, В. С. Лесовик, С. А. Казлитин // Промышленное и гражданское строительство. – 2012. - №10. – С. 23-25.

11. Абрамовская, И. Р. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород / И. Р. Абрамовская, А. М. Айзенштадт, Л. А. Вешнякова, М. А. Фролова, А. С. Тутыгин // Нанотехнологии в строительстве (электронный журнал). – 2013. – № 3. – С. 56-65.

12. Айзенштадт, А. М. Уникальный научно-исследовательский стенд «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» / А. М. Айзенштадт, А. С. Тутыгин, М. А. Фролова, Л. А. Вешнякова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2012. - №11. – С. 14-15.

13. Айзенштадт, А. М. Наносистемы и нанотехнологии в строительстве / А. М. Айзенштадт, А. С. Тутыгин, М. А. Фролова. – Архангельск: ОАО Соломбальская типография. - 2014. – 189 с.

14. Вешнякова, Л. А. Оценка энергетического состояния сырья для получения строительных материалов / Л. А. Вешнякова, М. А. Фролова, А. М. Айзенштадт // Строительные материалы. - 2012. - № 10. - С. 53–55.

15. Гридчин, А. М. Строительные материалы для эксплуатации в экстремальных условиях: учебное пособие / А. М. Гридчин, Ю. М. Баженов, В. С. Лесовик и др. – М.: Изд-во АСВ; Белгород: Изд-во БГТУ. - 2008. – 595 с.

16. *Гельфман, М. И.* Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – СПб.: Издательство «Лань». - 2008. - 336 с.
17. *Полак, А. Ф.* Твердение минеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак, В.В. Бабков, Е.П. Андреева. – Уфа: Башк.кн.изд-во. - 1990. – 216 с.
18. ГОСТ Р 52129-2003 Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия. Дата введения: 2003-10-01. Дата утверждения: Постановлением Госстроя России от 27 июня 2003 года №119.
19. *Высоцкая, М.А.* Асфальтобетон с применением известьсодержащих минеральных порошков: дисс. ...канд. техн. наук: 05.23.05 / Высоцкая Марина Алексеевна. – Свердловск, 2004. - 210 с.
20. *Гончарова, Т.П.* Технологические особенности создания рулонных кровельных материалов на основе базальтовых наполнителей и полиэтиленовых плёнок: дисс. ...канд. техн. наук: 05.17.06 / Гончарова Татьяна Павловна. - Саратов, 2007. - 105 с.
21. *Инин, А.Е.* Разработка составов теплоизоляционных покрытий на основе тонкодисперсных минеральных наполнителей: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Инин Андрей Евгеньевич. – Пенза, 2016. – 170 с.
22. *Сергута, А.М.* Технология получения и применения минеральных порошков, активированных лесохимическими реагентами, для строительства лесовозных автодорог: дисс. ...канд. техн. наук: 05.21.01 / Сергута Александр Михайлович. - СПб, 2005. - 167 с.
23. *Карабут, Л.А.* Редиспергируемый порошкообразный минерально-полимерный материал для модификации минеральных вяжущих систем: дисс. ...канд. техн. наук: 05.23.05 / Карабут Людмила Алексеевна. – Челябинск, 2003. - 148 с.
24. *Бобрышев, А.Н.* Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем / А.Н. Бобрышев, В.Т. Ерофеев, В.Н. Козомазов. - СПб.: Наука, 2012. - 476 с.

25. *Королев, Е.В.* Композиционные материалы как полидисперсные системы. Эффективные модели / Е.В. Королев, А.Н. Гришина, А.М. Айзенштадт // Региональная архитектура и строительство. - 2021.- № 3. - С.16-25.

26. Нанонаука и нанотехнологии: Энциклопедия систем жизнеобеспечения / гл. соред.: О. О. Аваделькарим, Ч. Бай, С. П. Капица. - М.: МИРЭА. - 2009. - 992 с.

27. *Степанищев, Н.А.* «Наноккомпозиты: проблемы наполнения» / Н.А. Степанищев // «Пластикс». - 2010. - № 4 (86). - С. 23-27.

28. Природные пески в производстве строительных материалов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.tpribor.ru/antalog3.html> (дата обращения 06.12.2023) - Загл. с экрана.

29. Влияние тонкодисперсных минеральных наполнителей на прочность бетона – Режим доступа: <http://dh.ufacom.ru/Articlefiller.html> (дата обращения 08.04.2023) - Загл. с экрана.

30. *Крекшин, В.Е.* О влиянии тонкодисперсных фракций песка на микроструктуру бетона / В.Е. Крекшин // «Соверш. стр-ва назем. объектов нефт. и газ. пром-сти»: сб. науч. трудов НПО «Гидротрубопровод». - М. - 1990. - С. 23–26.

31. *Ядыгина, В.В.* Управление процессами формирования и качества строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья: монография / В.В. Ядыгина. – М.: Изд-во АСВ, 2009. - 374 с.

32. *Баженов, Ю.М.* Новому веку – новые бетоны / Ю.М. Баженов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2000. - №2. – С. 10-11.

33. *Гордон, С.С.* Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях / С.С. Гордон. – М.: Стройиздат, 1969. – 151 с.

34. *Farran, Y.* Contribution mineralogique a l'etude de l'adherence entre les constituants hydrates des ciments et les materiels enrolos / Y. Farran // Rev. mater. Constr. Et. Trav. Publigs. – Paris, 1965.– P. 97 - 98.

35. *Пинус, Э.Р.* Исследование зоны контакта между вяжущим и заполнителем в дорожном бетоне: автореф. дисс. ...канд. техн. наук: науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона / Пинус Эмиль Рувимович. - Москва, 1964. – 24 с.

36. *Красильников, К.Г.* Физико-химические особенности адгезии и контактного взаимодействия цементного вяжущего и заполнителей в бетонах / К.Г. Красильников, С.Х. Ярлушкина // Тезисы докл. 7-й Всес. Конф. по коллоидной химии и физ. хим. механике. – 1977. - С. 222–223.

37. *Ольгинский, А.Г.* Влияние удельной поверхности мономинеральных наполнителей на структурообразование цементных микробетонов / А.Г. Ольгинский // Харьков: ХИИТ - М.: Транспорт, 1969. - Вып. 109. - С. 45–50.

38. *Королев, Е.В.* Big Data и параметры структуры материалов / Е.В. Королев, А.Н. Гришина, А.М. Айзенштадт, А.М. Данилов // Региональная архитектура и строительство. - 2021.- № 3. - С. 5-15.

39. *Ядыкина, В.В.* Основы физико-химической механики строительных композитов. Учеб. пособие / В.В. Ядыкина, А.М. Гридчин, М.М. Косухин. - Белгород: БГТУ им В.Г. Шухова, 2010. – 289 с.

40. *Королев, Е.В.* Анализ структурообразования композитов с использованием фрактальной размерности / Е.В. Королев, А.Н. Гришина, А.М. Айзенштадт // Строительные материалы. - 2020. – № 9. - С. 54–61.

41. *Зимон, А.Д.* Коллоидная химия: учебник/ А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. - 3-е изд., испр. и доп. - Москва: Агар, 2003. - 320 с.

42. ГОСТ 24211 - 2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – Введ. 01.01.2011. – М.: Изд-во стандартов, 2010. – 15 с.

43. ГОСТ Р 56592 - 2015 Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – Введ. 01.04.2016. – М.: Изд-во стандартов, 2015. – 11 с.



44. ГОСТ Р 56196-2014 Добавки активные минеральные для цементов. Общие технические условия. – Введ. 01.04.2015. – М.: Изд-во стандартов, 2015. – 9 с.

45. *Королев, Е.В.* Перспективы развития строительного материаловедения / Е. В. Королев // Academia. Архитектура и строительство. - 2020.- № 3. - С. 143-159.

46. *Иноземцев, А.С.* Высокопрочные легкие бетоны: монография / А.С. Иноземцев, Е.В. Королев; Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. – Санкт-Петербург: СПбГАСУ, 2022. – 192 с.

47. *Рыжонков, Д.И.* Наноматериалы: учеб. пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 365 с.

48. *Охлопкова, А.А.* Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов. - Якутск: Изд-во СО РАН, 2003. - 222 с.

49. *Болдырев, В.В.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / В.В. Болдырев, Е.Г. Аввакумов, Е.В. Болдырева. - Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2009. - 343 с.

50. *Кардашев, Г.А.* Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г. А. Кардашев. - М.: Химия, 1990. - 206 с.

51. *Хинт, Й.А.* Об основных проблемах механической активации / Й.А. Хинт // Министерство строительных материалов Эстонской ССР. – Таллин. - 1977. - 14 с.

52. *Ребиндер, П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика Физ.-хим. механика / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 348 с.

53. *Аввакумов, Е.Г.* Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. - Новосибирск: Наука, 1986. – 303 с.

54. *Молчанов, В.И.* Технические средства активации минеральных веществ при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева // «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых». - 1979.- № 6. - С. 60–75.
55. *Ходаков, Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов / Г.С. Ходаков. - М.: Стройиздат. - 1972. - 289 с.
56. *Хинт, И.А.* УДА-технология: проблемы и перспективы / И.А. Хинт. - Таллин: Валгус.- 1981.-36 с.
57. *Кокоев, М.Н.* Новый метод измельчения пластичных материалов / М.Н. Кокоев // Строительные материалы. -1999.- №1.- С. 10-11.
58. *Смирнов, В.П.* Создание и применение мобильной установки для электроразрядного разрушения горных пород и строительных конструкций / В.П. Смирнов, Е.Г. Крастелев, В.М. Нистратов и др. // Горный журнал. – 1999. - №11. - С. 56-58.
59. *Кузьмина, В.П.* Механоактивация материалов для строительства. Гипс / В. П. Кузьмина // Строительные материалы. - 2007. - № 9. - С. 52-54.
60. *Лесовик, В.С.* Минеральные порошки для асфальтобетонов на основе кварцевого песка / В.С. Лесовик, В.С. Прокопец, П.А. Болдырев // Строительные материалы. - 2005. - №8. - С. 44–45.
61. *Boldyrew, V.V.* Reactivity of solids / V. V. Boldyrew // J. of Thermal Analysis. -1993.- Vol. 40.- P. 1041–1062.
62. *Boldyrew, V.V.* Mechanochemistry and mechanical activation of solids/ V.V. Boldyrew // Solid State Ionics. - 1993. - Vol. 63-65. - № 1-4. - P. 537–543.
63. *Бутягин, П.Ю.* О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях. - 1993. - Т. 331. - № 3. - С. 311–314.
64. *Fundamentals of Powder Technology / Ed. M. Arakawa.* – Tokyo. - 1992. - 424 p.
65. *Муллер, В.М.* О механизмах потери энергии частиц, ударяющихся о твёрдую поверхность / В.М. Муллер, А.А. Потанин // Коллоидный журнал. - 1993. - Т. 55. - № 5. - С. 129–141.

66. *Abel, A.* Dislocation-associated elastic energy storage in mechanical deformations / A. Abel // *Materials Science and Engineering: A.* – Vol. 164. – P. 220 - 225.

67. *Федоров, В.Т.* Явление диспергирования твёрдых тел при быстрой релаксации напряжений всестороннего сжатия / В.Т. Федоров, Х.Б. Хоконов // Доклады АН СССР. -1988. - Т. 300. - № 5. - С. 1126–1128.

68. *Кузьмина, В.П.* Механоактивированные цветные цементы / В.П. Кузьмина // *Строительные материалы.* - 2006. - № 7. - С. 25–27.

69. *Кузьмина, В.П.* Механоактивация цемента / В.П. Кузьмина // *Строительные материалы.* – 2006. - № 5. - С. 7-9.

70. *Сулименко, Л.М.* Влияние механоактивации на технологические свойства портландцементных сырьевых смесей / Л.М. Сулименко, Ш.Н. Майснер // «Известия вузов. Химия и химическая технология». – 1986. - № 1. - С. 80-84.

71. *Прокопец, В.С.* Производство и применение дорожно-строительных материалов на основе сырья, модифицированного механической активацией: Монография / В.С. Прокопец, В.С. Лесовик. - Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова. - 2005. - 263 с.

72. *Прокопец, В.С.* Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ / В.С. Прокопец // *Строительные материалы.* – 2003. - №9. - С. 28-29.

73. *Opoczky, L.* Problems relating to grinding technology and quality when grinding composite cements / L. Opoczky // *Zement-Kalk-Gips.* – 1993. – Vol. 46. - № 3. – P. 136-140.

74. *Fokina, E.L.* (2004) Planetary mills of periodic and continuous action/E.L. Fokina, N.I. Budim, V.G. Kochnev et al. // *Journal of Materials Science.* – 39. – P. 5217–5221.

75. *Алфимова, Н.И.* Механоактивация как способ повышения эффективности использования сырья различного генезиса в строительном материаловедении / Н.И. Алфимова, В.В. Калатоzi, С.В. Карацупа, Я.Ю.

Вишневская, М.С. Шейченко // Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В. Г. Шухова. – 2016. - № 6. - С. 85–89.

76. *Нелюбова, В.В.* Научно-технологические основы модифицирования материалов автоклавного твердения минеральными суспензиями: дисс. ...доктор техн. наук: 2.1.5/ Нелюбова Виктория Викторовна. – Белгород, 2021. – 463 с.

77. *Зуев, В.В.* Использование величин удельных энергий кристаллических решёток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств / В. В. Зуев, Г. Я. Аксенова, Н. А. Мочалов и др. // Обогащение руд. - 1999. - № 1–2. - С. 48-53.

78. *Зуев, В.В.* Закономерная связь физических свойств минералов и других твёрдых кристаллических тел с их энергией сцепления атомных остовов и связующих электронов / В.В. Зуев // Обогащение руд. – 2002. - № 5. - С. 42- 47.

79. *Зуев, В.В.* Физические свойства минералов и других твёрдых тел как функция их энергоплотности / В.В. Зуев, Н.А. Мочалов, А.И. Щербатов // Обогащение руд. - 1998. - № 4. - С. 22–28.

80. *Cohen, Marvin L.* Predicting new solids and superconductors / Marvin L. Cohen // Science. –1986.-Vol.234.-P.549–553.

81. *Sherman, D.M.* Cluster molecular orbital description of the electronic structures of mixed-valence iron oxides and silicates / D.M. Sherman // Solid State Communications. -1986.-Vol.58.-№10.-P.719-723.

82. *Зуев, В.В.* Энергоплотность, свойства минералов и энергетическое строение Земли/ В.В.Зуев. – СПб.: Наука. -1995.-128с.

83. *Meddah, M. S.* Pore structure of concrete with mineral admixtures and its effect on self-desiccation shrinkage / M.S. Meddah, A. Tagnit-Hamou. ACI Materials Journal. - 2009. - 106(3). - P.241–250.

84. *Морохов, И.Д.* Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. – 1984. – Москва: «Энергоатомиздат». - 224 с.

85. *Ролдугин, В.И.* Физикохимия поверхности: учебник-монография / В. И. Ролдугин. - Долгопрудный: Интеллект. - 2008. - 565 с.

86. *Вешнякова, Л.А.* Оценка поверхностной активности высокодисперсного сырья для композиционных строительных материалов / Л.А. Вешнякова, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 2. – С. 68–72.

87. *Лесовик, В.С.* Поверхностная активность горных пород / В.С. Лесовик, М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт // Строительные материалы. – 2013. – № 11. – С. 71–73.

88. *Гиббс, Дж. В.* Термодинамические работы / перевод с англ., под ред. В.К. Семенченко. – М. – Л.: ГИТТЛ, 1950. – 492 с.

89. *Смирнов, В.А.* Размерные эффекты и топологические особенности нано-модифицированных композитов / Смирнов В.А., Королев Е.В., А.И. Альбакасов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». – 2011. – №4(14). – С. 17.

90. *Данилов, В.Е.* Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса-Вендта-Рабеля-Кьельбле / В.Е. Данилов, Е.В. Королев, А.М. Айзенштадт, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2019. – № 11. – С. 66.

91. *Вешнякова, Л.А.* Поверхностная активность кремнесодержащих горных пород / Л.А. Вешнякова, Т.А. Дроздюк, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.С. Тутыгин // Материаловедение. – 2016. – № 5. – С. 45–48.

92. *Данилов, В.Е.* Краевые углы смачивания набухающих порошков / В.Е. Данилов, А.М. Айзенштадт // Строительство и реконструкция. – 2020. – № 2 (88). – С. 44–50.

93. *Фролова, М.А.* Критерий оценки энергетических свойств поверхности / М.А. Фролова, А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, Т.А. Махова, Т.А. Пospelова // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. - №2(4). - С. 120-125.

94. *Гочжун, Цао* Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Цао Гочжун, Ван Ин.: пер. со 2-го англ. изд. / МГУ им. М. В. Ломоносова. Науч.-образоват. центр по нанотехнологиям; пер. с англ. Ефимов А. И., Каргов С. И.; науч. ред. Зайцев В.Б. - М.: Научный мир. - 2012. - 515 с.

95. *Вешнякова, Л.А.* Оценка поверхностной активности высокодисперсного сырья для композиционных строительных материалов / Л.А. Вешнякова, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова // XII Всероссийская научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия». - г. Москва. - 2013 г.

96. *Урханова, Л.А.* Бетон повышенной прочности на композиционном вяжущем/Л.А. Урханова, А.С. Ефременко// Строительные материалы. – 2012. - №1. - С. 32-34.

97. *Нелюбова, В.В.* Строительные композиты с применением наноструктурированного вяжущего на основе сырья различных генетических типов / В.В. Нелюбова, В.В. Строкова, Н.В. Павленко, И.В. Жерновской // Строительные материалы. – 2013. - № 2. - С. 11-15.

98. *Иноземцев, А.С.* Структурообразование и свойства конструкционных высокопрочных легких бетонов с применением наномодификатора BisNanoActivus / А.С. Иноземцев, Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2014. - №1-2. - С. 33-37.

99. *Вешнякова, Л.А.* Оптимизация гранулометрического состава смесей для получения мелкозернистых бетонов / Л.А. Вешнякова, А.М. Айзенштадт // Промышленное и гражданское строительство. - 2012. - № 10. - С. 19-22.

100. *Глезер, А.М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходство, различия, взаимные переходы/ А.М. Глезер // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. - т. XLVI. - №5. - С. 57-63.

101. *Алтынник, Н.И.* Газобетон автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора: автореферат дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Алтынник Наталья Игоревна. – Белгород, 2013. - 24 с.

102. *Рахимбаев, И.Ш.* Зависимость прочности цементной матрицы бетонов от теплоты гидратации: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Рахимбаев Игорь Шаркович. – Белгород, 2012. – 133 с.

103. Атлас Архангельской области. Научно-редакционная картосоставительная часть // ГУГК. – Москва. – 1976. - 72 с.

104. *Волков, В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В.А. Волков // Учебник. - 2-е изд., испр. - СПб.: Лань, 2015. - 660 с.

105. *Дерягин, Б.В.* Молекулярное притяжение конденсированных тел / Б.В. Дерягин, И.И. Абрикосов, Е.М. Лифшиц // Ж. Успехи физических наук. – 1958.- т. LXIV, вып. 3. - с. 494-526.

106. *Дерягин, Б.В.* Смачивающие плёнки / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев. - Москва: Наука. – 1984. - 160 с.

107. *Олейников, Н.Н.* Формально-кинетический анализ твердофазных реакций с участием высокоактивных реагентов / Н.Н. Олейников, А.С. Ванецев, В.А. Кецко// Конденсированные среды и межфазные границы. - 2004.- № 1.- С. 13–16.

108. *Тоуб, М.* Механизмы неорганических реакций / М.Тоуб, Дж. Берджесс; пер. с англ. Д. О. Чаркина и Г. М. Курамшиной; под ред. А. А. Дроздова. - Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2012. - 678 с.

109. *Кригер, В.Г.* Механизм твердофазной цепной реакции / В.Г. Кригер, А.В. Каленский, Ю.А. Захаров, В.П. Ципилев // «Материаловедение». - 2006. - № 9. - С. 14–21.

110. *Piotrowski, K.* Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wustite / K. Piotrowski, K. Mondal and T. Wiltowski // Chemical Engineering Journal. - 2007. - Volume 131.- Issue 1-3. - P. 73-82.

111. *Vancik, H.* Nitrosobenzene dimerizations as a model system for studying solid-state reaction mechanisms / H. Vancik, V. Simunic-Meznaric, E. Mestrovic and I. Halasz // Journal of Organic Chemistry. - 2004. - 69(14). - P. 4829-4834.

112. *Piotrowski, K.* Cycling effects on the methane regeneration kinetics of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent / K. Piotrowski, T. Wiltowski, T. Szymański, R.W. Breault and L. Stonawski // Chemical Engineering Journal. - 2005. - 108(3). - P. 227-237.

113. *Gerle, A.* The influence of order in the cation sublattice of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels on the kinetics of topochemical reactions with sulphur oxides / A. Gerle, J. Piotrowski and J. Podwórn // Journal of Ceramic Science and Technology. 2017. 8(2). P. 183-192.

114. *Тутыгин, А.С.* Проектирование состава строительных композитов с учётом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, М.А. Фролова, М.П. Боброва // Строительные материалы. - 2013. - № 3. - С. 74–75.

115. *Лесовик, В.С.* Закон сродства структур в материаловедении / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.Л. Чулкова // Фундаментальные исследования.- Пенза. - 2014. - № 3-2. - С. 267-271.

116. *Ребиндер, П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур / под ред. П.А. Ребиндера. - М.: Наука. -1966. - 400 с.

117. *Урьев, Н.Б.* Физико-химическая динамика дисперсных систем / Н.Б. Урьев // Успехи химии. - 2004.- Т. 73.- № 1. - С. 39-62.

118. *Гусев, Б.В.* Исследование процессов наноструктурирования в мелкозернистых бетонах с добавкой наночастиц диоксида кремния / Б.В. Гусев, И.Н. Минсадров, П.В. Мироевский, Н.С. Трутнев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2009.- №3.- С. 8-14.

119. *Королев, Е.В.* Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение / Е.В. Королев, А.Н. Гришина, А.П. Пустовгар // Строительные материалы. - 2017. - № 1-2. - С. 104-108.

120. *Гусев, Б.В.* Модели полидисперсных систем: критерии оценки и анализ показателей эффективности / Б.В. Гусев, Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Промышленное и гражданское строительство. - 2018. - №8. - С. 31-39.



121. *Королев, Е.В.* Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов / Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2014. - № 6. - С. 31-34.

122. *Нелюбова, В.В.* Комплексная оценка активности кремнеземсодержащего сырья как показателя эффективности механоактивации / В.В. Нелюбова, В.В. Строкова, В.Е. Данилов, А.М. Айзенштадт // Обогащение руд. - 2022. - № 2.- С. 17-25.

123. *Вайсберг, Л.А.* Взаимосвязь структурных особенностей и физико-механических свойств горных пород / Л.А. Вайсберг, Е.Е. Каменева // Горный журнал. - 2017. - № 9. - С. 53-58.

124. *Адылходжаев, А.И.* К вопросу механоактивации цеолитсодержащих пород / А.И. Адылходжаев, И. А. Кадыров, К.С. Умаров, А.А. Назаров // Известия Петербургского университета путей сообщения. - 2019. - Т. 16, № 3. - С. 489-498.

125. *Гуревич, Б.И.* Влияние механоактивации нефелинового концентрата на его вяжущие свойства в составе смешанных цементов / Б.И. Гуревич, А.М. Калинин, Е.В. Калинкина, В.В. Тюкавкина // Журнал прикладной химии. - 2013.- Т. 86, № 7. - С. 1030-1035.

126. *Евтушенко, Е.И.* Изучение эффективности механоактивации отсева гранита в мельницах различного типа при синтезе наноструктурированного вяжущего / Е.И. Евтушенко, А.В. Череватова, Н. И. Кожухова, М.С. Осадчая, И.В. Старостина, М.И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2020. - № 11. - С. 102-112.

127. *Фролова, М.А.* Концептуальные аспекты конструирования минеральных порошковых композиций из сырья природного и техногенного происхождения / М.А. Фролова // Строительные материалы. - 2024. - №12. - С. 28-33.

128. *Зуев, В.В.* Энергоплотность как критерий оценки свойств минеральных и других кристаллических веществ / В.В. Зуев Г.А. Денисов, Н.А. Мочалов и др. - М.: Полимедиа. – 2000. - 352 с.

129. *Шаманина, А.В.* Оценка эффективности механоактивации кремнеземсодержащих горных пород / А.В. Шаманина, А.М. Айзенштадт, В.М. Кононова, В.Е. Данилов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2021. - № 5. - С. 19-27.

130. *Айзенштадт, А.М.* Структурная модификация высокодисперсных порошков вскрышных пород сапонитсодержащей бентонитовой глины / А.М. Айзенштадт, Е.В. Королев, М.А. Малыгина, Т.А. Дроздюк, М.А. Фролова // Физика и химия обработки материалов. 2023. № 1. С. 56-63.

131. *Гизе, Р.Ф.* Коллоидные и поверхностные свойства глин и родственных минералов / Р.Ф. Гизе // Нью-Йорк: Марсель Деккер. - 2002. - 295 с.

132. *Роул, А.* Основные принципы анализа размеров частиц /А. Роул // Техническая аннотация Malvern Instruments Limited. - 2009.

133. *Гасеми, Ю.* Оценка удельной поверхности частиц на основе кривой распределения по размерам / Ю. Гасеми, Э. Матс, А. Квирзен // Журнал исследований бетона. - 2017. - № 70. - С. 1 - 8.

134. *Гомонай, М.В.* Производство топливных брикетов. Древесное сырье, оборудование, технологии, режимы работы / М.В. Гомонай // Монография. - М.: МГУЛ (Московский государственный университет леса). - 2006. - 68 с.

135. *Смирнов, В.А.* Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов / В.А. Смирнов, Королев Е.В., Альбакасов А.И. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2011.- Т. 3, № 4. - С. 17-27.

136. *Фролова, М.А.* Энергетическая модель активации поверхности минеральных компонентов строительных композиционных материалов / М.А. Фролова, Е.В. Королёв // Строительные материалы. – 2025. – №1-2. – С. 72-78.

137. *Строкова, В.В.* Вспученный перлитовый песок как эффективная добавка к вяжущему / В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, Н.О. Хмара, А.И. Буковцова, Ю.В. Денисова // Строительные материалы. - 2022. - № 6. - С. 61-66.

138. Металлургические отходы как сырьевой резерв для достижения углеродной нейтральности стройиндустрии. Часть 1. Способность металлургических отходов связывать CO<sub>2</sub> / Н. В. Любомирский, А. С. Бахтин, Т. А. Бахтина и др. // Строительные материалы. - 2023. - № 11.- С. 80-94.

139. *Айзенштадт, А.М.* Модификационные превращения сапонитсодержащего материала при механическом помоле / А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, В.Е. Данилов, Т.А. Дроздюк, М.А. Малыгина // Строительные материалы. – 2023. – № 7. – С. 54-59.

140. *Айзенштадт, А.М.* Физико- химические трансформации сапонитсодержащего материала при его активации измельчением / А.М. Айзенштадт, В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, М.А. Малыгина, М.А. Фролова // Физика и химия обработки материалов. – 2024. – № 1. – С. 53-64.

141. *Бетехтин, А.Г.* Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. - М.: Государственное издательство геологической литературы. – 1951. - 543 с.

142. *Фекличев, В.Г.* Диагностические константы минералов: справочник/ В.Г. Фекличев. - М.: Недра.- 1989.- 228 с.

143. *Акаи, Джунджи* Диаграмма Т-Т-Т серпентина и сапонита и оценка степени метаморфического нагрева антарктических углистых хондритов / Джунджи Акаи // Труды NIPR Symp. Antarct. Meteorites. - 1992. - Т. 5. - С. 120-125.

144. *Булах, А.Г.* Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов /А.Г. Булах, А.А. Золотарев, В.Г. Кривовичев // Издательство Санкт-Петербургского государственного университета. - 2014. - 132 с.

145. *Чибисов, А.Н.* Влияние примесных атомов на атомную и электронную структуру нанопористых силикатов / А.Н. Чибисов, М.А. Чибисова // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2012. – № 3(26). – С. 41-48.

146. *Ка, Гонд* Моделирование функционала плотности Уайта энергий связи между алюмосиликатными олигомерами и катионами различных

металлов / Гонд Ка, Энд Кендра, Э. Клэр // Раздел. Конструкционные материалы. - 2023. - Том 10.

147. *Хьюи, Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи // Пер. с англ./Под ред. В.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия. - 1987. - 696 с.

148. *Богданов, О.С.* О кристаллохимической оценке магнитных, электрических и гравитационных свойств минералов/ О.С. Богданов, В.В. Зуев // Обогащение руд. -1991.- № 6. - С. 12-16.

149. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4-х томах / под ред. В.П. Глушко. - М.: Наука. - 1978-1982.

150. *Корепанов, М.А.* Поверхностное натяжение жидкого оксида алюминия / М.А. Корепанов // Химическая физика и мезоскопия. - 2013. - Т. 15, № 1. - С. 083-090.

151. *Воронков, М.Г.* Силоксановая связь и ее влияние на строение и физические свойства кремнийорганических соединений / М.Г. Воронков, Ю.А. Южелевский, В.П. Милешкевич // Успехи химии. - 1975.- XLIV. Вып. 4.- С. 715-793.

152. *Урусов, В.С.* Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. - М.: Изд-во МГУ. - 1987.- 275 с.

153. *Фекличев, В.Г.* Плотность размещения атомов в кристаллической структуре минералов / В.Г. Фекличев // Труды минералогического музея. Выпуск 28. Новые данные о минералах СССР. - Москва: Наука. - 1979. - 206 с.

154. *Фролова, М.А.* Кристаллохимическая характеристика сапонита и серпентина: возможный критерий направленности процесса модификации / М.А. Фролова, Е.В. Королёв, А.М. Айзенштадт, Г.А. Гарамов // Строительные материалы. – 2025. - №5. – С. 52-59.

155. *Фролова, М.А.* Оценка качества механоактивации строительных песков с использованием различных параметров / М.А. Фролова, В.С. Лесовик, А.М. Айзенштадт, М.В. Морозова // Обогащение руд. – 2025. - №2. – С. 38-44.

156. *Морозова, М.В.* Фазово-структурная гетерогенность и активность поверхности порошков полиминеральных песков / М.В. Морозова, А.М. Айзенштадт, М.В. Акулова, М.А. Фролова // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т. 14. – № 2. – С. 89–95.

157. *Morozova, M.V.* Possible Approach to the Production of Active Silica-Containing Powders / M.V. Morozova, M.V. Akulova, A.M. Ayzenshtadt, M.A. Frolova // Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering. – 2022. – Vol. 173. – Springer. – Cham. – P. 183-189.

158. *Якобсон, М.К.* Оценка совместимости компонентов древесины по энтальпии смешения модельных веществ / Якобсон М.К., Фреймане Т.В., Эриньш П.П. // Химия древесины. - 1988. - № 1. - С.3-5.

159. *Paul, D.R.* Polymer blends containing poly (vinylidene fluoride). Pt.IV. Thermodynamic interpretations. / D.R. Paul, J.W. Barlow, R.E. Bernstein, D.S. Wahrmund // Polymer Engng Sci. - 1978. - Vol.18. №.16. - P.1225-1234.

160. *Cruz, C.A.* The basis for miscibility in polyster-polycarbonate blends / C.A. Cruz, J.W. Barlow, D.R. Paul // Macromolecules. - 1979. - Vol.12, №.4. - P. 726-731.

161. *Paul, D.R.* Polymer blends (or alloyes) / D.R. Paul, J.W. Barlow // J. Macromolec.Sem. - 1980. - Vol.18C., № 1.- P.109-168.

162. *Barlow, J.W.* Polumer blends and alloys – a riview of selected consideration / J.W. Barlow, D.R. Paul // Polumer Engng.Sci. - 1981. - Vol.21., № 15. - P. 985-996.

163. *Тагер, А.А.* Термодинамическая совместимость полимеров / А.А. Тагер, В.С. Блинов // Успехи химии. – 1987. – Вып. 6. – Т. 56. – С. 1004–1023.

164. *Гравитис, Я.А.* Термодинамическая совместимость лигнина еловой древесины с дегидрополимером и гемицеллюлозами / Я.А. Гравитис, Б.А. Андерсоне, М.К. Якобсон и др.// Химия древесины. - 1984.- № 5. - С.99-102.

165. *Акбаров, Х.И.* Термодинамика взаимодействия в многокомпонентных полимерных системах / Х.И. Акбаров, Б.С. Умаров, А.Ю. Яркулов //

«Зелёная химия» – в интересах устойчивого развития. – Самарканд. - 2012. – С. 200-205.

166. *Липатов, Ю.С.* Коллоидная химия полимеров/ Ю.С. Липатов. - Киев.- 1984.- 344 с.

167. *Скребец, Т.Э.* Термодинамическая совместимость компонентов древесины / Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын // Химия древесины. - 1992. - № 4 - 5. - С.3-11.

168. *Gur'ev, A.* Study of thermodynamic miscibility of lignin-hemicellulose system by water vapour static sorption method / A. Gur'ev, K. Bogolitsyn, T. Skrebets// Wood Chemistry. - 1993. - № 4.- С.3-5.

169. *Gur'ev, A.* Thermodynamic miscibility in lignin-cellulose and hemicellulose-cellulose systems / A. Gur'ev, K. Bogolitsyn, T. Skrebets // Wood Chemistry. - 1994. - № 1. - С.3-5.

170. *Bogolitsyn, K.* Wood cell Wall as a natural polymer composition / K. Bogolitsyn, A. Gur'ev, T. Skrebets // Wood Chemistry. - 1994. - № 1. - С.6-7.

171. *Лесовик, В.С.* Некоторые аспекты техногенного метасоматоза в строительном материаловедении / В.С. Лесовик, Е.В. Фомина, А.М. Айзенштадт // Строительные материалы. - 2019. - №1-2. - С. 100-106.

172. *Айзенштадт, А.М.* Проектирование состава нано- и микроструктурированных строительных композиционных материалов / А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова, М.А. Фролова, А.С. Тутыгин, А.А. Стенин, М.А. Попова // Промышленное и гражданское строительство. – 2012. - №10. - С. 26-30.

173. *Фролова, М. А.* Основы термодинамики поверхности наносителем на основе горных пород для строительных композитов / М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт, А.С. Тутыгин. - Архангельск, С (А)ФУ. - 2013.- 115 с.

174. *Родунер, Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. Нанотехнологии/ Э. Родунер. - Издательство: Техносфера. - 2010. - 352 с.

175. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. - Москва: Химия. - 1975. - 512 с.

176. *Данилов, В.Е.* Изменение поверхностной энергии - критерий оптимизации состава бесцементного композиционного вяжущего / В.Е. Данилов, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.С. Тутьгин // Материаловедение - 2018. - № 2. - С. 39-44.

177. *Тутьгин, А.С.* Влияние природы электролита на процесс коагуляции сапонит-содержащей суспензии / А.С. Тутьгин, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова // Геоэкология. - №5. - 2012. - С. 379-383.

178. *Тутьгин, А.С.* Выделение сапонит-содержащего материала из отходов горнодобывающей промышленности / А.С. Тутьгин, А.М. Айзенштадт, А.А. Шинкарук // Прикладная наука. – 2012. - №2(33). – С. 74-75.

179. *Айзенштадт, А.М.* Проектирование состава нано- и микроструктурированных строительных композиционных материалов / А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова, М.А. Фролова, А.С. Тутьгин, А.А. Стенин, М.А. Попова // Промышленное и гражданское строительство. – 2012. - №10. - С. 14-18.

180. ГОСТ 12248 - 96 Грунты. Методы лабораторного определения характеристик прочности и деформируемости. Дата введения: 1997 - 01 -01. Дата утверждения: Постановлением Минстроя России от 01 августа 1996 года № 18-56.

181. ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Дата введения: 1983 - 07 - 01. - ИПК Издательство стандартов. – 2003. - 11 с.

182. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия вещества [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://nanostr.ru> (дата обращения 24.01.2021) - Загл. с экрана.

183. *Заревина, А.Ю.* Определение поверхностного натяжения материалов в высокодисперсном состоянии / А.Ю. Заревина, А.М. Айзенштадт // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сборник статей международной научно-технической конференции. – Пенза. - 2013. - С. 28.

184. *Войтович, Е. В.* Проектирование составов композиционного гипсового вяжущего с применением наноструктурированного кремнеземного компонента: термодинамический аспект» / Е. В. Войтович, А. М. Айзенштадт // Промышленное и гражданское строительство. -2014. - № 5. - С. 26 - 30.

185. *Яковец, Н.В.* Определение свободной поверхностной энергии порошкообразных смолисто-асфальтовых веществ методом Оуэнса-Вендта-Рабея-Каелбле / Н.В. Яковец, Н.П. Крутько, О.Н. Опанасенко // Свиридовские чтения. – Минск. – 2012. - Вып.8. - С. 253-260.

186. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. - М. : Советская энциклопедия, 1988. - Т. 1: Абл-Дар. - 623 с.

187. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. - М. : Советская энциклопедия, 1988. - Т. 5: Абл-Дар. - 783 с.

188. *Veshnyakova, L.* Energy state characteristic of raw materials for building nano-composites / L. Veshnyakova, T. Makhova, A. Aizenstadt // Jornal of International Scientific Publications: Materials, Method & Technologies. - 2012.- V. 6-2. - P. 35-44.

189. *Баженов, Ю.М.* Системный анализ в строительном материаловедении»: монография / Ю.М. Баженов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев. - Моск. гос. строит. ун-т. - Москва: МГСУ. - 2012. - 432 с.

190. *Гарькина, И.А.* Приложение метода ПАТТЕРН к конструированию композиционных материалов / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, В.И. Логанина // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. -2011. - № 1. - С. 46–51.

191. *Будылина, Е.А.* Композиты с системных позиций / Е.А. Будылина, И.А. Гарькина, А.М. Данилов // Региональная архитектура и строительство. - 2019. - №2. - С. 5–10.

192. *Бобрышев, А.Н.* Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем / А.Н. Бобрышев, В.Т. Ерофеев, В.Н. Козомазов. - СПб.: Наука. – 2012. - 476 с.



193. *Бобрышев, А.Н.* Прочность и долговечность полимерных композитных материалов / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, А.В. Лахно, В.В. Тучков. - под ред. В. И. Соломатова. - Липецк: НПО «ОРИУС». - 1994. -153 с.
194. *Королев, Е.В.* Термодинамическое условие сохранности слоя вяжущего вещества / Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2014. - № 10. - С. 40-43.
195. *Русанов, А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов.- Л.: Химия. – 1967. - 388 с.
196. *Бойнович, Л.Б.* Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии / Л.Б. Бойнович // Успехи химии. – 2007. - т. 76, № 5. - С. 510-528.
197. *Boinovich, L.* Wetting and surface forces / L. Boinovich, A. Emelyanenko // Advances in Colloid and Interface Science. - 2011. - Т. 165, № 2. - С. 60-69.
198. *Бойнович, Л.Б.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко // Успехи химии – 2008. - т. 77, № 7. - С. 619-638.
199. *Иоффе, Б.В.* Рефрактометрические методы химии / Б.В. Иоффе. - Л.: Химия. - 1983. - 352 с.
200. *Равдель, А.А.* Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. - СПб.: Иван Фёдоров. – 2003. - 231 с.
201. *Широков, Ю.М.* Ядерная физика / Ю.М. Широков, Н.П. Юдин. - М.: Наука. -1980. - 728 с.
202. *Айзенштадт, А.М.* Возможный подход к оценке дисперсионного взаимодействия в порошковых системах / А.М. Айзенштадт, Е.В. Королев, Т.А. Дроздюк, В.Е. Данилов, М.А. Фролова // Физика и химия обработки материалов. – 2021. - № 3. - С. 40-48.
203. *Дерягин, Б.В.* Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. отв. ред. Е.Д. Щукин. - Москва: Наука. - 1985. - 399 с.

204. *Айзенштадт, А.М.* Элементы физикохимии поверхности высокодисперсных систем / А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, М.А. Фролова, А.С. Тутыгин. - Архангельск: САФУ. - 2015. -145 с.

205. *Фролова, М.А.* Применение термодинамического подхода к оценке энергетического состояния поверхности дисперсных материалов / М.А. Фролова, А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова, Т.А. Пospelова //Нанотехнологии в строительстве (научный интернет- журнал). – 2011. - № 6. - С. 13–25.

206. *Тутыгин, А.С.* Термодинамический подход к оценке энергетических свойств поверхности нанокompозитов / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, Л.А. Вешнякова, А.А. Стенин // В сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационные материалы и технологии». - Белгород: Изд-во БГТУ. - 2011. - С. 261-268.

207. *Харитонов, А.М.* Развитие методов оптимизации составов многокомпонентных строительных композитов / А.М. Харитонов // Фундаментальные исследования. - 2015. - № 11-3. - С. 520-523.

208. *Данилов, В.Е.* Роль дисперсионных и поляризационных эффектов при формировании древесно-минерального композита на основе тонкодисперсных компонентов / В.Е. Данилов, В.В. Строкова, А.М. Айзенштадт // Физика и химия обработки материалов. – 2018. - № 4. - С. 50-56.

209. *Тарасенко, А.Д.* Влияние неполимерных компонентов резиновой смеси на поверхностные свойства эластомерных композиций / А.Д. Тарасенко, О.А. Дулина, А.М. Буканов // Тонкие химические технологии (Fine Chemical Technologies). - 2018.- Т. 13., № 5.- С. 67-72.

210. *Данилов, В.Е.* Измерение краевых углов смачивания порошков методом „sessile drop“ / В.Е. Данилов, Е.В. Королев, А.М. Айзенштадт // Физика и химия обработки материалов. -2020. - № 6. - С. 75-82.

211. *Фролова, М.А.* Методические особенности определения удельной поверхностной энергии минеральных кварцсодержащих порошков / М.А. Фролова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2022.- № 8. - С. 17-26.

212. *Rahimi, M.* Influence of surface roughness on flotation kinetics of quartz / M. Rahimi, M.R. Aslani, B. Rezai // Journal of Central South University. – 2012. - №19. - P. 1206-1211.

213. *Фролова, М.А.* Минеральные порошки: активность и удельная площадь поверхности / Фролова М.А., Айзенштадт А.М., Данилов В.Е., Махова Т.А. // Материаловедение. – 2023 - №3. - С. 3-11.

214. *Носенко, А.А.* Методы и устройства для измерения удельной поверхности дисперсных материалов / А.А. Носенко, С.И. Половнева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. - 2017. - Т. 7, №2. - С. 113-121.

215. *Ходоков, Г.С.* Метод измерения удельной поверхности высокодисперсных порошков по фильтрации газа / Г.С. Ходоков // Коллоидный журнал. - 1995. - Т. 57, №2. - С. 280-282.

216. *Дмитриева, З.Т.* Метод определения удельной поверхности полимерных адсорбентов / З.Т. Дмитриева, В.Г. Бондалетов, А.А. Троян // Известия Томского политехнического университета. - 2012. - Т. 320, № 3. - С. 134-136.

217. *Грег, С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость (пер. с англ., 2-е изд.) / С. Грег, К. Синг. - М.: «Мир». - 1984. - 306 с.

218. *Левин, А.В.* Основные принципы анализа размера частиц. ГК «Энерголаб». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://docplayer.ru/43708708-Osnovnye-principy-analiza-razmerov-chastic.html> (дата обращения 02.03.2021). - Загл. с экрана.

219. *Ghasemi, Y.* Estimation of specific surface area of particles based on size distribution curve / Y. Ghasemi, M. Emborg, A. Cwirzen // Magazine of Concrete Research. – 2017. - Vol. 70, № 10. - P. 533–540.

220. Злобин, И.А. Влияние способа механического воздействия на геометрическую форму и характер поверхности частиц цемента / И.А. Злобин, О.С. Мандрикова, И.Н. Борисов // Цемент и его применение. - 2015. - № 5. - С. 56-60.

221. He, H. On the Shape Simulation of Aggregate and Cement Particles in a DEM System» / H. He, P. Stroeve, E. Pirard, L. Courard // Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. - №4. - P. 1-7.

222. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. - М.: «Химия». – 1978. - 360 с.

223. Mihajlovic, I. Kinetic modelling of chalcocite particle oxidation / I. Mihajlovic, N. Strbac and Z. Zivkovic // Scandinavian Journal of Metallurgy. - 2004. - 33(6). - P. 316-321.

224. Wiltowski, T. Influence of Syngas Composition on  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$  Topochemical Reaction Reduction Kinetics / T. Wiltowski, K. Piotrowski, H. Lorethova, L. Stonawski, K. Mondal and T. Szymański // Inz. Chem Proc. - 1789 (2004). - 25, P. 71-83.

225. Danilov, V. E. Dispersion Interactions as Criterion of Optimization of Cementless Composite Binders / V.E. Danilov, A.M. Ayzenshtadt, M.A. Frolova and A.S. Tutugin // Inorganic Materials: Applied Research. - 2018. - Vol. 9., № 4. - P. 767-771.

226. Sokolova, Y.V. Surface tension determination in glyoxal-silica dispersed system / Y.V. Sokolova, A.M. Ayzenshtadt, V.V. Strokova, V.S. Malkov // Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - Vol. 1038. - № 1 (012141). DOI: 10.1088/1742-6596/1038/1/012141.

227. Danilov, V. E. Dispersion Interactions as Criterion of Optimization of Cementless Composite Binders / V.E. Danilov, A.M. Ayzenshtadt, M.A. Frolova et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. - Vol. 9, № 4. - P. 767-771.

228. Ayzenshtadt, Arcady M. Energy Interpretation of a Kinetic Model of Topochemical Reactions / Arcady M. Ayzenshtadt, Yulia V. Sokolova, Victor E.

Danilov, Maria A. Frolova // Solid State Technology. - 2020. - Vol. 63, № 6. - P. 2530-2541.

229. *Ariawan, D.* Wettability and interfacial characterization of alkaline treated kenaf fiber-unsaturated polyester composites fabricated by resin transfer molding / D. Ariawan, Z.A. Mohd Ishak, M.S. Salim, R. Mat Taib и M.Z. Ahmad Thirmizir // Polymer Composites. -2017. - 38(3). - P. 507-515.

230. *Encinas, N.* Control of wettability of polymers by surface roughness modification / N. Encinas, M. Pantoja, J. Abenojar and M.A. Martínez // Journal of Adhesion Science and Technology. - 2010. - 24(11-12). - P. 1869-1883.

231. *Karl, C.W.* Characterization of elastomers by wetting: Roughness and chemical heterogeneity / C.W. Karl, M. Klüppel // Chemische Listy 105 (15 SPEC. ISSUE). - 2011. - P. s275-s276.

232. *Пухаренко, Ю.В.* Оценка эксплуатационной надежности высокопрочных бетонов / Ю.В. Пухаренко, А.Ю. Ковалева, А.С. Сидорова // Современные перспективы строительства: сборник научных статей по материалам Молодежной научной школы. – Калининград : Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 2023. – С. 27-38.

233. *Ахметов, Д.А.* Влияние мелкодисперсных наполнителей из техногенных отходов и низко модульного фиброволокна на удобоукладываемость самоуплотняющихся бетонов / Д.А. Ахметов, Ю.В. Пухаренко, Е.Н. Роот, С.Б. Ахажанов // Вестник гражданских инженеров. – 2021. – № 5(88). – С. 102-108.

234. *Морозова, М.В.* Эксплуатационные характеристики бетонов, модифицированных высокодисперсным сапонит-содержащим материалом / М.В. Морозова // Научный рецензируемый журнал «Вестник СибАДИ». – 2018. – 15(2). – С. 269-275.

235. *Дроздюк, Т.А.* Минераловатный композит с использованием сапонит-содержащих отходов горнодобывающей промышленности / Т.А. Дроздюк, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, Рама Шанкер Верма // Строительные материалы и изделия. 2020. - Т. 3, № 3. - С. 21-27.

236. *Шинкарук, А.А.* Керамическая плитка из сапонитсодержащих отходов алмазодобывающей промышленности / А.А. Шинкарук, А.М. Трясов, М.А. Фролова, В.Е. Данилов, А.М. Айзенштадт // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2022. - №5. - С. 29 - 33.

237. *Суворова, О.В.* Обоснование получения керамических строительных материалов из отходов горнопромышленного комплекса / О.В. Суворова, Р.Г. Мелконян, В.А. Бокарева, Д.В. Макаров, А.Т. Беляевский, В.Е. Плетнева // Техника и технология силикатов. – 2012. - № 2. - С. 19-25.

238. *Хозин, В.Г.* Применение геополимерных вяжущих для уплотнения и упрочнения грунтов в геотехническом строительстве / В.Г. Хозин, А.И. Харченко, И.Я. Харченко и др. // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2024. – № 1(94). – С. 91-101.

239. *Nath, H.* Geotechnical Properties and Applicability of Bentonite-Modified Local Soil as Landfill and Environmental Sustainability Liners / Hrithik Nath, Md Humayun Kabir, Abdulla-Al Kafy, Zullyadini A. Rahaman, Muhammad Tauhidur Rahman // Environmental and Sustainability Indicators. -2023. - 18:100241. - DOI: 10.1016/j.indic.2023.100241.

240. *Фролова, М.А.* Аспекты определения агрегативной стабильности водных суспензий минеральных порошков для строительных композитов / М.А. Фролова // Нанотехнологии в строительстве. - 2022. - Т. 14. № 1. - С. 5-10.

241. *Малыгина, М.А.* Аспекты электролитной коагуляции сапонитсодержащей суспензии оборотной воды горноперерабатывающих предприятий / М.А. Малыгина, А.М. Айзенштадт, Е.В. Королев, Т.А. Дроздюк, М.А. Фролова // Экология и промышленность России. - 2022. - Том 26, № 11. - С. 27–33.

242. *Drozdyuk, T.A.* Effect of thermal modification of saponite-containing material on energy properties of its surface / T.A. Drozdyuk, A.M. Ayzenshtadt, M.A. Frolova // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. - Т. 1400 (077053). - doi:10.1088/1742-6596/1400/7/077056.

243. *Atsumoto, M.* The estimation of hamaker constants of alcohols and interfacial tensions at alcohol-mercury interfaces / Mutsuom Atsumoto, Anilkumar G. Gaonkar, Tohru Takena // Bull. Inst. Chem. Res. - Kyoto Univ. -1980. - V. 58, № 5 – 6. - P. 523 - 533.

244. *Лунина, М.А.* Основные закономерности агрегативной устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидных систем / М.А. Лунина, Ф.С. Байбуртский, И.И. Сенатская // «Физико-химические аспекты синтеза магнитных жидкостей»: Сборник трудов 10-й юбилейной международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. – Плес. – 2002. - С. 4-10.

245. *Шпилевая, Д.В.* Геологическое строение, минеральный состав и эколого –экономические аспекты освоения трубки Архангельская (месторождение алмазов им. М.В. Ломоносова): дисс. ...канд. геол.-минерал. наук: 25.00.11 / Шпилевая Дарья Владимировна. – Москва, 2008. – 150 с.

246. *Тутыгин, А.С.* Влияние природы электролита на процесс коагуляции сапонит-содержащей суспензии / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова // Геоэкология. – №5. – 2012. – С. 379-383.

247. *Тутыгин, А.С.* Осветление сапонит-содержащей суспензии методом электронной коагуляции / А.С. Тутыгин, А.А. Шинкарук, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, Т.А. Махова // Вода: химия и экология. - 2013. - № 5. - С. 93-99.

248. *Ovcharenko, G.* Assessment of the influence of additives in concrete by the Raman spectroscopy method / G. Ovcharenko, E. Ibe, A. Viktorov // E3S Web of Conferences. -2020. – 157. - 06004. - DOI: 10.1051/e3sconf/202015706004.

249. *Тутыгин, А.С.* Выделение сапонитсодержащего материала из отходов горнодобывающей промышленности / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, А.А. Шинкарук // Прикладная наука. - 2012. - № 2 (33). - С. 82-83.

250. *Беляев, В.Н.* Проблемы освоения техногенных образований / В.Н. Беляев // Изв. Вузов Горный журнал. – 1998. - № 7-8. - С. 202-213.

251. *Комаров, М.А.* Горнопромышленные отходы - дополнительный источник минерального сырья / М.А. Комаров и др. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. - 2007. - № 4. - С. 3–9.

252. *Дроздюк, Т.А.* Высокотемпературная модификация сапонитсодержащего материала / Т.А. Дроздюк, А.М. Айзенштадт, Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2021. - № 11. - С. 30-35.

253. *Зырянова, В.Н.* Магнезиальные вяжущие вещества из отходов брусита / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов // Строительные материалы. – 2006.- №4. - С. 61-64.

254. *Аверина, Г.Ф.* Выявление возможности использования магнезиальных отходов ГОК для производства вяжущих / Г.Ф. Аверина, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2017. - № 5. - С. 86-49.

255. *Козару, Т.В.* Форстеритовая керамика на основе природных кальциймагниевого силикатов / Т.В. Козару // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. - №4. - С. 107-109.

256. *Фролова, М.А.* Концепция получения магнезиального цемента из сапонитсодержащего отхода / М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт, Т.А. Дроздюк, М.А. Малыгина // Современные строительные материалы и технологии: сборник научных статей. Вып. 3.- Издательство Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта (Калининград). - 2023. - С. 28-35.

257. *Кучек, А.Э.* Применение метода измерения углов смачивания для анализа кислотно-основных свойств поверхности / А.Э. Кучек, Е.В. Грибанова, О.А. Васютин // Вестник СПбГУ. Сер. 4: Физика. Химия. - 2012. - №2. - С. 89-95.

258. *Байдарашивили, М.М.* Исследование сорбционных свойств материалов с помощью физико-химического метода распределения центров адсорбции /М.М. Байдарашивили, А.С. Сахарова // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2020. - Т. 20., №. 1. - С. 87-94.

259. Десерпентизация: серпентин — форстерит [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://gemp.ru/form/3/75.html> (дата обращения 30.05.22) - Загл. с экрана.

260. *Зинчук, Н.Н.* Особенности серпентинизации кимберлитовых пород / Н.Н. Зинчук // Вестник ВГУ. Серия: Геология. - 2017. - №3. - С. 66-74.



261. Ковалева, С.А. Механохимически синтезированные никельсодержащие алюмосиликатные модификаторы для триботехнических алюминиевых сплавов / С.А. Ковалева, Т.Ф. Григорьева, П.А. Витязь, В.И. Жорник // Физика и химия обработки материалов. – 2021. - №4. - С. 50 - 57.

262. *Shamanina, A.V.* Aspects of Determining the Surface Activity of Dispersed Systems Based on Mineral Powders / A.V. Shamanina, V.M. Kononova, V.E. Danilov, M.A. Frolova, and A.M. Aizenshtadt // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2022. - Vol. 13. - № 1, P. 194–199.

263. *Feng, Y.* Mechanical activation of granulated copper slag and its influence on hydration heat and compressive strength of blended cement / Y. Feng, J. Kero, Q. Yang, Q. Chen, F. Engström, C. Samuelsson, C. Qi // *Materials*. – 2019. - № 12 (5). - P. 722 - 788.

264. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: учеб. пособие для вузов / В.Е. Гмурман. - 9-е изд., стер. - М.: Высш. шк. - 2003. - 479 с.

265. Айзенштадт, А.М. Сапонитсодержащие отходы горно - обогатительных предприятий - сырьевой резерв индустрии строительных материалов / А.М. Айзенштадт, М.В. Морозова, М.А. Фролова и др. // *Экология и промышленность России*. - 2024. - Т. 28, № 7. - С. 20-25.

266. Велинский, В.В. Дегидратация серпентина и роль вторичного минералообразования в гипербазитах / В.В. Велинский, С.В. Ковязин, О.Л. Банников // *Геология и геофизика*. - 1983. - Т. 24., № 6. - С. 78-85.

267. *Cheng, T.W.* A study of syntetic forsterite refractory materials using waste serpentine cutting / T.W. Cheng, Y.C. Ding, J.P. Chiu // *Minerals Engineering*. - 2002. - Vol. 15 (Issuen 4). - P. 271-275.

268. Голдин, Б.А. Высокотемпературный синтез форстерита из маложелезистых серпентинов / Б.А. Голдин, Б.Н. Дудкин, Т.В. Казару, И.Г. Кузнецов, Ю.И. Рябков, Н.А. Секушин, Н.П. Шалыгина // *Химия твердого тела и функциональные материалы* – 2004: IV семинар СО РАН УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». - Екатеринбург. - 2004. - С.81.

269. *Sara Lee, K.Y.* Characterization of forsterite ceramics / K.Y. Sara Lee, K.M. Christopher Chin, S. Ramesh, J. Purbolaksono, M.A. Hassan, M. Hamdi and W.D. Teng // *Journal of Ceramic Processing Research*. - 2013. - Vol. 14(1). – P. 131-133.

270. *Todd Schaefer, H.* Forsterite [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ] carbonation in wet supercritical  $\text{CO}_2$ : an in situ high-pressure X-ray diffraction study / Herbert Todd Schaefer, Bernard P McGrail, John L Loring, Mark E, Bowden, Bruce W Arey, Kevin M Rosso // *Environ Sci Technol*. – 2013. - Jan 2;47(1). – P. 174-181.

271. *Аникеев, Д.П.* Оценка различных доступных опций в пакетах гидродинамического моделирования для моделирования захоронения углекислого газа в геологические структуры различных типов / Д.П. Аникеев, Э.С. Аникеева // *Актуальные проблемы нефти и газа*. - 2023. - Вып. 2(41). - С. 108-120.

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

273. *Бабичев, А.П.* Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина и др. - М.: Энергоатомиздат. - 1991. - 1232 с.

274. *Бабушкин, В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedлов-Петросян. Под ред. О.П. Мchedлов-Петросяна. - 4е изд., перераб, и доп. - М.: Стройиздат. - 1986. - 408 с.

275. *Дорогокупец, П.И.* Уравнения состояния форстерита, вадслеита, рингвудита, акимотоита,  $\text{MgSiO}_3$  -перовскита и постперовскита и фазовая диаграмма системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  при давлениях до 130 ГПа / П.И. Дорогокупец, А.М. Дымшиц, Т.С. Соколова и др. // *Геология и геофизика*. - 2015. - Т. 56, № 1-2. - С. 224-246.

276. *Митина, Н.А.* Исследование изменения фазового состава, свойств и гидравлической активности при термической обработке магнезиальных материалов / Н.А. Митина, В.А. Лотов // *Новые огнеупоры*. - 2017. - №6. - С. 53-59.

277. *Кременецкая, И.П.* Вяжущие свойства метасерпентина / И.П. Кременецкая, БИ. Гуревич, Т. К. Ванова, В. В. Лащук, Т.П. Бубнова // Техника и технология силикатов. - 2014. - Т. 21, № 2. - С. 9–16.

278. *Накамото, К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ./ К. Накамото. - М.: Мир. - 1991.- 536 с.

279. *Корикова, О.В.* Синтез и спектроскопическое исследование оксидов Si, Ti, Mg, Zn, модифицированных L-пролином / О.В. Корикова, М.С. Валова, Ю.А. Титова, А.Н. Мурашкевич, О.В. Федорова // Журнал прикладной спектроскопии. - 2021. - Т. 88., №3. - С. 398-407.

280. *Устинова, Ю.В.* Исследование взаимодействия каустического магнезита с добавкой микрокремнезема / Ю.В. Устинова, А.Е. Насонова, Т.П. Никифорова, В.В. Козлов // Вестник МГСУ. - 2012. - № 3. - С. 100-104.

281. *Солдатова, М.А.* Изучение аллотропных модификаций образцов форстерита и стеатита / М.А. Солдатова, В.В. Каранский, Д.А. Писарев // Прорывные научные исследования: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Пенза: "Наука и Просвещение" (ИП Гуляев Г.Ю.). - 2016. - С. 7-12.

282. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия. - Дата введения: 2015 – 01 – 01. - М.: Стандартинформ. – 2019. – 38 с.

283. ГОСТ 30744-2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – Дата введения: 2002-03-01. - М.: Госстрой России, ГУП ЦПП. – 2001. – 20 с.

284. ГОСТ 31108–2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – Дата введения: 2022 -01 -01. - М.: Стандартинформ. - 2020. – 29 с.

285. Контрактометр для экспресс-контроля активности цемента, прочности, морозостойкости, водонепроницаемости и состава бетона КД-07 [Электронный ресурс]: [сайт] URL: <https://russtroylab.ru/product/kd-07> (дата обращения 04.06.2022)

286. Пат. RU 2 003 102 C1 Российская федерация, МПК G01N 33/38. Способ определения активности цемента / Марков А. И., Шпаковский В. В., Силаева Л. А., Лобанов Л. А. - № 0501869; заявл. 31.10.1991; опубл. 15.11.1993.

287. Пат. RU 93988 U1 Российская федерация, МПК G01N 33/38. Прибор для определения активности цемента и стакан для этого прибора / Губайдуллин Г. А., Леонидов С. М., Илькаев Е. В., Новиков Е. И. - № 2009138865/22; заявл. 20.10.2009; опубл. 10.05.2010.

288. Цемент-прогноз. Прибор ускоренного определения активности цемента [Электронный ресурс]: [сайт] URL: <https://www.interpribor.ru/measuring-the-activity-of-cement-cement-forecast> (дата обращения 04.06.2022)

289. А. с. SU 1293652 СССР, МКЛ<sup>3</sup> 4 G 01 N 33/38 Способ определения прочности бетона в проектном возрасте и активности цемента [Текст] / В. В. Архипов, А. И. Бирюков и др. ; Харьковский инст-т инж-в ж/д тран-та им. С. М. Кирова. – № 3825829/23-33 ; заявл. 10.12.1984 ; опубл. 28.02.87, Бюл. № 8.

290. А. с. SU 853544 СССР, МКЛ<sup>3</sup> G 01 N 33/38 Способ определения активности цемента [Текст] / В. А. Дорф, В. М. Пантелеев и др. – № 2841876/23-33 ; заявл. 30.11.1979 ; опубл. 07.08.81, Бюл. № 29.

291. А. с. SU 1456889 СССР, МКЛ<sup>3</sup> G 01 N 33/38 Способ определения активности цемента [Текст] / Г. И. Бердов, С. И. Линник и др. – № 4109067/31-33 ; заявл. 18.08.86; опубл. 07.02.89, Бюл. № 5.

292. Пат. 2791976 C1 Российская Федерация МПК G01N 33/38, G01N 3/00, G01N 13/00. Способ определения активности цемента / А.В. Шаманина, А.А. Зуев, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, В.Е. Данилов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» (САФУ). – № 2022111347. Заявл. 26.04.2022. Опубл. 15.03.2023. – Бюл. № 8. – 7 с.

293. *Morozova, M.* Synthesis of low-base calcium silicates in concrete modified by microdispersed saponite-containing component / M. Morozova, M.

Frolova, T. Makhova // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019. - Conference proceedings. - 2019.- P. 427-434.

294. *Дмитрак, Ю.В.* Активные минеральные добавки в составе композиционных вяжущих / Ю.В. Дмитрак, В.В. Вернигор // Технологии бетонов. – 2022. - 1(180). – С. 73-80.

295. *Shaokun, M.* Effects of different mineral admixtures on the properties of magnesium potassium phosphate cement mortar / Ma Shaokun, Yang Ruifeng, Lu Zhao, Lu Hu, Zhao Weihang, Chen Hongqi, Liu Meilin // Case Studies in Construction Materials. – 2025. -22. - P. e04415.

296. *Terzić, A.* The effect of alternations in mineral additives (zeolite, bentonite, fly ash) on physico-chemical behavior of Portland cement-based binders / Anja Terzić, Lato Pezo, Nevenka Mijatović, Jovica Stojanović, Milan Kragović, Ljiljana Miličić, Ljubiša Andrić // Construction and Building Materials. – 2018. - 180. - P. 199 - 210.

297. *Соколова, Ю.В.* Потенциометрический метод оценки пуццолановой активности высокодисперсных материалов / Ю.В. Соколова, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.А. Шинкарук, Т.А. Махова // Нанотехнологии в строительстве. – 2023. -15(4). - С.349-358.

298. *Фролова, М.А.* Потенциометрический метод определения гидравлической активности кварцсодержащих порошков / М.А. Фролова, В.С. Лесовик, М.В. Морозова, Т.Н. Орехова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2025. -17(1). -С. 32-41.

299. *Пухаренко, Ю.В.* Модификатор цементных композитов на основе наноцеллюлозы / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.И. Ткаченко // Промышленное и гражданское строительство. - 2025. - № 3. - С. 5-11.

300. *Иванов, В.А.* Устойчивое развитие Арктического сектора зоны Севера: состояние, факторы, направления. Экономические и социальные перемены: факты, тенденции, прогноз / В.А. Иванов. - 2012. - № 1 (19). - С. 51-67.

301. *Лапочкина, Л.В.* Сценарные условия и пути развития промышленного сектора Архангельской области / Л.В. Лапочкина, Н.В. Никулина // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Гуманитарные и социальные науки. - 2015.- № 4.- С. 108-114.

302. *Цукерман, В.А.* На пути к высокотехнологическому развитию экономики Севера и Арктической зоны РФ / В.А. Цукерман // Кондратьевские волны. - 2014.- № 3.- С. 331-342.

303. Распоряжение Правительства РФ от 18.11.2011 №2074-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Северо-Западного федерального округа на период до 2020 года» [Электронный ресурс]: [сайт] URL: <https://legalacts.ru/doc/rasporjazhenie-pravitelstva-rf-ot-18112011-n-2074-r/?ysclid=mbtjw4jv8591456212> (дата обращения 04.06.2024).

304. *Селин, В.С.* О приоритетах государственной политики в северных регионах / В.С. Селин, Е.И. Зайцева, А.В. Истомин // Экономические и социальные перемены: факты, тенденции, прогноз. – 2012. - № 2 (20). - С. 38-49.

305. *Козлов, А.В.* Программа развития Арктической зоны Российской Федерации на основе комплекса региональных индикаторов / А.В. Козлов, С.С. Гутман, И.М. Зайченко // Вестник Забайкальского государственного университета. - 2014.- № 11.- С.110-120.

306. *Андреева, Ю.В.* Перспективы влияния Северного морского пути на развитие товарооборота между Китаем и Европой / Ю.В. Андреева, М.М. Гибадулина, В.А. Фролова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2015. - № 8-3. - С. 495-498.

307. *Грищенко, И.В.* Тенденции в изменении климата и опасных явлений погоды на территории Архангельского округа / И.В. Грищенко, Т.Е. Водовозова // Экология человека. - 2011. - № 6. - С. 22-26.

308. *Заболотник, С.И.* Суровость климатических условий на территории России / С.И. Заболотник // География и природные ресурсы. - 2010. - № 3. - С. 69-74.

309. *Баженов, Ю.М.* Технология бетона / Ю.М. Баженов. - Москва, издательство АСВ. – 2002. - 500 с.
310. *Петрова, Т.М.* Бетоны / Т.М. Петрова, О.Е. Макаревич, О.М. Смирнова, Л.Ф. Казанская. - СПб.: ПГУПС. - 2014. – 46 с.
311. *Баженов, Ю.М.* Бетон: технологии будущего / Ю.М. Баженов // Экономика строительства. - 2007. - №11. - С. 41.
312. *Баженов, Ю.М.* Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов / Ю.М. Баженов, В.Р. Фаликман, Б.И. Булгаков // Вестник МГСУ. – 2012. - №12. - С. 125-133.
313. *Пухаренко, Ю.В.* Влияние условий твердения на формирование структуры и свойств фибробетона / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, Д.К. Хань // Вестник гражданских инженеров. - 2015. - № 1 (48). - С.157-160.
314. *Петрова, Т.М.* Пути получения бетона для сборных железобетонных конструкций с использованием низкотемпературной тепловлажностной обработки / Т.М. Петрова, О.М. Смирнова // Цемент и его применение. - 2014. - № 1. - С.188-190.
315. *Юдина, А.Ф.* Современные технологии пре реконструкции зданий и сооружений / А.Ф. Юдина // Вестник гражданских инженеров. - 2017. - № 3 (62). - С. 117-123.
316. *Баженов, Ю.М.* Технология бетона, строительных изделий и конструкций / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин, У.Х. Магдеев. - Учебник. Издательство АСВ. г. Москва. – 2004. - 256 с.
317. *Downie, B.* Effect of moisture and temperature on the mechanical properties of concrete / B. Downie // West Virginia University Kurdowski, Wieslaw Cement and Concrete Chemistry. – 2014. – XII. - 699 p.
318. *Трофимов, Б.Я.* Деформации и стойкость бетона при циклическом замораживании / Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. - 2014. - № 8. - С. 46-51.

319. *Мещеряков, Ю.Г.* Строительное материаловедение. Учебник / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Фёдоров // Международный журнал экспериментального образования. - 2013. - № 5. - С. 62-63.

320. *Пухаренко, Ю.В.* Влияние наноструктурного модифицирования на прочностные характеристики бетонов из малоподвижных бетонных смесей / Ю.В. Пухаренко, Д.И. Рыжов // В сборнике: Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности. – Тамбов, ООО «Консалтинговая компания Юком». – 2013. -С. 87-90.

321. *Сорвачева, Ю.А.* Влияние нанодисперсных кремнеземсодержащих добавок на основные свойства бетонов для транспортного строительства / Ю.А. Сорвачева, Т.М. Петрова // В сборнике: Архитектура, строительство – современность. Седьмая Международная научная конференция. - 2015. - С. 447-450.

322. *Андрианов, А.Ю.* Механохимическая активация компонентов строительных композитов / А.Ю. Андрианов, И.С. Семина, И.Л. Чулкова // В сборнике: Архитектурно-строительный и дорожно-транспортный комплексы: проблемы, перспективы, новации. – СибАДИ, Омск. – 2016. -С. 238-242.

323. *Hughes, B.P.* Stress-strain curves for fiber reinforced concrete in compression / B.P. Hughes and N.I. Fattuhi // Cement and Concrete Research. - 1977. - № 7. - P. 173-183.

324. *Kelly, A.* Interface Effects and the Work of Fracture of a Fibrous Composite / A. Kelly // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. - 1970. - 319(1536). - P. 95-116.

325. *Shanshan, J.* Fractal analysis of effect of air void on freeze-thaw resistance of concrete / Jin Shanshan, Zhang Jinxi, Huang Baoshan // Construction and building materials. – Vol. 47. – 2013. P. 126-130.

326. *Khayat, Kamal H.* Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete / Kamal H. Khayat, Geert De Schutter // RILEM State-of-the-Art Reports (RILEM State Art Reports). - 2014. - Vol. 14. - 271 p.



327. *Mechtcherine, V.* Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction / V. Mechtcherine, H-W Reinhardt // State of the Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP (RILEM State-of-the-Art Reports). - 2012. - Vol. 2 - 166 p.

328. *Харитонов, А.М.* Повышение эффективности оптимизации состава сухих строительных смесей на основе применения методов численного моделирования / А.М. Харитонов, М.И. Харитонов // В сборнике: Архитектура – Строительство – Транспорт. Материалы 71-й научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета. - Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. - 2015. - С. 143-147.

329. *Петрова, Т.М.* Предупреждение внутренней коррозии бетона введением ультрадисперсных добавок / Т.М. Петрова, Ю.А. Сорвачева // В сборнике: Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц - региона в технологии строительных и технических материалов. – Изд. Кольского научного центра РАН. -2013. – С. 98-100.

330. *Лесовик, В.С.* Сродство структур как теоретическая основа проектирования композитов будущего / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.Л. Чулкова, А.Д. Толстой, А.А. Володченко // Строительные материалы. - 2015. - № 9. - С. 18-22.

331. *Войтович, Е.В.* Повышение эффективности цементных вяжущих с активным минеральным нанодисперсным компонентом / Е.В. Войтович, И.Л. Чулкова, Е.В. Фомина, А.В. Череватова // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. - 2015. - № 5 (45). - С. 56-62.

332. *Чулкова, И.Л.* Строительные композиты на основе местного техногенного сырья. / И.Л. Чулкова, И.В. Пастушенко, А.С. Парфёнов // Технологии бетонов. - 2014. - № 3 (92). - С. 12-13.

333. *Тютюнов, В.А.* Использование техногенных продуктов в качестве химических добавок, ускоряющих твердение вяжущих / В.А. Тютюнов, Д.С.

Партут, И.Л. Чулкова // Архитектура. Строительство. Транспорт. Технологии. Инновации. Материалы Международного конгресса ФГБОУ ВПО СибАДИ (книга 2). - 213. - С. 96-98.

334. *Siddique, R.* Waste Materials and By-Products in Concrete / R. Siddique // Engineering Materials. - Springer-Verlag. - 2008. – P. 87-91.

335. *Прудков, Е.Н.* Многокомпонентный наномодифицированный мелкозернистый бетон / Е.Н. Прудков, М.С. Закуражнов // Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики: сборник научных трудов 9-й Международной конференции по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики. В 2 т. Т. 2 / под общ. ред. А. Б. Копылова, И. А. Басалай. – Минск: БНТУ. - 2013. - С. 405-411.

336. *Семина, И.С.* Влияние пластифицирующих добавок на морозостойкость бетона / И.С. Семина, А.Ю. Андрианов, И.Л. Чулкова // В сборнике: Архитектура, строительство, транспорт материалы Международной научно-практической конференции (к 85-летию ФГБОУ ВПО «СибАДИ»). - 2015. - С. 555-560.

337. *Bogas, J.A.* Freeze-thaw resistance of concrete produced with finerecycled concrete aggregates / J.A. Bogas, J. de Brito, D. Ramos // Journal of cleaner production. – 2016. – Vol. 115. – P. 294-306.

338. *Han, L.* The study on the control of the early-stage crack of the concrete poured in winter in Shenyang subway / Li Han, Wen Zhao, Yu Zhao // International Conference on Structures and Building Materials (ICSBM 2013). – Guizhou. – 2013. – P. 1135-1139.

339. *Mehra, P.* Properties of concrete containing jarosite as a partial substitute for fine aggregate / Priyansha Mehra, Ramesh Chandra Gupta и Blessen Skariah Thomas // Journal of cleaner production. - 2016. - № 120. - P. 241-248.

340. *Yingfang, F.* Effects of nano-kaolinite clay on the freeze-thawresistance of concrete / Fan Yingfang, Zhang Shiyi, Wang Qi // Cement and composites. - Vol. 62. - 2015. - P. 1- 12.

341. *Cenk, K.* Freeze-thaw resistance of normal and high strength concretes produced with fly ash and silica fume / Karakurt Cenk, Bayazit Yildirim // *Advances in materials science and engineering*. – 2015. – P. 456-500.

342. *Tikkanen, J.* Freeze- thaw resistance of normal strength powder concretes / Tikkanen Johanna, Cwirzen Andrzej, Penttala Vesa // *Magazine of concrete research*. - Vol. 2. - 2015. - P. 71-81.

343. *Gesoglu, M.* Abrasion and freezing-thawing resistance of pervious concretes containing waste rubbers / Mehmet Gesoglu, Erhan Guneyisi, Ganjeena Khoshnaw // *Construction and building materials*. - Vol. 73. -2014. - P. 19-24.

344. *Kolio, A.* Freeze – thaw resistance testing of concrete railway sleepers / A. Kolio, T. Rantala, J. Lahdensivu // *5th International Conference on Concrete Repair*. - Belfast. - 2014. - P. 533-539.

345. *Рамачандран, В.С.* Добавки в бетон. Справочное пособие / В.С. Рамачандран и др., под ред. В.С. Рамачандрана, перевод с англ. Т. И. Розенберг, С. А. Болдырева. - М.: Стройиздат. - 1988. – 575 с.

346. *Yoonsuk, C.* Characteristics of Pore Structure and Chloride Penetration Resistance of Concrete Exposed to Freezing-Thawing / Choi Yoonsuk, Won Min Sik, Tae Yi Seong, Yang Eun Ik // *Journal of The Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*. - Vol. 6. - 2012. - P. 73-81.

347. *Дегтев, Ю.В.* Строительные материалы для архитектурной геоники / Ю.В. Дегтев, М.А. Фролова, А.А. Левченко, М.А. Попов // *Технические науки - от теории к практике*. – 2014. - № 35. - С. 63-73.

348. *Tuyan, M.* Freeze- thaw resistance, mechanical and transport properties of self- consolidating concrete incorporating coarse recycled concrete aggregate / Murat Tuyan, Ali Mardani-Aghabaglou, Kambiz Ramyar // *Materials and design*. - Vol. 53. - 2014. - P. 983-991.

349. *Xiaoning, S.* Research on frost-resistant durability of recycled concrete / Su Xiaoning // *International Conference on Materials, Transportation and Environmental Engineering*. – Taichung. – 2013. – P. 315-318.

350. *Алексашин, С.В.* Повышение эксплуатационных свойств пластифицированных гидротехнических мелкозернистых бетонов. Подбор оптимального состава / С.В. Алексашин, Б.И. Булгаков, М.Н. Попова // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2014. - № 1 (150). - С. 195-201.

351. *Пименов, А.И.* Физико-механические свойства цементных композитов, модифицированных нанодобавкой / А.И. Пименов, Р.А. Ибрагимов, В.С. Изотов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. -Т. 18. - № 1. - С. 128-130.

352. *Сватовская, Л.Б.* Повышение качества неавтоклавного пенобетона добавками наноразмера / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2011. - № 1. - С. 50-62.

353. *Красиникова, Н.М.* О возможности использования шлама переработки бетонных отходов / Н.М. Красиникова, Н.М. Морозов, А.С. Казанцева // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. - 2015. - № 3. - С. 121-126.

354. *Чулкова, И.Л.* Строительные композиты на основе местного техногенного сырья / И.Л. Чулкова, И.В. Пастушенко, А.С. Парфёнов // Технологии бетонов. - 2014. - № 3 (92). - С.12-13.

355. *Rakhimova, N.R.* Characterisation of ground hydrated Portland cementbased mortar as an additive to alkali-activated slag cement / N.R. Rakhimova, R.Z. Rachimov // Cement and Concrete Composites. – 2015. - 57 (3). - P. 55-63.

356. *Кальгин, А.А.* Опыт использования отходов дробленого бетона в производстве бетонных и железобетонных изделий / А.А. Кальгин, М.А. Фахратов, В.И. Сохряков // Строительные материалы. – 2010. - № 6. - С. 32-33.

357. *Хохряков, О.В.* Изучение дисперсного состава минеральных компонентов цементов низкой водопотребности после их получения / О.В. Хохряков, Д.И. Байшев, В.Г. Хозин // Известия КГАСУ. – 2013. - № 4 (26). - С. 252-256.

358. *Liangcai, C.* Freeze-thaw resistance of alkali- slag concrete based on response surface methodology / Cai Liangcai, Wang Haifu, Fu Yawei // Construction and building materials. - Vol. 49. – 2013. – P. 70-76.

359. *Чан, Т.М.* Самоуплотняющиеся бетонные смеси для дорожного строительства / Т.М. Чан, В.Ф. Коровяков // Вестник МГСУ. - 2012. - № 3. - С. 131-137.

360. *Постникова, О.А.* Техничко - экологическое обоснование использования техногенного сырья для производства мелкозернистого бетона, модифицированного нанодисперсным диоксидом титана / О.А. Постникова, Н.П. Лукутцова, А.А. Мацаенко, Д.А. Кириенков // Издание: «Биосферная совместимость: человек, регион, технологии». – 2013. - №3. - С. 43-47.

361. *Красиникова, Н.М.* Исследование размолоспособности сухих смесей для пенобетона / Н.М. Красиникова, Е.В. Хозина, В.Г. Хозин, Н.М. Морозов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. - Т. 18. - № 8. - С. 187-190.

362. *Шабанова, Н.А.* Основы золь - гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. - М.: Академкнига. - 2004. - 208 с.

363. *Киски, С.С.* Исследование возможности модификации карбосиликатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей / С.С. Киски, И.В. Агеев, А.Н. Пономарев // Инженерно-строительный журнал. - 2012. - №8. С. 42 - 46.

364. *Габидуллин, М.Г.* Влияние добавки наномодификатора на основе углеродных нанотрубок на прочность цементного камня / М.Г. Габидуллин, А.Ф. Хузин, Н.М. Сулейманов, П.Н. Тогулев // Известия КГАСУ. – 2011. - № 2 (16). - С. 185-189.

365. *Аласханов, А. Х.* Полифункциональные строительные композиты на основе техногенного сырья: дисс. ... доктора техн. наук: 2.1.5./ Аласханов Арби Хамидович. – Грозный, 2023. – 478 с.

366. *Гричко, Н. О.* Повышение прочности и морозостойкости тяжелого бетона полифункциональной органоминеральной добавкой: дисс. ...канд. техн. наук: 2.1.5./ Гричко Николай Олегович. – Новосибирск, 2024. -174 с.

367. *Володин, В. В.* Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с модификаторами на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород: дисс. ...канд. техн. наук: 2.1.5./ Володин Владимир Владимирович. – Пенза, 2023. – 228 с.

368. *Сальникова, А.С.* Высокопрочные бетоны для мелкоштучных многопустотных стеновых изделий: дисс. ...канд. техн. наук: 2.1.5./Сальникова Алена Сергеевна. – Белгород, 2023. – 188 с.

369. *Смирнова, А.О.* Самоуплотняющийся бетон с комплексной органоминеральной добавкой: дисс. ...канд. техн. наук: 2.1.5./ Смирнов Александр Олегович. – Москва, 2023. – 180 с.

370. *Морозова, М.В.* Мелкозернистый бетон с использованием сапонит-содержащих отходов: дисс. ...канд. техн. наук: 05.23.05./ Морозова Марина Владимировна. – Пенза, 2019. -169 с.

371. *Lesovik, V.* «Green» Composites for North-Arctic Region Development / V. Lesovik, A. Ayzenshtadt, M. Frolova, R. Lesovik and V. Stroková // The Open Ecology Journal. – 2014. – 7. – P. 32-36.

372. Патент №156792, Российская Федерация, МПК G01N 33/00; G01N 15/08, «Устройство для измерения водопоглощения и набухания образцов рыхлых и сыпучих материалов» / Данилов В. Е., Морозова М. В., Тутыгин А. С., Айзенштадт А. М.- №2014142701/15; заявл. 22.11.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. №32 - с. 3.

373. *Morozova, M.V.* Sorption-desorption properties of saponite-containing material / M.V. Morozova, M. A. Frolova and T. A. Makhova // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 929. - №1. - P. 012111.

374. *Савченко, М.О.* Инфракрасные спектры поглощения нанодисперсного кремнезема с органическими добавками / М.О. Савченко,

О.П. Мысов, И.М. Черненко, В.Г. Олейников // Химия. Химическая технология. – 2014. - выпуск 2 (44). - С. 185-190.

375. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. - М.: Паладин. – 2008. – 172 с.

376. Зиганшин, А. М. Динамика развития рынка теплоизоляционных материалов в РФ / А. М. Зиганшин // Экономика и социум. - 2018. - № 2(45). - С. 214-220.

377. *Pastushkov, P.P.* Heat conductivity of aerogel-based rolled materials for high-thermal isolation for equipment and pipelines / P.P. Pastushkov, S.I.Gutnikov, Pavlenko, N.V. Zheldakov, D.Y. M.D. Stolyarov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2020. - Vol. 896. - № 1. – P. 12103.

378. *Pastushkov, P. P.* Modeling of the conditions of operation of thermal insulation materials in the composition of facade systems / P.P. Pastushkov, N.V. Pavlenko // Building and Reconstruction. - 2019. - № 3(83). -P. 94-99.

379. Пастушков, П.П. Натурные исследования теплофизических характеристик теплоизоляционных материалов в составе фасадных систем / П.П. Пастушков, Н.В. Павленко, А.В. Жеребцов // Промышленное и гражданское строительство. - 2019. - № 12. - С. 56-60.

380. Черевиченко, Я.Д. Модель производства утеплителя на основе базальта в условиях алтайского края / Я.Д. Черевиченко, А.А. Максименко // Инноватика: разработка инновационных проектов для развития отраслей жизнедеятельности общества: Сборник научных статей. под ред. С. В. Новоселова, А. А. Максименко. – Барнаул. - 2018. - С. 153-163.

381. Максименко, А.Т. Анализ рынка теплоизоляционных материалов в России / А.Т. Максименко, Е.В. Казимирова // Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XIII Международной научно-практической конференции: в 2 частях. - Пенза: «Наука и Просвещение» (ИП Гуляев Г. Ю.). - 2018. - С. 85-87.

382. Скороходова, Н. Рынок теплоизоляционных материалов России / Н. Скороходова // Евростройпрофи. - 2015. - № 79. - С. 50-53.

383. ГОСТ 4640-2011 Вата минеральная. Технические условия. - Дата введения: 2012 - 07 - 01. - М.: Стандартиформ. - 2019. - 9 с.

384. *Пухаренко, Ю.В.* Особенности изготовления на мини-заводах минераловатных плит из базальтового волокна / Ю.В. Пухаренко, С.П. Лесков // Вестник гражданских инженеров. – 2009. – № 2(19). – С. 29-33.

385. Патент № 2045491 С1 Российская Федерация, МПК С04В 26/12, С04В 14/46, С04В 22/14. Связующее для минераловатных изделий: № 5064551/05: заявл. 24.07.1992: опубл. 10.10.1995 / Б. М. Могилевский, Э. Г. Шебек, В. А. Захаров [и др.]; заявитель Акционерное общ. открытого типа "АКСИ".

386. *Альперович, И.А.* Полужесткие минераловатные плиты на карбамидной связке / И.А. Альперович, И.С. Шатный, Г.А. Авакян // Строительные материалы. - 1964. - № 7. - С. 16 -17.

387. *Широкоподюк, В.К.* О долговечности минераловатных плит повышенной жесткости на карбамидных связующих / В.К. Широкоподюк, Ю.Л. Бобров Г.Ф. Тобольский // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура. - 1979. - № 7. - С. 7-75.

388. *Устенко, А.А.* Влияние гидрофобнопластифицирующих добавок на влагостойкость минераловатных плит повышенной жесткости из гидромассы / А.А. Устенко, В.К. Широкоподюк // Строительные материалы. - 1980. - № 10. - С.11-13.

389. ГОСТ 22950-95 Плиты минераловатные повышенной жесткости на синтетическом связующем. – Дата введения: Введ. 1996 – 07 - 01. - М.: МНТК. - 1996. - 8 с.

390. *Китайцев, В.А.* Технология теплоизоляционных материалов: Учеб. для вузов по спец. "Производство строительных изделий и конструкций" / В.А. Китайцев. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат. - 1970. - 382 с.

391. *Спирин, Ю.Л.* Справочник по производству теплоизоляционных материалов и изделий / Ю.Л. Спирин. - М.: Стройиздат. - 1975. - 432 с.



392. *Горлов, Ю.П.* Технология теплоизоляционных материалов: Учебник для вузов / Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, А.А. Устенко. – М.: Стройиздат. - 1980. - 399 с.

393. *Кузнецова, О.Н.* Пропиточная композиция для теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна / О.Н. Кузнецова // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - No 17. - С. 129-131.

394. *Hjelmgaard, T.* Towards greener stone shot and stone wool materials: binder systems based on gelatine modified with tannin or transglutaminase / T. Hjelmgaard, P.A. Thorsen, J.A. Bøtner, J. Kaurin, Schmücke // Green Chemistry. - 2018. - Vol. 20. - No 17. - P. 4102-4111.

395. *Левичев, А.Н.* Новое связующее для минераловатных теплоизоляционных и огнезащитных материалов / А.Н. Левичев, П.М. Валецкий, Н.Г. Павлюкович, И.П. Сторожук // Полимерные материалы и технологии. - 2017. - Т. 3. - No 1. - С. 78-81.

396. *Pilato, L.* Phenolic resins: a century of progress/ L. Pilato. - New York: Springer. - 2010. – 545 p.

397. *Юнусов, Р.И.* Обзор экологически чистых связующих для производства теплоизоляционных материалов / Р.И. Юнусов // Базальтовые технологии. - 2013. - No 1. - С. 64-67.

398. ГОСТ 9573-2012 Плиты из минеральной ваты на синтетическом связующем. Технические условия. - Дата введения: 2013-07-01.- М.:Стандартинформ. - 2013. – 9 с.

399. *Корнеев, В.И.* Жидкое и растворимое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. - СПб.: Стройиздат. - 1996. - 216 с.

400. *Павлов, А.А.* Применение техногенного сырья в производстве теплоизоляционных материалов на основе минеральных волокон / А.А. Павлов // Современные наукоемкие технологии. - 2007. - No 9. - С. 83-85.

401. *Татаринцева, О.С.* Эффективная теплоизоляция для трубопроводов / О.С. Татаринцева, В.В. Самойленко, В.В. Фирсов // Ползуновский вестник. - 2010. - № 4. - С. 239 - 243.

402. *Зырянова, В.Н.* Водостойкие композиционные магнезиальные вяжущие вещества на основе природного и техногенного сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Зырянова Валентина Николаевна. - Томск, 2010. - 40 с.

403. *Зырянова, В.Н.* Влияние механохимической активации на свойства композиционного магнезиального вяжущего вещества / В.Н. Зырянова, Е.В. Лыткина, А.П. Очур-Оол // Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека: II Международный онлайн-конгресс, посвящённый 30-летию кафедры Строительного материаловедения, изделий и конструкций. – Белгород. - 2019. - С. 555-560.

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

405. *Аверина, Г.Ф.* Исследование возможности использования отходов огнеупорных и горнодобывающих производств для получения тяжелого магнезиального бетона / Г.Ф. Аверина, В.В. Зимич, К.Д. Владимиров, Е.В. Лазаревич // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Строительство и архитектура». - 2018. - Т. 18, № 2. - С. 51-56.

406. *Averina, G.F.* Unified assessment technique for magnesium production waste to be applied in construction /G.F. Averina, T.N. Chernykh, L.Y. Kramar, B.Y. Trofimov //AIP Conference Proceedings. - AIP Publishing LLC. - 2017. - Vol. 1800. - № 1. - P. 020003.

407. *Орлов, А.А.* Энергосбережение при получении магнезиального вяжущего строительного назначения / А.А. Орлов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы. - 2011. - № 8. - С. 47-50.

408. *Дроздюк, Т.А.* Неорганическое связующее для минераловатной теплоизоляции / Т.А. Дроздюк, А.М. Айзенштадт, А.С. Тутыгин, М.А. Фролова // Строительные материалы. - 2015. - № 5.- С. 86-89.

409. *Дроздюк, Т.А.* Оценка активности минерального связующего на основе сапонит-содержащего материала / Т.А. Дроздюк, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.А. Носуля // Строительные материалы. – 2016. - № 9. - С. 76-79.

410. *Канаев, В.К.* Новая технология строительной керамики / В.К. Канаев. - М.: Стройиздат. - 1990. - 264 с.

411. *Морозова, М.В.* Свойства термически модифицированного сапонит-содержащего отхода кимберлитовых руд / М.В. Морозова, А.М. Айзенштадт // XXII Slovak-Polish-Russian seminar «Theoretical foundation of civil engineering», Slovakia. - 2013. - С. 573-576.

412. *Дроздюк, Т.А.* Сапонит-базальтовые материалы для теплоизоляции на сырье Архангельской области: дисс. ... канд. техн. наук: 2.1.5 / Дроздюк Татьяна Анатольевна. - Архангельск, 2022. – 185 с.

413. Официальный web-site [rruff.info](https://rruff.info). Интегрированная база данных спектров комбинационного рассеяния, данных дифракции рентгеновских лучей и химии для минералов [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://rruff.info> / (дата обращения 02.06.2024) - Загл. с экрана.

414. *Дерягин, Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. - М.: Наука. - 1986. - 206 с.

415. *Нурматов, Ж.Т.* Тепловая обработка и изменение соответствующих показателей базальтов / Ж.Т. Нурматов, А.А. Курбанов, С.С-У. Кобиллов, Ж.Р-У. Жумаев // Экономика и социум. - 2022. - №12 (103).- DOI:10.32743/UniTech.2021.93.12.12876.

416. *Рашидова, Р.К.* Термическая обработка и изменение собственных показателей базальтов / Р.К. Рашидова, К.А. Ахмедович, Т. Алиев, А.Б. Джиянов, О.Дж. Турдиева и Д.Т. Нурматов // Землеведение. - 2020. - 2 (2).- С.1.

417. *Нурматов, Дж.Т.* Сравнительный анализ физико-химических свойств базальтов Узбекистана и пути решения проблем выбора направлений переработки сырья / Дж.Т. Нурматов, А.А. Курбанов и Р.К. Рашидова // Землеведение. - 2019. - 1 (1). - С. 59.

418. *Курбанов, А.А.* Формирование жидкого базальта и его структурные особенности / А.А. Курбанов, Ж.Т. Нурматов, Р.К. Рашидова, Ш.У. Умрзакова, А.О. Абдуллаева // Международный академический Вестник. 2019. (5). С. 123-125.

419. *Курбанов, А.А.* Процесс очистки минеральных пород от примесей / А.А. Курбанов, Ж.Т. Нурматов, Ш.И. Халилова, Р.К. Рашидова, А.О. Абдуллаева // Международный академический вестник. - 2019. - (5). - С. 125-127.

420. *Нурматов, Ж.Т.* О свойствах базальтов и изделий / Ж.Т. Нурматов // Экономика и социум. - 2022. - №12(103). - С. 747-750.

421. *Ходакова, Н.Н.* Минеральное сырье Кавказа для производства базальтовых волокон / Н.Н. Ходакова, Т.К. Углова, В.В. Фирсов, О.С. Татаринцева // Ползуновский вестник. Прикладная химия и смежные области. - 2013. - №1. - С. 138-142.

422. *Перевозчиков, Б.В.* Предварительный обзор пригодности базитов северной части Тагильской зоны Урала для высокотехнологичного производства базальтового волокна / Б.В. Перевозчиков // Вестник Пермского университета. Геология. - 2009. - №. 11. - С. 36-45.

423. *Джигирис, Д.Д.* Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. - М.: Теплоэнергетик. - 2002. 412 с.

424. *Murase, T.* Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures / T. Murase, A.R. McBirney // Geological Society of America Bulletin. - 1973. - Vol. 84. - № 11. - P. 356 - 359.

425. *Татаринцева, О.С.* Изоляционные материалы из базальтовых волокон, полученных индукционным способом: дис. ...док. техн. наук: 05.23.05/ Татаринцева Ольга Сергеевна. - Бийск, 2006. – 272 с.

426. *Дроздюк, Т.А.* Оценка пригодности базальтов для производства минерального волокна / Т.А. Дроздюк, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова, М.А. Фролова // Промышленное и гражданское строительство. - 2018. - № 7. - С. 52-56.

427. СП 23-103-2003 Проектирование звукоизоляции ограждающих конструкций жилых и общественных зданий (взамен Руководства по расчёту и проектированию звукоизоляции ограждающих конструкций зданий). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/b9b/4294814966.pdf> (дата обращения 14.06.2025) - Загл. с экрана.

428. Audacity® [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <http://www.audacityteam.org/> (Дата обращения: 14.06.2025 г.) - Загл. с экрана.

429. Звукоизоляция, виброизоляция и акустика помещений [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <http://www.acoustic.ru> (Дата обращения 14.06.2025) - Загл. с экрана.

430. *Стенин, А.А.* Минеральный модификатор поверхности строительных материалов из древесины / А.А. Стенин, А.М. Айзенштадт, А.А. Шинкарук, М.Л. Демидов, М.А. Фролова // Строительные материалы. – 2014. - № 10. - С. 51-54.

431. *Mitina, N.A.* Influence of heat treatment mode of various magnesia rocks on their properties / N.A. Mitina, V.A. Lotov, A.V. Sukhushina // Procedia Chem. - 2015. - Vol. 15. - P. 213–218.

432. *Кащеев, И.Д.* Исследование термического разложения природных и синтетических соединений магния / И.Д. Кащеев, К.Г. Земляной, В.М. Устьянцев, Е.А. Воскрецова // Новые огнеупоры. - 2015. - № 10. - С. 28-35.

433. *Chandrawat, M.P.S.* Effect of bitumen emulsion on setting, strength, soundness and moisture resistance of oxychloride cement / M.P.S. Chandrawat, T.N. Ojha, R.N. Yadav // Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences. - Vol.24, № 3. - 2001. - P. 313-316.

434. *Chau, C.K.* Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar / C.K. Chau, J. Chan, Z. Li // *Cement and Concrete Composite*. - 2009. - V. 31. - P. 250-254.

435. *Dehua, D.* The effect of aluminate minerals on the phases in magnesium oxychloride cement / Deng Dehua, Zhang Chuanmei // *Cement and Concrete Research*. - 1996. - Vol. 26. - Issue 8. - P. 1203-1211.

436. *Dehua, D.* The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement / Dehua Deng // *Cement and Concrete Research*. - 2003. - Vol. 33. - Issue 9. - P. 1311-1317.

437. *Garda-Trinanes, P.* Use of organic byproducts as binders in the roll compaction of caustic magnesia / P. Garda-Trinanes, M. Morgeneyer, J.J. Casares, M. Bao // *Powder Technology*. - 2012. - № 226. - P. 173-179.

438. *Li, C.* Influence of Fly Ash and Silica Fume on Water-resistant Property of Magnesium Oxychloride Cement / C. Li, H. Yu // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* - 2010. - P. 721-724.

439. *Lu, H.P.* Design of additives for water-resistant magnesium oxychloride cement using pattern recognition / H.P. Lu, P.L. Wang, N.X. Jiang // *Materials Letters*. - 1994. - Vol. 20. - P. 217-223.

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

441. *Бирюлева, Д.К.* Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Бирюлева Диляра Камиловна. - Казань, 2000. - 169 с.

442. *Ведь, Е.И.* Изучение продуктов твердения водостойкого оксихлоридного цемента на основе каустического доломита и алюмо- и железофосфатных добавок / Е.И. Ведь, В.К. Бочаров, Е.Ф. Жаров // *ЖПХ*. - 1975. - № 12. - С. 2607- 2611.

443. *Ведь, Е.И.* К вопросу получения водостойкого магнезиального вяжущего / Е.И. Ведь, В.К. Бочаров // Вестник Харьковского политехнического института. - 1970. - № 40. - С. 66-67.

444. *Гришина, М.Н.* Получение водостойких магнезиальных вяжущих с использованием местного сырья и отходов промышленности: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Гришина Марина Николаевна. – 1998, Барнаул - 21 с.

445. *Зимич, В.В.* Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормагнезиального камня путем введения трехвалентного железа / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных // Строительные материалы. - 2009. - № 5. - С. 58-61.

446. *Зырянова, В.Н.* Создание водостойкого магнезиального вяжущего на основе MgO и золошлаковых отходов ТЭС / В.Н. Зырянова, М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко // Электрические станции. - 1992. - № 12. - С. 11-13.

447. *Иванов, А.Е.* Разработка основ технологии водостойких магнезиальных вяжущих из доломита: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Иванов Александр Евгеньевич. – 1996, Иваново. - 17 с.

448. *Карелин, В.Г.* Инновационная технология обжига известняка / В.Г. Карелин, Д.А. Артов, Л.А. Зайнуллин // сборник докладов научно-технической конференции «Металлургическая теплотехника как основа энерго- и ресурсосбережения в металлургии». – Екатеринбург. -2010. - С. 20 -35.

449. *Митина, Н.А.* Жидкость затворения для магнезиального вяжущего / Н.А. Митина, В.А. Лотов, А.В. Сухушина // Строительные материалы. 2015. - № 1. - С. 64 - 68.

450. *Митина, Н.А.* Получение водостойкого магнезиального вяжущего / В.А. Лотов, Н.А. Митина // Техника и технология силикатов. - 2010. - Т. 17., № 3. - С. 19-22.

451. *Нуждин, С.В.* Модифицированные магнезиальные вяжущие повышенной водостойкости/ Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. / Сборник научных трудов. – НГЛУ, Новосибирск. – 2002. – Вып. 43. – С. 34-38.

452. Пат. 2134663 МПК 6С04В 9/00, С04В 28/30, Е04В1/04 Магнезиальное вяжущее, способ получения магнезиального вяжущего и изделие из магнезиального вяжущего / Т.В. Кузнецова, Т.А. Лютикова, Ю.Р. Кривобородов и др. - Государственное предприятие "Камский целлюлозно-бумажный комбинат", Открытое акционерное общество "Красноярский целлюлозно-бумажный комбинат", АО "Цепрусс". - заявл. 1998.01.21; опубл. 1999.08.20. - 6 с.

453. Пат. 2136623 МПК 6 С04В9/02 Магнезиальное вяжущее / В.Г. Комлев, А.Е. Иванов, И.Д. Куркина. - Ивановская государственная химико-технологическая академия. - заявл. 29.02.1996; опубл. 10.09.1999. – 5 с.

454. Пат. 2404144 МПК С04В9/00 Магнезиальное вяжущее / В.А. Лотов, Л.Г. Лотова. - Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский политехнический университет". - заявл. 31.07.2009; опубл. 20.11.2010. – 6 с.

455. Пат. 2428390 МПК С04В9/06 Магнезиальное вяжущее / В.В. Тюкавкина, А.Г. Касиков, Б.И. Гуревич и др. - Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – заявл. 2010.07.05; опубл. 2011.09.10. – 7 с.

456. *Самченко, С.В.* Влияние микрокремнезема на свойства водостойких магнезиальных вяжущих / С.В. Самченко, О.А. Белимова, Т.А. Лютикова // Экспресс-обзор ВНИИЭСМ. Серия 1. Цементная промышленность. - 1999. – Вып. 4. - С. 15 - 20.

457. *Тюкавкина, В.В.* Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих // Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И., Майорова Е.А. // Химическая технология. - 2014. - Т. 15., № 3. - С.167-172.

458. *Тюльнин, В.А.* Нано- и субнанотехнологии получения стеклокристаллических и композиционных материалов специального и общестроительного



назначения / В.А. Тюльнин // Научный вестник Московского государственного горного университета. - 2010. - № 7. - С. 50 -85.

459. *Устинова, Ю.В.* Магнезиальное вяжущее с добавкой микрокремнезема / Ю.В. Устинова, А.Е. Насонова, Т.П. Никифорова, В.В. Козлов // Вестник МГСУ. - 2012. - № 7. - С. 147-151.

460. *Эрдман, С.В.* Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие / С.В. Эрдман, А.Н. Постникова // Фундаментальные исследования. - № 8. - 2013. - С. 773-778.

461. *Ярмолинская, Н.И.* Отходы теплоэнергетической промышленности и карбонатно-магнезиальное сырье Дальнего Востока в технологии строительных материалов / Н.И. Ярмолинская, Т.Л. Лазарева, П.С. Красовский; Федер. агентство по образованию, Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Тихоокеан. гос. ун-т». - Хабаровск : Изд-во ТОГУ. - 2009. - 167 с.

462. *Агладзе, Р.И.* Прикладная электрохимия. / Р.И. Агладзе., Т.И. Ваграмян, Н.Т. Гофман, Н.Т. Кудрявцев, А.П. Томилов, К.М. Тютина, М.Я. Фиошин, Ю.П. Хранилов. - под ред. А.П. Томилова. - М: Химия. - 1984. - 520 с.

463. *Зимич, В.В.* Влияние различных видов затворителей на гигроскопичность магнезиального камня / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». - 2008. - Вып. 6. - № 12 (112). - С. 13- 15.

464. *Крамар, Л.Я.* Эффективный сульфомагнезиальный камень / Л.Я. Крамар, В.В. Зимич, Н.В. Молочкова // Технологии бетонов. - 2014. - № 9 (98). - С. 14-15.

465. Пат. 2023705 МПК5 C04B 35/04. Магнезиальное вяжущее / В.Н. Коптелов, В.А. Перепелицын, Е.П. Новиков и др. - Комбинат "Магнезит". - No 5037972/33; заявл. 04.09.1991; опубл. 30.11.1994. - 7 с.

466. *Белимова, О.А.* Магнезиальное вяжущее на основе шлама бисульфитного раствора - отхода целлюлозно-бумажной промышленности:

автореферат дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11/ Белимова Ольга Анатольевна. – 1999, Москва. - 23 с.

467. Крамар, Л.Я. Теоретические основы и технология магниезиальных вяжущих и материалов: автореферат дисс. ...доктор техн. наук: 05.23.05 / Крамар Людмила Яковлевна. - 2007, Челябинск. - 42 с.

468. Плеханова, Т.А. Магниезиальные композиционные материалы, модифицированные сульфатными добавками: автореф. дисс. ...канд. техн. наук: 05.23.05 / Плеханова Татьяна Анатольевна. – 2005, Казань. - 23 с.

469. Черных, Т.Н. Сульфатно-магниезиальная композиция и сухие штукатурные смеси на ее основе / Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». - 2009. – Вып. 9, № 35(168). - С. 39-42.

470. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас. - Спб.: РИА «Квинтет». - 2008. - 260 с.

471. Черных, Т.Н. Физико-химические закономерности получения энергоэффективных магниезиальных вяжущих веществ с улучшенными характеристиками и материалов на их основе: дисс. ... доктор техн. наук: 05.17.11 / Черных Тамара Николаевна. – 2016, Челябинск. - 329 с.

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

473. Galai, H. Mechanism of growth of MgO and CaCO<sub>3</sub> during a dolomite partial decomposition / H. Galai, M. Pijolat, K. Nahdi, M. Trabelsi-Ayadi // Solid State Ionics. - 2007. - Vol.178. - P. 1039–1047.

474. Зырянова, В.Н. Использование магнийсодержащих отходов в производстве строительных материалов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11/ Зырянова Валентина Николаевна. -1996, Томск. -20 с.

475. Башкатов, Н.Н. Минеральные воздушные вяжущие вещества : учебное пособие / Н.Н. Башкатов. - Екатеринбург: УрФУ. - 2018. - 148 с.

476. *Митина, Н.А.* Особенности гидратации магнезиального цемента / Н.А. Митина, В.А. Лотов, В.В. Кабанова, А.В. Сухушина // *Фундаментальные исследования.* - 2013. - № 8-3. - С. 676-680.

477. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство керамических изделий. - Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. ИТС4-2015. - Москва. Бюро НДТ. -2015. - 222 с.

448. *Горбунов, Г.И.* Керамическая плитка. Технология производства и новые предложения / Г.И. Горбунов, Д.Ф. Звездин // *Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* - 2003. - Т. XLVII., №4. - С. 55-60.

449. *Гурьева, В.А.* Проектирование производства изделий строительной керамики: учебное пособие / В.А. Гурьева. - Оренбург: ОГУ. - 2013. - 179 с.

450. *Данилов, В.Е.* Интеркаляция сапонита из растворов электролитов, различающихся природой катиона / В.Е. Данилов, А.М. Айзенштадт, Т.А. Дроздюк, М.А. Фролова, Г.А. Гарамов // *Физика и химия обработки материалов.* - 2024. - №2. – С. 36-46.

451. *Тараканов, О.В.* Химические добавки в растворы и бетоны: монография / О.В. Тараканов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов. - Москва; Вологда: Инфа-Инженерия. - 2023. - 168 с.

452. *Строкова, В.В.* Композиционное вяжущее для монолитного строительства в Северных регионах / В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, Л.Н. Боцман, Ю.Н. Огурцова, Е.Н. Хахалева // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* - 2016. - №11. - С. 36 - 42.

453. *Крамар, Л.Я.* Современные суперпластификаторы для бетонов, особенности их применения и эффективность / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, К.В. Шулдяков // *Строительные материалы.* - 2016. - №11. - С. 21-25.

454. *Батраков, В.Г.* Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы / В.Г. Батраков // *Строительные материалы.* - 2006. - №10. - С. 5 - 7.

455. *Тараканов, О.В.* Перспективы применения комплексных добавок в бетонах нового поколения / О.В. Тараканов, В.И. Калашников // Известия КГАСУ. - 2017. - № 1 (39). - С. 223 - 229.

456. *Лесовик, В.С.* Сравнительная эффективность разжижителей в зависимости от электроповерхностных свойств мелких заполнителей / В.С. Лесовик, Д.А. Толыпин // Университетская наука. - 2023. - №2(16). - С. 42 - 44.

457. *Трунов, П.В.* К вопросу об использовании вулканического сырья Камчатки в качестве минеральной добавки / П.В. Трунов, Н.И. Алфимова, В.С. Лесовик, Е.Е. Шадский, В.В. Потапов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. - 2014. - №4. - С. 84 - 89.

458. *Айзенштадт, А.М.* Сапонитсодержащие отходы горно-обогатительных предприятий – сырьевой резерв индустрии строительных материалов / А.М. Айзенштадт, М.В. Морозова, М.А. Фролова, В.Е. Данилов, Т.А. Дроздюк, А.М. Тюрин // Экология и промышленность России. - 2024. - Том 28. - №7. - С. 20 - 25.

459. *Фролова, М.А.* Влияние на поверхностную активность пластификатора минеральной тонкодисперсной сапонитсодержащей добавки / М.А. Фролова, В.С. Лесовик, Т.А. Дроздюк // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2025. – №4. – С. 35-41.

460. *Соколова, Ю.В.* Потенциометрический метод оценки пуццолановой активности высокодисперсных материалов / Ю.В. Соколова, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.А. Шинкарук, Т.А. Махова // Нанотехнологии в строительстве. - 2023. - Т. 15, № 4. - С. 349-358.

461. Пат. 2810425 С1 Российская Федерация МПК C02F 1/52, B01D 21/01. Способ осветления сапонитовой глинистой суспензии / И.Н. Иванов, В.Ю. Самофалов, А.М. Тюрин, В.В. Коленченко, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, А.А. Фролов, М.А. Фролова; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Севералмаз» – № 2023121445. Заявл. 16.08.2023. Опубл. 27.12.2023. – Бюл. № 36. – 7 с.

462. Пат. 122584 U1 Российская Федерация, МПК B01D 21/02. Устройство для моделирования процесса осветления технологической воды на предприятиях горно-добывающей промышленности / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.А. Шинкарук, К.В. Дроздюк; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» (САФУ). -№ 2012118342/05. Заявл. 03.05.2012. Оpubл. 10.12.2012. – Бюл. № 34. – 8 с.

463. Пат. 224463 U1 Российская Федерация МПК G01N 15/14. Модульное устройство для определения содержания взвешенных частиц в коллоидных системах / И.Н. Иванов, А.М. Тюрин, В.Е. Данилов, М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт, П.А. Марьяндышев; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Севералмаз» – № 2024103560. Заявл. 13.02.2024. Оpubл. 26.03.2024. – Бюл. № 9. – 9 с.

464. Пат. 2829450 C1 Российская Федерация МПК G01N 3/08. Способ определения параметров набухания сапонитсодержащего материала и устройство к испытательной машине для его определения / И.Н. Иванов, А.М. Тюрин, В.Е. Данилов, А.О. Беляев, М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт, П.А. Марьяндышев; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Севералмаз» – № 2024110657. Заявл. 18.04.2024. Оpubл. 30.10.2024. – Бюл. № 31. – 17 с.

465. Concrete Admixture Market size worth over \$26bn by 2027 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gminsights.com/pressrelease/concrete-admixtures-market> (дата обращения 14.06.2025) - Загл. с экрана.

466. Анализ рынка готовых добавок для бетонов в России в 2018-2022 гг, прогноз на 2023-2027 гг в условиях санкций [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://marketing.rbc.ru/research/27265/> (дата обращения 10.06.2025) - Загл. с экрана.

467. Обзор рынка пластификаторов для бетона [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://research.techart.ru/newsroom4709.html> (дата обращения 10.06.2025) - Загл. с экрана.

468. Отчет о рынке бетона и прогноз на 2022-2027 гг [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.jufuchemtech.com/ru/news/global-concrete-admixtures-market-report-and-forecast-2022-2027/> (дата обращения 10.06.2025) - Загл. с экрана.

469. Новые химические технологии [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [http://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=8962](http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=8962) (дата обращения 10.06.2025) - Загл. с экрана.

470. Индексы производства по видам экономической деятельности [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/> (дата обращения 10.06.2025) - Загл. с экрана.

471. Объем продаж бетона [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://stroyskaner.ru/info/proizvodstvo-betona-v-rossii/> (дата обращения 10.06.2025) - Загл. с экрана.

472. Постановление агентства по тарифам и ценам Архангельской области от 20.12.2023 №81-э/5 «Об установлении цен (тарифов) на электрическую энергию для населения и приравненных к нему категорий потребителей по Архангельской области».

473. «Федеральный сборник сметных цен на перевозки грузов для строительства. Часть I. Автомобильные перевозки» (ФССЦ-2001). Дата утверждения и введения с 28 мая 2003 года Постановлением Госстроя России от 20.05.2003 г. №40.

474. Патент № 2540426 Российская Федерация, МПК G01N 33/38; C04B 28/00, Способ определения состава сухой строительной смеси для бетона /Вешнякова Л.А., Абрамовская И.Р., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Грунова Е.А., Кузнецова Е.В.; заявитель и патентообладатель САФУ имени М.В. Ломоносова. Заявл. 13.08.2013. Опубл. 10.02.2015. - 6 с.

475. *Малышев, Ю.Н.* Развитие горнопромышленного комплекса в условиях обострения конкуренции на мировых рынках минеральных ресурсов / Малышев Ю.Н. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. - 2013. - № 1. - С. 17-19.

476. *Фролова, М.А.* Термодинамическая характеристика структурной модификации: «форстерит – магнезит» / М.А. Фролова, В.С. Лесовик, А.М. Айзенштадт, В.В. Строкова, В.Е. Данилов, М.А. Малыгина // Строительные материалы. – 2025. (в печати).

477. *Айзенштадт, А.М.* Исследование возможности использования отвальных хвостов предприятия АО «Севералмаз» для производства минеральной добавки к цементным вяжущим / А.М. Айзенштадт, М.В. Морозова, М.А. Фролова, А.М. Тюрин // Обогащение руд. – 2024. – №3. С. 42-48.

478. *Фролова, М.А.* Механоактивированный сапонитсодержащий порошок из отходов горнодобывающей промышленности / М.А. Фролова, М.В. Морозова, А.М. Тюрин, С.В. Сидоренков, А.П. Чашев // Сборник статей LXIX международной научно-практической конференции Москва: «Научно-издательский центр «Актуальность.РФ». - 2025. - С. 131-133.

479. *Орехова, Т.Н.* Свойства сапонитсодержащего материала – отхода горноперерабатывающей промышленности Архангельской алмазоносной провинции / Т.Н. Орехова, М.А. Фролова, М.Н. Сивальнева, В.В. Строкова, А.М. Тюрин // Региональная архитектура и строительство. – 2024. – 4(61). – С. 29-39.

480. *Орехова, Т.Н.* Влияние механической и тепловой обработки на характеристики сапонитсодержащего материала / Т.Н. Орехова, М.Н. Сивальнева, М.А. Фролова, В.В. Строкова, Д.О. Бондаренко // Записки Горного института. – 2024. – <https://pmi.spmi.ru/pmi/article/view/16487>.

481. *Фролова, М. А.* Аспекты определения агрегативной стабильности водных суспензий минеральных порошков для строительных композитов /

М.А. Фролова // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т. 14. – № 1. – С. 5–10. DOI:10.15828/2075-8545-2022-14-1-5-10.

482. *Малыгина, М.А.* Структурная модификация сапонит-содержащего материала при его механическом диспергировании / М.А. Малыгина, А.М. Айзенштадт, Т.А. Дроздюк, М.А. Фролова, М.А. Пожилов // Строительные материалы. – 2022. – №9. – С. 32-38.

483. *Айзенштадт, А.М.* Основные критерии оптимизации режимных параметров механического помола сапонит-содержащего материала для последующего получения магнезиального цемента / А.М. Айзенштадт, М.А. Малыгина, М.А. Фролова, Т.А. Дроздюк, М.А. Пожилов // Строительство и техногенная безопасность. – 2022. – №29(79). – С. 167-174.

484. *Морозова, М.В.* Оценка возможности использования порошков полиминеральных кремнеземсодержащих песков в качестве гидрофобизирующего покрытия / М.В. Морозова, А.М. Айзенштадт, М.В. Акулова, М.А. Фролова, А.В. Шаманина // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – 13 (4). – С. 222–228.

485. *Фролова, М.А.* Алюмосиликатное вяжущее на основе сапонитсодержащих отходов алмазодобывающей промышленности / М.А. Фролова, М.В. Морозова, А.М. Айзенштадт, А. С. Тутыгин // Строительные материалы. – 2017. – № 7. – С. 68–70.

486. *Морозова, М.В.* Использование сапонит-содержащих отходов в качестве компонента сухой строительной смеси для мелкозернистых бетонов с улучшенными эксплуатационными характеристиками / М.В. Морозова, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, Т.А. Махова // Academia. Архитектура и строительство. – 2015. – № 4. – С. 137-141.

487. *Вешнякова, Л.А.* Оптимизация состава высокодисперсных композитов строительных растворов / Л.А. Вешнякова, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, Е.А. Грунова, А.Н. Долинин // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2013. – № 5. – С. 13-20.



488. *Ayzenshtadt, A.M.* Characteristics of polymineral powders of the mining and processing plant of severalmaz JSC / A.M. Ayzenshtadt, V.E. Danilov, M.A. Frolova, A.O. Belyaev, A.M. Tyurin, P.A. Maryandyshev and V.Yu. Samofalov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2025. – Vol. 16. – № 1. – P. 81–87.

489. *Ayzenshtadt, A.M.* Physical and Chemical Characteristics of the Surface of Powders of Saponite-Containing Material after Its Mechanical Dispersion / A.M. Ayzenshtadt, V.V. Strokova, V.V. Nelyubova, M.A. Malygina, and M.A. Frolova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2025. – Vol. 16. – № 3. – P. 744–752.

490. *Ayzenshtadt, A.M.* Structural Modification of Fine Powders of Overburden Rocks of Saponite-Containing Bentonite Clay / A.M. Ayzenshtadt, E.V. Korolev, M.A. Malygina, T.A. Drozdyuk and M.A. Frolova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2024. – Vol. 15. – № 3. – P. 766–771.

491. *Frolova, M.A.* Mineral Powders: Activity and Specific Surface Area / M.A. Frolova, A.M. Ayzenshtadt, V.E. Danilov and T.A. Makhova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2024. – Vol. 15. – № 1. – P. 1–7.

492. *Ayzenshtadt, A.M.* Control of Physical and Chemical Processes at the Phase Boundary in the Formation of Building Composites / A.M. Ayzenshtadt, M.A. Frolova, Y.V. Sokolova, T.A. Drozdyuk // *Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2022. – vol. 173. – P. 209-215.

493. *Drozdyuk, T.* Preliminary Study on the Mechanical Activation and High-temperature Treatment of Saponite-containing Tailings Generated during Kimberlite Ore Dressing / T. Drozdyuk, M. Frolova, A. Ayzenshtadt, R.K. Calay, A.A. Jhatial // *Appl. Sci.* – 2022. – 12. – 4957.

494. *Ayzenshtadt, A.M.* Possible Approach to Estimating the Dispersion Interaction in Powder Systems / A.M. Ayzenshtadt, E.V. Korolev, T.A. Drozdyuk, V.E. Danilov and M.A. Frolova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2022. – Vol. 13. – № 3. – P. 793 – 799.

495. *Ayzenshtadt, A.M.* Possible criterion for evaluating the compatibility of components in the building mixtures / A.M. Ayzenshtadt, A.A. Shinkaruk, M.A. Frolova // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – Vol. 95. – P. 280–286.

496. *Morozova, M.V.* Surface Activity of the Fine Disperse Systems on the Basis of Construction Sands / M.V. Morozova, M.V. Akulova, M.A. Frolova // *Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2020. Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2020. – Vol. 95. – P. 206-212.

497. *Ayzenshtadt, A.M.* Possible Criterion for Evaluating the Compatibility of Components in the Building Mixtures/ A.M. Ayzenshtadt, A.A. Shinkaruk, M.A. Frolova // *Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2020. Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – Vol. 95. – P. 280-286.

498. *Sokolova, Y. V.* Kinetic description of heterogeneous processes using surface tension as an information parameter / Y. V. Sokolova, A.M. Ayzenshtadt, M.A. Frolova, V.V. Strokova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1400 (077053).

499. *Sokolova, Yulia* Energy characteristics of finely dispersed rock systems/ Yulia Sokolova, Arkady Ayzenshtadt, Maria Frolova, Valeria Strokova and Vadim Kobzev // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – 365. – 032036.

500. *Drozdyuk, Tatiana* Thermal insulation composite with the use of mining waste /Tatiana Drozdyuk, Arkady Ayzenshtadt, Maria Frolova and Anna Nosulya // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – 365. – 032062.

501. *Morozova, M.V.* Phase-structural irregularity of the mechanically activated saponite-containing material surface / M.V. Morozova, M.A. Frolova, T.A. Makhova and V.S. Lesovik// *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1038. – Number 1 (012139).

502. *Drozdyuk, T.* Basalt fiber insulating material with a mineral binding agent for industrial use / T. Drozdyuk, A. Aizenshtadt, A. Tutygin and M. Frolova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 124.- No.1. – P. 1-4.

503. *Lesovik, V.S.* Peculiarities of composition materials for architectonical geonics / V.S. Lesovik, V.M. Vorontsov, M.A. Frolova, Y.V. Degtev, R.I. Fironov // Research Journal of Applied Sciences. – 2014. – 9 (12). – P. 1149-1152.

504. *Strom, G.* Contact angles, work of adhesion and interfacial tensions at dissolving hydrocarbon surface / G. Strom, M. Frederikson, P. Stenius // Journal of Colloid and Interface Science. - 1987. - Vol.119., Iss. 2. - P. 252-361.

505. *Jasper, Joseph J.* The surface tension of pure liquid compounds / Joseph J. Jasper // Journal of Physical and Chemical Reference Data. - 1972. - Vol. 1. - № 841.

506. *Соколова, Ю.В.* Оценка дисперсионного взаимодействия в алюмосиликатной системе под действием органической добавки / Ю.В. Соколова, А.М. Айзенштадт // Физика и химия обработки материалов. – 2017. - № 4. - С. 83-88.

507. *Рахимов, Р.З.* Глинистые пуццоланы. Часть 1. Обзор / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 1. – С. 5-13.

508. *Кременецкая, И.П.* Исследование термического разложения хризотила Халиловского месторождения / И.П. Кременецкая, Т.К. Иванова, Н.О. Зулумян, А.Р. Исаакян, А.А. Бегларян // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9. – № 2-2. – С. 852-856.

509. Патент № 2486488 Российская Федерация, МПК G01N 3/00, Способ определения прочности бетона / Вешнякова Л.А., Тутыгин А.С., Фролова М.А., Айзенштадт А.М.; 2011149867/28. Дата регистрации: 07.12.2011. Дата публикации: 27.06.2013. Патентообладатели: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова" (САФУ). – 6 с.

510. *Тутыгин, А.С.* Нанодисперсные модификаторы из отходов обогащения алмазодобывающей промышленности: дисс. ...канд. техн. наук: 05.23.05/ Тутыгин Александр Сергеевич. – Белгород, 2013. – 160 с.

511. *Иванова, Т.К.* Гранулированный реагент на основе серпентиновых минералов для извлечения металлов из техногенных растворов: дисс. ... канд. техн. наук:2.6.7 / Иванова Татьяна Константиновна. – Апатиты, 2024. - 174 с.

512. *Саламанова, М.Ш.* Исследование влияния добавки активного микрокремнезема на свойства вяжущих щелочной активации / М.Ш. Саламанова // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2022. - №1. - С. 23–30.

513. *Саламанова, М.Ш.* Получение щелочного связующего из кремнеземистых добавок по упрощённой технологии / М. Ш. Саламанова // Вестник МГСУ. - 2022. - Т. 17. - Вып. 3. - С. 341–351.

514. Патент № 2509294 Российская Федерация, МПК G01N 3/00, Способ определения удельного сцепления грунтов/ Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Вешнякова Л.А., Невзоров А.Л., Шестаков А.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» (САФУ). № 2012144726/28; заявл. 19.10.2012; опубл. 10.03.2014, Бюл. № 7.

515. *Danilov, V.E.* Optimization of the composite binder on the basis of basalt and polymineral sand / V.E. Danilov, A.M. Ayzenshtadt, O.B. Bessert // International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques (ICEEOT). - Chennai, India. - 2016. - DOI: 10.1109/ICEEOT.2016.7755005.

516. *Морозова, М.В.* Реакционная способность как один из критериев выбора сырья для получения активных тонкодисперсных минеральных порошков / М.В. Морозова // Нанотехнологии в строительстве. - 2023. - Т. 15, № 3. - С. 238-245.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

# Акт о внедрении разработанных составов для получения мелкозернистого бетона

Общество с ограниченной ответственностью «Динамика»



УТВЕРЖДАЮ

Директор  
Кожуков А.А.

## АКТ

О внедрении результатов научной работы  
«Повышение эксплуатационных характеристик мелкозернистых бетонов  
с использованием отходов алмазодобывающей промышленности»

г. Архангельск

« 17 » февраля 2016 г.

Мы, нижеподписавшиеся, директор ООО «Динамика» Кожуков А.А., сотрудники САФУ имени М.В. Ломоносова канд. хим. наук, доцент Фролова М.А., д-р. хим. наук, проф. Айзенштадт А.М., ассистент кафедры композиционных материалов и строительной экологии Морозова М.В. составили настоящий акт о внедрении результатов научной работы «Повышение эксплуатационных характеристик мелкозернистых бетонов с использованием отходов алмазодобывающей промышленности»

ООО «Динамика» приняло к внедрению разработанные составы для получения мелкозернистого бетона с использованием отходов алмазодобывающей промышленности для получения стеновых панелей



От ООО «Динамика»

Ген. директор

От САФУ имени М.В. Ломоносова

Доцент, канд. хим. наук

Профессор, д-р. хим. наук

Ассистент

Кожуков А.А.

Фролова М.А.

Айзенштадт А.М.

Морозова М.В.

**Акт о внедрении минераловатного теплоизоляционного материала при  
малоэтажном строительстве**

**Общество с ограниченной ответственностью «Некст»**

163045, г. Архангельск, ш. Окружное, д 5, стр. 5,  
тел.: 8(953) 265-09-20, e-mail: [next29vk@yandex.ru](mailto:next29vk@yandex.ru)  
ОГРН 1172901005980, ИНН/КПП 2901285570/290101001

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор

Коноплев В.В.

**АКТ**

**о внедрении результатов научной работы  
«Минераловатный материал с использованием сапонит-содержащего отхода  
алмазодобывающей промышленности»**

г. Архангельск

«14» апреля 2019 г.

Мы, нижеподписавшиеся, директор ООО «Некст» Коноплев В.В., сотрудники САФУ имени М.В. Ломоносова кафедры композиционных материалов и строительной экологии д-р. хим. наук, проф. Айзенштадт А.М., канд. техн. наук Данилов В.Е., аспирант Дроздюк Т.А. составили настоящий акт о внедрении результатов научной работы «Минераловатный материал с использованием сапонит-содержащего отхода алмазодобывающей промышленности».

ООО «Некст» приняло к внедрению разработанный минераловатный теплоизоляционный материал при малоэтажном строительстве.

от ООО «Некст»

Ген. директор

 Коноплев В.В.

от САФУ имени М.В. Ломоносова

Профессор, д-р. хим. наук

 Айзенштадт А.М.

Канд. техн. наук

 Данилов В.Е.

Аспирант

 Дроздюк Т.А.

СТО 11-27.1.5-2018

Мелкозернистый бетон с использованием минеральной добавки.

Технические условия

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова»

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ

Ректор  
д-р филос. наук, проф.

Е.В. Кудряшова

« 02 » февраля 2018 г.



СОГЛАСОВАННО

Проректор по научной работе  
д-р биол. наук, доцент

Б.Ю. Филиппов

« 02 » февраля 2018 г.

МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ

Технические условия

СТО 11-27.1.5-2018

Архангельск 2018



Титульный лист СТО 02.12.7-2022

Сапонитсодержащее вяжущее для теплоизоляционных материалов

Технические условия

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Высшая инженерная школа

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Высшей инженерной школы

С.Е. Аксенов

20 22 г.

САПОНИТСОДЕРЖАЩЕЕ ВЯЖУЩЕЕ  
ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Технические условия

СТО 02-12.7-2022

РАЗРАБОТАН:

Научный руководитель:

зав. кафедрой КМиСЭ,  
д.х.н., профессорА.М. Айзенштадт  
« 4 » февраля 20 22 г.

старший преподаватель

Т.А. Дроздюк  
« 10 » февраля 20 22 г.

Архангельск 2022

**Титульный лист технологического регламента на производство  
теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна и  
сапонитсодержащего материала**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»  
**Высшая инженерная школа**

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор Высшей инженерной школы

«17» февраля 2022 г. С.А. Аксенов



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**

на производство теплоизоляционного материала на основе  
базальтового волокна и сапонитсодержащего материала

**РАЗРАБОТАН:**

Научный руководитель:

зав. кафедрой КМиСЭ,  
д.х.н., профессор

«18» февраля 2022 г. А.М. Айзенштадт

старший преподаватель

«18» февраля 2022 г. Т.А. Дроздок

Архангельск 2022

Титульный лист технологического регламента на производство  
конструкционно-теплоизоляционного материала на основе базальтового  
волокна и сапонитсодержащего материала

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»  
Высшая инженерная школа

УТВЕРЖДАЮ

Директор Высшей инженерной школы

«16» февраля 2022 г. С.А. Аксенов



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство конструкционно-теплоизоляционного материала на  
основе базальтового волокна и сапонитсодержащего материала

РАЗРАБОТАН:

Научный руководитель:

зав. кафедрой КМиСЭ,  
д.х.н., профессор

«16» февраля 2022 г. А.М. Айзенштадт

старший преподаватель

«16» февраля 2022 г. Т.А. Дроздов

Титульный лист разового регламента на получение минерального  
сапонитсодержащего порошка (ТП2) с применением ОПУ2  
(02068019.44.4402.024 – РР.ТП2)

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

СОГЛАСОВАНО  
Исполняющий обязанности ректора  
САФУ имени М.В. Ломоносова

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
АО «Севералмаз»

  
П.А. Марьяндышев  
« 23 » 12 2024 г.  
М.П. 

  
А.В. Чинилов  
« 25 » декабря 2024 г.  
М.П. 

**РАЗОВЫЙ РЕГЛАМЕНТ**  
на получение минерального сапонитсодержащего порошка (ТП2) с  
применением ОПУ2.

02068019.44.4402.024 – РР.ПП.ТП2

Срок действия регламента до «31» декабря 2025 г.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ ПРОЕКТА

Главный научный сотрудник

  
А.М. Айзенштадт

|              |
|--------------|
| Взам. Инв. № |
| Подп. и дата |
| Инв. № подл. |

Архангельск  
2024

## Титульный лист рабочей конструкторской документации ОПУ2

02068019.44.4402.014 – РКД.ОПУ2

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

СОГЛАСОВАНО:

Первый проректор по стратегическому  
развитию и науке П.А. Марьяндыпов

«11» декабря 2023 года



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор  
АО «Севармраз» А.В. Чиннилов

«11» декабря 2023 года



Рабочая конструкторская документация ОПУ2

02068019.44.4402.014-РКД.ОПУ2

Архангельск 2023 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор  
Высшей инженерной школы  
САФУ имени М.В. Ломоносова  
к.т.н., доцент

 С. Е. Аксенов

«17» июля 2025 г.

### О внедрении научно-исследовательских результатов в учебный процесс

Заведующий кафедрой МРиЭС,  
к.х.н., доцент

 М.А. Фролова



## Письмо о поддержке проекта

**КУЗНЕЧЕВСКИЙ  
КОМБИНАТ  
СТРОИТЕЛЬНЫХ  
КОНСТРУКЦИЙ И  
МАТЕРИАЛОВ**



**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО**

ИНН 2901023416

КПП 290101001

163045 г.Архангельск

р/счет 40702810804080102554

Талажское шоссе, 23

к/счет 30101810100000000601

Тел. 24-22-73, 24-22-79

БИК 041117601

Факс (8182) 24-22-97

Архангельское отделение № 8637

email: [kckm@kckm.info](mailto:kckm@kckm.info)

ПАО Сбербанк г. Архангельск

Исх. № 1445 от 17.11.2021

Проректору САФУ имени М.В. Ломоносова  
по инновационному развитию – научному руководителю  
НОЦ мирового уровня «Российская Арктика:  
новые материалы, технологии и методы исследования»  
Есееву М.К.

Уважаемый Марат Каналбекович!

Настоящим письмом АО «Кузнечевский комбинат строительных конструкций и материалов» выражает поддержку проекту «Выделение сапонит-содержащей твердой фазы из оборотной воды обогатительной фабрики ПАО «Севералмаз» и поиск перспективных направлений использования полученной твердой фазы в индустрии строительных материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях Севера и Арктики». Планируется в качестве основного результата выполнения научных исследований по проекту разработать технологическую линию получения многофункциональной добавки в строительные смеси на основе сапонит-содержащего материала, которую, в случае положительного эффекта после проведения производственных испытаний, АО «Кузнечевский КСКМ» планирует внедрить в производство.

Генеральный директор

М. А. Кузнецов

Исп. М.В.Заморкова  
тел. (8182) 24-22-73

Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова  
с ООО «Двина ЖБИ»

Соглашение о намерениях

г. Архангельск

*«11» ноября 2024.*

Высшая инженерная школа ФГУ ВО «Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова» (ВИШ САФУ) и ООО «Двина ЖБИ» заключили настоящее соглашение о нижеследующем:

ВИШ САФУ нарабатывает в лабораторных условиях специализированного лабораторного комплекса (СЛК) по водоподготовке и переработке минеральных отходов опытную партию минерального сапонитсодержащего порошка (МСП) для использования его в качестве добавки в сухие строительные смеси, улучшающие физико-механические характеристики бетона при его изготовлении.

Опытная партия МСП нарабатывается в виде сапонитсодержащего порошка в количестве 100 кг и безвозмездно передается ООО «Двина ЖБИ» вместе с разработанными ТУ на ее применение. ООО «Двина ЖБИ» принимает опытную партию МСП и проводит ее испытание при изготовлении бетона на своей производственной площадке. В случае положительных результатов, показывающих технологическую и экономическую эффективность применения МСП в качестве модифицирующей добавки, ООО «Двина ЖБИ» будет заинтересован в полномасштабном ее внедрении.

От ВИШ САФУ имени М.В. Ломоносова:

Директор ВИШ

*[Подпись]*  
С. Е. Аксенов

Зав. кафедрой ОКНСиАТ

*[Подпись]*  
М.А. Фролова

М.П.



От ООО «Двина ЖБИ»

Генеральный директор

*[Подпись]*  
М. В. Воронцов

Главный инженер

*[Подпись]*  
З.А. Першин

М.П.





## Письмо о передаче МСП



АО «СЕВЕРАЛМАЗ»

Россия, 630003, Архангельск,  
ул. Карла Маркса, д/Б,  
Тел: (8182) 66-70-67  
Тел./факс: (8182) 66-70-27  
e-mail: severalmaz@severalmaz.ru

Исх. № Д-1600-24 от 23.10.2019 г.  
На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Исполняющему обязанности  
ректора Северного  
(Арктического) федерального  
университета имени  
М.В. Ломоносова  
П.А. Марьяндышеву

Уважаемый Павел Андреевич!

АО "Севералмаз" готов безвозмездно передать САФУ имени М.В. Ломоносова необходимый объем проб МСП для проведения испытаний при изготовлении бетона на производственной площадке ООО «Двина ЖБИ», при заключении соглашения о конфиденциальности.

Генеральный директор

А.В. Чинилов

Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова  
с АГД ДАЙМОНДС

Соглашение о намерениях

г. Архангельск

«15» мая 2025г.

Высшая инженерная школа ФГУ ВО «Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова» (ВИШ САФУ) и АО «АГД ДАЙМОНДС» заключили настоящее соглашение о нижеследующем:

ВИШ САФУ нарабатывает в лабораторных условиях специализированного лабораторного комплекса (СЛК) по водоподготовке и переработке минеральных отходов опытную партию минерального сапонитсодержащего порошка (МСП) для использования его в качестве добавки в сухие строительные смеси, улучшающие физико-механические характеристики бетона при его изготовлении.

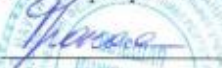
Опытная партия МСП нарабатывается в виде сапонитсодержащего порошка в количестве 150 кг и безвозмездно передается АО «АГД ДАЙМОНДС» вместе с разработанными ТУ на ее применение. АО «АГД ДАЙМОНДС» принимает опытную партию МСП и проводит ее испытание при изготовлении бетона на своей производственной площадке. В случае положительных результатов, показывающих технологическую и экономическую эффективность применения МСП в качестве модифицирующей добавки, АО «АГД ДАЙМОНДС» будет заинтересован в полномасштабном ее внедрении.

От ВИШ САФУ имени М.В. Ломоносова:

Директор ВИШ

 С. Е. Аксенов

Зав. кафедрой МРиЭС

 М.А. Фролова

М.П. 

От АО «АГД ДАЙМОНДС»:

Заместитель Генерального  
директора - начальник управления  
делами

 А.Ш. Давитиашвили

М.П.



**Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова  
с ООО «СП-Бетон»**

**Соглашение о намерениях**

г. Архангельск

*20.09.2015 г.*

Высшая инженерная школа ФГУ ВО «Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова» (ВИШ САФУ) и ООО «СП-Бетон» заключили настоящее соглашение о нижеследующем:

ВИШ САФУ нарабатывает в лабораторных условиях специализированного лабораторного комплекса (СЛК) по водоподготовке и переработке минеральных отходов опытную партию минерального сапонитсодержащего порошка (МСП) для использования его в качестве добавки в сухие строительные смеси, улучшающие физико-механические характеристики бетона при его изготовлении.

Опытная партия МСП нарабатывается в виде сапонитсодержащего порошка в количестве 150 кг и безвозмездно передается ООО «СП-Бетон» вместе с разработанными ТУ на ее применение. ООО «СП-Бетон» принимает опытную партию МСП и проводит ее испытание при изготовлении бетона на своей производственной площадке. В случае положительных результатов, показывающих технологическую и экономическую эффективность применения МСП в качестве модифицирующей добавки, ООО «СП-Бетон» будет заинтересован в полномасштабном ее внедрении.

От ВИШ САФУ имени М.В. Ломоносова:  
Директор ВИШ

*С. Е. Аксенов*  
С. Е. Аксенов

Зав. кафедрой МРиЭС

*М.А. Фролова*  
М.А. Фролова

М.П.

От ООО «СП-Бетон»  
Генеральный директор

*С. В. Мурцев*  
С. В. Мурцев



Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова  
с ГКУ АО «Дорожное агентство «Архангельскавтодор»

Соглашение о намерениях

г. Архангельск

«12» мая 2015 г.

Высшая инженерная школа ФГУ ВО «Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова» (ВИШ САФУ) и ГКУ АО «Дорожное агентство «Архангельскавтодор» заключили настоящее соглашение о нижеследующем:

ВИШ САФУ нарабатывает в лабораторных условиях специализированного лабораторного комплекса (СЛК) по водоподготовке и переработке минеральных отходов опытную партию минерального сапонитсодержащего порошка (МСП) для использования его в качестве активной минеральной добавки для укрепления дорожных конструкций.

Опытная партия МСП нарабатывается в виде сапонитсодержащего порошка в количестве 150 кг и безвозмездно передается ГКУ АО «Дорожное агентство «Архангельскавтодор» вместе с разработанными ТУ на ее применение. ГКУ АО «Дорожное агентство «Архангельскавтодор» принимает опытную партию МСП и проводит ее испытание на своих производственных площадках. В случае положительных результатов, показывающих технологическую и экономическую эффективность применения МСП в качестве модифицирующей добавки, ГКУ АО «Дорожное агентство «Архангельскавтодор» будет заинтересован в полномасштабном ее внедрении.

От ВИШ САФУ имени М.В. Ломоносова:

От ГКУ АО «Дорожное агентство «Архангельскавтодор»

Директор ВИШ

Директор



С. Е. Аксенов



В.А. Шадрин

Зав. кафедрой МРиЭС





Соглашение о намерениях САФУ имени М.В. Ломоносова  
с ООО «Бетон-Архангельск»

Соглашение о намерениях

г. Архангельск

«10» марта 2025 г.

Высшая инженерная школа ФГУ ВО «Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова» (ВИШ САФУ) и ООО «Бетон-Архангельск» заключили настоящее соглашение о нижеследующем:

ВИШ САФУ нарабатывает в лабораторных условиях специализированного лабораторного комплекса (СЛК) по водоподготовке и переработке минеральных отходов опытную партию минерального сапонитсодержащего порошка (МСП) для использования его в качестве добавки в сухие строительные смеси, улучшающие физико-механические характеристики бетона при его изготовлении.

Опытная партия МСП нарабатывается в виде сапонитсодержащего порошка в количестве 150 кг и безвозмездно передается ООО «Бетон-Архангельск» вместе с разработанными ТУ на ее применение. ООО «Бетон-Архангельск» принимает опытную партию МСП и проводит ее испытание при изготовлении бетона на своей производственной площадке. В случае положительных результатов, показывающих технологическую и экономическую эффективность применения МСП в качестве модифицирующей добавки, ООО «Бетон-Архангельск» будет заинтересован в полномасштабном ее внедрении.

От ВИШ САФУ имени М.В. Ломоносова:

Директор ВИШ

С.Е. Аксенов

Зав. кафедрой МРиЭС

М.А. Фролова

М.П.

От ООО «Бетон-Архангельск»

Генеральный директор

А.С. Макариков

М.П.