

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Белгород – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор,
член-корр. РААСН
Лесовик Валерий Станиславович

Официальные оппоненты: **Пухаренко Юрий Владимирович**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», профессор-консультант кафедры технологии строительных материалов и метрологии

Румянцева Варвара Евгеньевна
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет», заведующий кафедрой естественных наук и техносферной безопасности

Саламанова Мадина Шахидовна
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова», профессор кафедры технологии строительного производства

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Защита состоится «26» декабря 2025 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГУК 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте https://gos_att.bstu.ru/dis/Frolova

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Суслов Денис Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 алмазонасной 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 – наполнитель».

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 конструктивно-теплоизоляционных композитов, 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 стекловолоконистого 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 м²/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 м²/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.

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 м²/кг; влажность не более 3%; плотность не менее 1250 кг/м³.

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 F₁₃₀ и водонепроницаемостью до W₁₀.

Разработаны составы и технологические параметры получения сапонит-базальтовых минеральных композиций, получаемых на основе базальтового волокна, позволяющие получать теплоизоляционный композит с плотностью 40–43 кг/м³, 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/м³; 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 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». Партия теплоизоляционных плит на сапонитсодержащем вяжущем марки ПМ40 была использована при монтаже теплоизоляции цокольного этажа на предприятии ООО «Некст» (г. Архангельск).

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ¹

Научная гипотеза исследования. Известно, что основным технологическим приемом переработки горных пород в индустрии строительных материалов является процесс дезинтеграции минерального сырья, в результате которого происходит увеличение удельной поверхности материала. В этом случае особенность полученных высокодисперсных и ультрадисперсных систем

¹ Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия, в части пунктов:

2. Разработка математических моделей физико-механических, физико-химических, биологических, гидромеханических и тепломассообменных процессов, оптимизирующих параметры структуры, режимы изготовления и свойства строительных материалов и изделий.

5. Разработка и внедрение способов активации компонентов строительных смесей путем использования физических, химических, механических и биологических методов, способствующих получению строительных материалов с улучшенными показателями структуры и свойств.

9. Разработка составов и совершенствование технологий изготовления эффективных строительных материалов и изделий с использованием местного сырья и отходов промышленности, в том числе повторного использования материалов от разборки зданий и сооружений.

заключается в том, что их свойства зависят не только от химического и минерального составов образующего их вещества, но и от размера частиц дисперсной фазы. При этом механическая работа, необходимая для увеличения площади поверхности, затрачивается на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия в объеме, а значит связана с объемными свойствами тел и определяет величину поверхностной энергии, сконцентрированной на границе раздела фаз. Таким образом, эффективность взаимодействия компонентов в системе строительных композитов определяется объемно-поверхностными свойствами, количественное изменение которых зависит от энергетического потенциала системы.

Поэтому разработка методик, отсутствующих в настоящее время, количественной оценки изменения энергетических параметров дисперсного материала при его получении механическим измельчением, позволяющих оптимизировать процесс получения реакционно активных порошков, является актуальной научной проблемой, требующей комплексного решения как с позиций выбора минерального сырья, так и его использования для производства строительных композитов различного функционального назначения.

Таким образом, для порошковых систем склонность к трансформационным преобразованиям (химической модификации, адгезии, сорбции и пр.) определяется величиной энергетического поверхностного потенциала, а формирование системных эффектов при контактном взаимодействии частиц на границе раздела фаз зависит от первичной составляющей такого контактного взаимодействия, которая связана с силами дисперсионной природы. Поэтому разработка научно обоснованных методов количественной оценки энергетического потенциала механоактивированных порошковых систем и дисперсионного взаимодействия частиц на границе раздела фаз позволит управлять процессом получения активных минеральных дисперсий и реализовать новый принцип конструирования композитов с формированием синергетического эффекта, основанного на подборе компонентов дисперсных фаз с учетом их межчастичного взаимодействия. Данные положения и явились *научной гипотезой* исследования, которая была подтверждена при разработке физико-химических основ получения и рационального использования механоактивированных сапонитсодержащих порошковых систем при производстве строительных материалов различного назначения.

Аргументация эффективности использования сапонитсодержащих отходов в качестве сырьевого ресурса производства композиционных материалов строительного назначения. Сапонит – набухающий глинистый минерал, относящийся к группе слоистых триоктаэдрических магниевых смектитов. Известно, что сапонит обладает высокой дисперсностью, ярко выраженной сорбционной способностью и гидрофильностью. Он имеет жесткую трехслойную структуру пакета, образованную двумя слоями кремнекислородных тетраэдров с расположенными между ними алюмо- и магний-кислородными октаэдрическими слоями. Химический состав природного сапонита является чрезвычайно изменчивым в связи с изоморфными частичными замещениями тетраэдрических (Si^{4+}) и/или октаэдрических катионов

(Mg²⁺) на Fe²⁺, Fe³⁺ и Al³⁺. Эти замещения, их количество и вид катионов существенно влияют на свойства минерала.

Количество молекул воды, связанное с кристаллической решеткой сапонита, непостоянно и может увеличиваться в зависимости от содержания того или иного межслоевого катиона, вызывая набухание минеральной частицы.

Связь между пакетами обуславливают только силы Ван-дер-Ваальса, что делает кристаллическую структуру минерала склонной к модификации за счет действия внешних факторов, например, механического измельчения.

Следует отметить, что в процессе обогащения кимберлитовых руд месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова (отличительная особенность кимберлитов данного месторождения заключается в том, что породообразующим минералом, вмещающим алмазы, является сапонит) песчано-глинистые сапонитсодержащие породы (содержание 60–70% сапонита) в обводненном состоянии направляются в хвостохранилище, где ежегодно складывается до 4 млн. тонн отходов. Низкая плотность сапонитовой фазы вынуждает периодически увеличивать объем и площадь складирования, что негативно влияет на экологическую обстановку и увеличивает риск загрязнения окружающей среды. Поэтому важность переработки сапонитовых отходов является перспективной задачей как с экологической, так и с экономической точек зрения. Кроме того, следует отметить, что выделенная сапонитсодержащая твердая фаза характеризуется содержанием MgO в пределах 18–20%, что соответствует среднемагнезильному сырью, при механическом диспергировании которого происходят структурные нарушения кристаллической решетки минерала, приводящие к повышению его гидратационной активности. Таким образом, сапонитсодержащую фазу целесообразно рассматривать в качестве сырья, модификация которого позволит получить активный минеральный компонент вяжущих композиций гидратационного типа твердения.

Обоснование наиболее экономически перспективного сырья для использования в индустрии строительных материалов на основе анализа минерально-сырьевой базы полезных ископаемых Северо-Западного региона России. Важными составляющими экономической эффективности технологии производства материалов строительного назначения являются: использование локально распространенного минерального сырья, что обеспечивает минимальные затраты на его транспортировку к месту передела; способ добычи; объем запасов месторождений и их экологическая безопасность. Вышеприведенным критериям полностью соответствуют: полиминеральные пески месторождений Архангельской области (месторождения Краснофлотский-Запад и Кеницы) для создания мелкозернистого бетона; базальты (5 крупных месторождений базальтового камня: Мяндуха, Гора Черная, Гора Каливецкое Щелье, Хямгора, Гора Крестовая), используемые для выдувки минеральных волокон при создании минеральных теплоизоляционных (минеральная вата) и конструкционно-теплоизоляционных композитов. Кроме того, данные природные материалы обладают значительным энергетическим запасом, их энергоплотность (E_v) равна: для полиминеральных песков месторождений Краснофлотский-Запад (КЗ) и Кеницы (К) в сравнении,

например, с песками месторождения Холмогорское и кристаллическим кварцем – 82,49; 80,28 кДж/см³; 72,80 и 82,95 кДж/см³ (соответственно); для базальтов месторождения Мяндуха (БМ) – 80,97 кДж/см³. Указанные природные материалы (КЗ, К и БМ) по существующей энергетической классификации химических соединений относятся к классу высокоэнергосплотных материалов ($E_v \geq 80$ кДж/см³). Поэтому данные горные породы были использованы в качестве минеральной основы при создании различных по функциональному назначению строительных композиций.

Энергетическая модель активации поверхности минеральных компонентов строительных композиционных материалов; количественные критерии механоактивации при получении минеральных порошков. Известно, что для улучшения свойств строительных композитов применяются добавки различного функционального назначения. В качестве показателей качества минеральных добавок выделяют: химический (минеральный) и гранулометрический составы, удельную поверхность, водопоглощение, объём удерживаемой адсорбционной воды и др. Одной из основных технологических операций по получению минеральных добавок является измельчение, в результате которого происходит не только разрушение частиц, но и изменение поверхностных свойств вещества (E_s). Основываясь на положениях физико-химической механики дисперсных систем, показана функциональная взаимосвязь объёмных (прочность, R) и поверхностных (E_s) характеристик:

$$R = \gamma f \left(\frac{\delta}{e} \right)^{2/3} \cdot E_s^{2/3} = k_R E_s^m, \quad (1)$$

где δ – доля поверхностной энергии, затраченной на образование контактов; e – энергия единичного контакта; γ – коэффициент пропорциональности; f – прочность контакта; k_R и m – константы.

Уравнение (1) показывает, что прочность дисперсного материала находится в функциональной взаимосвязи с поверхностной энергией. Поэтому параметр E_s является важнейшим критерием при выборе способа модификации минерального сырья.

Однако, несмотря на наличие целого ряда работ, посвящённых исследованию процесса получения высокодисперсных систем методом механического помола, 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 и механизм протекающих при этом процессов. Учитывая тот факт, что активация частиц происходит прежде всего в поверхностном слое, разработана модель оценки активационных процессов.

Для оценки эффективности механоактивации порошка, применяемого в качестве минеральной добавки для управления структурообразованием строительных материалов, научно обосновано использование двух характеристик: степени изменения поверхностных свойств (соотношение коэффициентов k_a/k_s) и фрактальной размерности поверхности D_s . Критерием при выборе способа и/или режима механоактивации является достижение

максимальных значений этих характеристик:

$$\frac{k_a}{k_s} = \frac{3\sigma_0}{E_m \rho_m R_0} \quad (2) \quad D_s = 3 - \frac{\ln(3/S_{\infty} \rho_m)}{\ln(3/S_{ff} \rho_m)} \quad (3)$$

где k_a – доля разорванных связей в активированном слое частицы; k_s – степень изменения поверхностных свойств частицы; E_m и ρ_0 – удельная массовая энергия атомизации и плотность вещества (соответственно); σ_0 – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) порошка до механообработки; R_0 – начальный радиус частицы; S_{∞} – удельная площадь поверхности порошка, для которого отсутствует зависимость поверхностных свойств от радиуса частицы; S_{ff} – удельная площадь поверхности порошка после обработки (механоактивации).

С целью оценки реализуемости предложенной энергетической модели активации поверхности минеральных компонентов осуществлены расчеты основных параметров, характеризующих эффективность протекания данного процесса. Расчет проводился на порошках кварцевого песка (КП) и сапонит-содержащего материала (ССМ). Анализируемые пробы получены путем сухого измельчения в планетарной шаровой мельнице. Определение значений поверхностного натяжения проводили методом ОВРК (Оуэнса-Вендта-Рабея-Кьельбле) на предварительно подготовленных компактах.

Таблица 1. Характеристики механоактивированных 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

Установлено, что механический помол на используемом для этих целей размольном аппарате активирует сырьевой материал (табл. 1), 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 в состоянии МСП равна 2,36 и 2,43 (соответственно). Отмечен общий для анализируемых порошков результат, который заключается в различиях скорости изменения соотношения k_a/k_s и D_s от продолжительности помола (рис. 1). 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 объеме. Из анализируемых минеральных компонентов более восприимчивым к механоактивации является ССМ. Этот материал характеризуется интенсивным накоплением разорванных связей в поверхностном слое, что может способствовать протеканию химических

процессов преобразования вещества в процессе помола (механохимической активации).

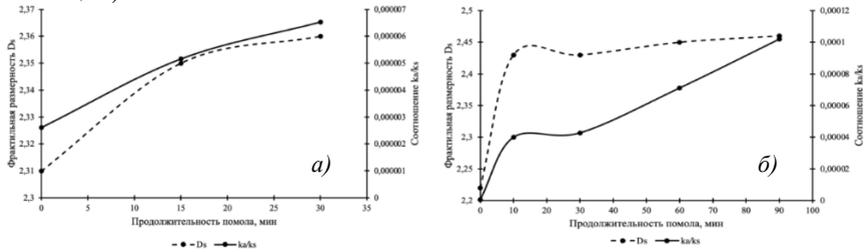


Рис. 1. Скорость изменения соотношения k_a/k_s и D_s от продолжительности помола для: а – кварцевого песка; б – МСП

Активность поверхности порошковых минеральных систем – интегральный критерий эффективности процесса механоактивации. Задача, связанная с разработкой интегрального критерия количественной оценки эффективности механоактивации, может быть решена путем определения энергетического баланса анализируемой дисперсной системы. Оценить общую склонность поверхности высокодисперсной системы к трансформационным превращениям можно исходя из термодинамической характеристики ее энергетического состояния, которая определяется уровнем общего запаса потенциальной энергии горной породы (зависит от условий происхождения) и ее части, перешедшей в поверхностную энергию при образовании новой поверхности твердого тела в процессе дробления материала. При этом необходимо отметить, что данный энергетический переход учитывает ряд факторов: размеры, структуру и форму частиц, элементный, минеральный и фазовый составы, дефектность кристаллической решетки породообразующих минералов, газо-воздушные и другие включения и т.д. Отношение поверхностной энергии (E_s , Дж/кг) к ее максимально возможному уровню (в случае разрыва всех связей – энергия атомизации, E_m , кДж/кг) может быть использовано в качестве критерия для сравнительной интегральной оценки эффективности технологического приема механического помола. Таким образом, отношение E_s/E_m по физическому смыслу представляет собой параметр, характеризующий уровень использования запаса потенциальной энергии, заключенной в горной породе за счет активации ее поверхности – активность поверхности высокодисперсного материала (ks).

Для расчета E_s использовали выражение $E_s = S_{уд} \cdot \sigma$. Величина E_m рассчитывается исходя из элементного состава анализируемого материала в пересчете на оксиды по справочным значениям их теплот образования, отнесенным к молярной массе вещества. Так, для исследуемого сапонитсодержащего материала, исходя из его элементного состава (табл. 2), величина $E_m = 27 \cdot 10^3$ кДж/кг.

Таблица 2. Элементный состав сапонита (в пересчете на оксиды)

Оксид	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂
Содержание, %	19,80	4,94	54,43	1,44	4,14	1,08
Оксид	CrO	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	SrO	
Содержание, %	0,36	0,77	12,65	0,27	0,12	

Методом механического помола (разной продолжительности, τ) получен ряд фракций МСП, отличающихся удельной поверхностью, из которых были изготовлены компакты и определены значения их σ (Дж/м²). Полученные порошки были использованы для определения изменения энтальпии (ΔH) реакции гидратации (табл. 3). Функциональная зависимость $\Delta H=f(ks)$ характеризуется уравнением прямой ($\Delta H=9,5 \cdot 10^{-6}ks+32,2$) с коэффициентом достоверности аппроксимации (R^2) 0,94. Установленная взаимосвязь между ΔH и ks является, на наш взгляд, подтверждением корректности выбора подхода к оценке свойств минеральных порошковых материалов по показателю ks , как термодинамической функции состояния порошковых систем. Кроме того, наличие теплового эффекта гидратации МСП свидетельствует о том, что этот материал является активным компонентом в вяжущих композициях.

Таблица 3. Характеристики сапонитсодержащих порошков, в зависимости от продолжительности измельчения

τ , мин	$S_{уд}$, м ² /кг	$-\Delta H$, кДж/кг	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²
0	7342	64	19,10
15	12547	148	19,50
30	17890	159	19,65
45	27250	230	20,35
60	26955	227	20,70

Показано, что при реализации метода на продолжительность стабилизации капли рабочей жидкости на поверхности материала оказывает влияние величина динамической вязкости. Например, для 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.

Таким образом, предложен и научно обоснован интегральный количественный критерий оценки эффективности процесса механоактивации материала, заключающийся в определении активности его поверхности, экспериментально основанный на определении краевого угла смачивающими рабочими жидкостями поверхности опытных образцов с последующим расчетом удельной поверхностной энергии методом ОВРК. Отработаны методические приемы реализации данного способа рабочими жидкостями (этиленгликоль, глицерин, декан, вода) для минеральных компактов. Кроме того, установлено, что увеличение усилия прессования до 12–16 т, приводит к дополнительным погрешностям определения поверхностного натяжения уплотненных опытных образцов методом ОВРК.

Термодинамическая совместимость компонентов строительных композитов. Возможность формирования композиционного материала определяется межфазным взаимодействием, которое проявляется при термодинамической совместимости компонентов (способность, например, механической смеси и ее элементов находиться в состоянии термодинамического равновесия неограниченное время при получении и эксплуатации). С точки зрения

Поверхностное натяжение опытных образцов экспериментально определяли методом ОВРК. Этот метод дает возможность рассчитать поверхностное натяжение исследуемого материала как сумму дисперсионной и поляризационной частей: $\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D$.

классической термодинамики критерием термодинамической совместимости является обобщенный параметр функции состояния – изменение энергии Гиббса (ΔG). Таким образом, значение функции состояния полученной системы в результате процесса смешения минеральных порошков может являться интегральным количественным критерием оптимальности выбора количественного соотношения компонентов. Учитывая, что главенствующая роль при создании композитов на основе минерального моно- или полидисперсного сырья (порошков) принадлежит поверхностным свойствам контактирующих фаз и, исходя из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для процесса совмещения порошков при изобарно-изотермических условиях, предложено следующее выражение для расчета ΔG :

$$\Delta G_s = \Delta \sigma + \sigma^{II} \cdot \ln \frac{S_{уд}^{II}}{S_{уд}^I} \quad (4)$$

Здесь символы I и II обозначают начальное и конечное состояние реагирующей системы. Однако для данной математической модели установлен ряд допущений, ограничивающих ее применение при прогнозе влияния геометрического фактора на величину энергии границы раздела фаз (E_s). С учетом вышесказанного, для оценки совместимости компонентов использовано математическое выражение², описывающее изменение энергетического состояния композита при переменном составе:

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s0}} = (1 + \delta \sigma) \left(\frac{d_0}{d} \right) - 1 \quad (5)$$

где δ – обозначает относительное изменение величины; индекс «0» обозначает начальное состояние системы; d – средний размер частиц.

Сравнение результатов при использовании уравнений (4) и (5) проводилось на разных системах, в том числе при проектировании состава композита в высокодисперсной системе «полиминеральный песок – МСП» при различном процентном содержании МСП. Полученные данные (рис. 2) показали наличие области термодинамической совместимости компонентов при содержании МСП в интервале 3–6 масс.%. Для подтверждения

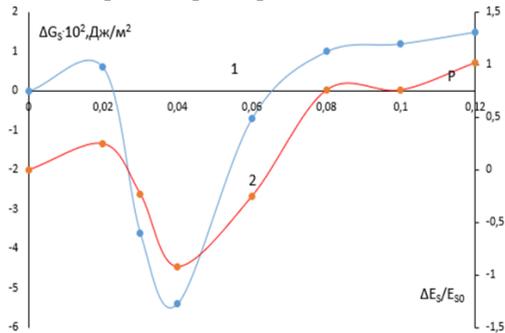


Рис. 2. Характеристика бинарной высокодисперсной системы «песок – МСП»: 1 – функциональная зависимость $\Delta G_s = f(P)$ (уравнение 4); 2 – функциональная зависимость $\Delta E_s / E_{s0} = f(P)$ системы (уравнение 5)

² Королев, Е. В. Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение / Е. В. Королев, А. Н. Гришина, А. П. Пуствогар // Строительные материалы. – 2017. – № 1-2. – С. 104-109. – EDN XXHNL

этого факта нами было проведено определение удельного сцепления частиц и угла внутреннего трения проб песка с добавкой МСП. Установлено (определение выполнялись на приборе прямого плоскостного среза), что при практически постоянном значении угла внутреннего трения предельное сопротивление сдвигу с 5% добавкой МСП возрастает практически в 10 раз (4,4 кПа и 40,4 кПа для исходного и модифицированного образцов).

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.

Подбор состава минеральных порошковых систем, характеризующихся наиболее значимым дисперсионным взаимодействием частиц, оцениваемым постоянной Гамакера. Структурным элементом композита, в котором происходит формирование системных эффектов, является граница раздела фаз. Взаимодействие компонентов на этой границе оказывает влияние на структурно-чувствительные свойства композита в целом. Изменение свойств матричного материала (при прочих равных условиях) зависит от константы ван-дер-ваальсового взаимодействия. Особое значение этот параметр приобретает для порошковых систем. Данный факт делает возможным реализовать новый метод конструирования композитов, основанный на формировании синергетического эффекта при смешении минеральных порошков. Главенствующую роль в этом методе играют исследования по определению величины константы ван-дер-ваальсового (дисперсионного) взаимодействия. В теории ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека), представлена взаимосвязь константы дисперсионного взаимодействия с постоянной Гамакера:

$$A = \frac{\pi N_A^2}{V_m} \cdot A_B \quad (6)$$

где A – постоянная Гамакера; V_m – молярный объем; N_A – постоянная Авогадро; A_B – константа ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Таким образом, уравнение (6) показывает, что постоянная A может быть параметром (критерием), позволяющим оценить правильность выбора дисперсных компонентов, композиция которых способствует проявлению системного синергетического эффекта. Однако, при классическом подходе выполнить эксперимент для определения постоянной Гамакера является весьма сложной задачей. Вместе с тем практическая реализация решения этой задачи может быть связана с начальным этапом подбора сырьевых материалов, заключающимся в экспериментальном определении постоянной Гамакера композиции сырьевой смеси, сочетание компонентов в которой дает максимальную по значению величину A . Так:

$$A_{1,2} = \sqrt{A_1 \cdot A_2} \quad (7)$$

В формуле (7) $A_{1,2}$ – постоянная Гамакера композиции из компонентов, постоянные Гамакера которых A_1 и A_2 . Б.В. Дерягин предложил применять метод расчета постоянной Гамакера, основанный на определении равновесного краевого угла смачивания (θ_0) поверхности анализируемого материала жидкостями с известным значением поверхностного натяжения $\sigma_{ж}$ (рабочими жидкостями). Однако, необходимо отметить, что данный подход позволяет определить не абсолютное значение A , а некоторое аналоговое значение постоянной (A_m). В этом варианте основная функциональная зависимость имеет следующее математическое выражение:

$$\cos\theta_0 - 1 = \frac{A_m}{12\pi h_{min}^2} \cdot \frac{1}{\sigma_{ж}} \quad (8)$$

где h – ван-дер-ваальсовое расстояние ($0,24 \cdot 10^{-9}$ м). Использование уравнения (8) основано на методе определения поверхностного натяжения твердых тел Г.А. Зисмана. С этой целью используется ряд рабочих слабополярных жидкостей с известным значением поверхностного натяжения. Экспериментально установлена целесообразность использования в качестве рабочих жидкостей водных растворов этанола с концентрацией не ниже 60% (объемных по этанолу). Для исследуемых минеральных систем получены значения A_m (табл. 4), причем в качестве тестового образца использовался тонкодисперсный порошок поликристаллического кварца (КК), для которого величина A_{m02} , определенная экспериментально, хорошо согласуется с литературными данными ($A_{02}=4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж).

Если аналоговая постоянная Гамакера для поверхности образца, на которую нанесена капля рабочей жидкости A_{m01} (символы «0» – раствор этанола и «1» и пр. – обозначение поверхности материала), A_{00} – постоянная Гамакера для водно-этанольного раствора, A_{11} , A_{22} – аналоговые постоянные для компонентов композиции и A_{12} – аналоговая постоянная для композита, то расчет A_m индивидуального вещества осуществляется по следующему уравнению:

$$A_{m11} = A_{m01} + 2\sqrt{A_{m01}A_{00}} + A_{00} \quad (9)$$

Наши расчеты A_{00} по физико-химическим константам для одноатомных спиртов позволили установить, что в рабочем диапазоне концентраций величину A_{00} можно считать постоянной и равной $(3,88 \pm 0,03) \cdot 10^{-20}$ Дж.

Приведенные данные (табл. 4) показывают, что минеральная композиция МСП-К характеризуется наибольшим дисперсионным взаимодействием частиц. Этот результат необходимо учитывать,

Таблица 4. Аналоговые постоянные Гамакера минеральных порошков и их композиций

№	Порошок	$A_{m0i} \cdot 10^{-20}$, Дж	$A_{mii} \cdot 10^{-20}$, Дж	$A_{mli} \cdot 10^{-20}$, Дж
1	МСП	2,1	11,7	11,7
2	КЗ	4,0	15,8	13,6
3	К	7,0	21,3	16,0
4	КК	4,1	16,0	13,7

например, при создании строительной смеси для изготовления мелкозернистого бетона. Кроме того, если принимать во внимание факт влияния на величину A_m вещественного состава материала, то изменение постоянной Гамакера при проведении технологической операции, связанной с модификацией сырья (дробление, температурная обработка и пр.), может

использоваться в качестве контролируемой характеристики, оптимизирующей процесс.

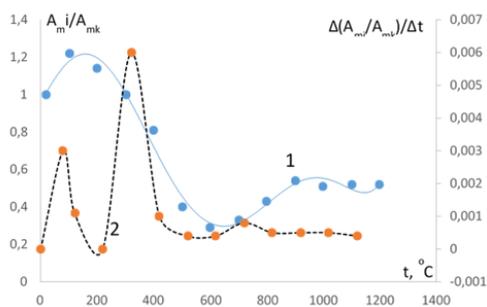


Рис. 3. Функциональная зависимость: 1 – $\frac{A_{mi}}{A_{mk}} = f(t)$; 2 – первая производная этой функции

в качестве критерия оптимизации состава при создании минеральных композиций порошковых систем (сухих строительных смесей) и в качестве управляющего параметра при оптимизации режимных параметров модификации минеральных материалов.

Способ выделения сапонитсодержащего материала из суспензии оборотной воды и механизм модификации сапонита при получении высокодисперсных порошков. Необходимость в создании способа осветления суспензии оборотной воды с выделением твердой сапонитсодержащей фазы продиктована двумя основными причинами. Первая связана с организацией замкнутого водопользования на горнообогатительной фабрике АО «Севералмаз», вторая – с получением ценного сырья в виде сапонитсодержащего отхода (ССО). Необходимо отметить, что концентрация взвешенных частиц в исходной суспензии достигает 250 г/л, а ζ -потенциал частиц твердой фазы, определяющий электростатический барьер отталкивания частиц, составляет (-25) – (-35) мВ. Данные факты делают суспензию седиментационно устойчивой даже после ее двух-, трехкратного разбавления. Используя основные положения теории ДЛФО, рассчитаны значения энергии притяжения ($U_{пр}$) и энергии отталкивания ($U_{отт}$) частиц взвеси:

$$U_{отт} = 2\pi\epsilon\epsilon_0\phi^2r\ln(1 + e^{\psi h}) \approx 5,22 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \quad (10)$$

$$U_{пр} = \frac{A_{m11}r}{12h} \approx 0,97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \quad (11)$$

где r – радиус частиц ϕ – ζ -потенциал; v – величина, обратная толщине поверхностного слоя ($v=1/\lambda$); ϵ – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (вода); ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Для снижения электростатического барьера отталкивания и нарушения седиментационной устойчивости необходим экспериментальный прием, который приведет к снижению ζ -потенциала в 2–2,5 раза. Этот эффект достигается использованием принципа электролитной коагуляции. Наиболее эффективным электролитом для реализации данного способа является водный раствор $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом предварительное 30–40 мин отстаивание и

Так, например, показано как влияет на A_{m11} температурная обработка (t) (рис. 3). Эти данные свидетельствуют, что структурная перестройка минеральных фаз в МСП происходит до температуры 800–900 °С. Таким образом, аналоговая величина постоянной Гамакера, определяемая экспериментально по усовершенствованному методу и рассчитываемая по приведенному алгоритму, может использо-

двукратное разбавление суспензии позволяет получить твердую фазу со стабильным содержанием сапонита на уровне 80% (ССМ). Доведение в реакционной среде концентрации хлорида магния до 10^{-2} моль/л снижает величину ζ -потенциала до 6–10 мВ, при этом скорость осаждения частиц увеличивается с 0,02 до 10,2 см/час.

Определено, что минеральный состав выделенного сапонитового осадка представлен рядом минералов, основными из которых являются: сапонит (75–80%), флогопит (4–5%), кварц (6–7%), монтмориллонит (5–6%).

Последующее использование ССМ (после доведения полученного осадка до остаточной влажности 10–12%) связано с получением высокодисперсных порошков МСП. Известно, что механоактивация материала приводит к его фазово-структурным трансформациям, связанным с образованием аморфной фазы. Данный факт подтверждается увеличением аморфной составляющей для МСП (рис. 4).

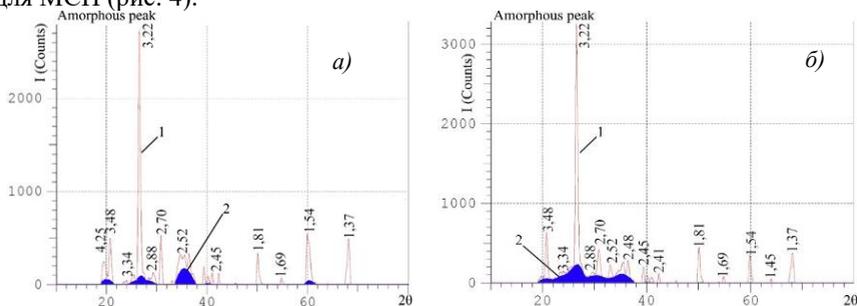


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: *a* – ССМ; *б* – МСП;
1 – кристаллическая часть; 2 – аморфная часть

Кроме того, методами ДТА (рис. 5) и РФА установлено, что процесс механоактивации ССМ сопровождается переходом из трехслойной структуры сапонита в двухслойную структуру минералов группы серпентина, состоящую из магний- и кремнекислородных октаэдров и тетраэдров.

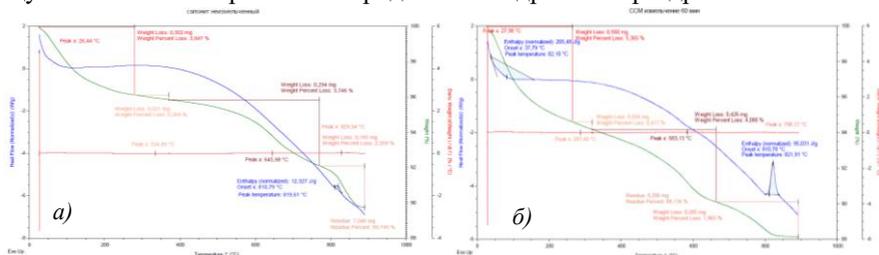


Рис. 5. Термограммы ССМ (*a*) и МСП (*б*)

При этом образование серпентина на термограммах сапонита фиксируется только в присутствии связанной (межпакетной) воды (при сушке ССО в температурном интервале 40–50 °С). В качестве информационного параметра для контроля за содержанием серпентина можно использовать величину экзотермического эффекта (ΔH) в температурном диапазоне 810–820 °С.

Основные рефлексы на рентгенограмме ССМ соответствуют: кварцу (4,27; 3,35; 2,28 Å), сапониту (2,89; 1,54; 1,38 Å), флогопиту (1,98 Å). Для образца МСП отмечаются дополнительные рефлексы с межплоскостными расстояниями 2,54 и 7,34 Å, характерными для серпентина.

Анализ результатов, характеризующих изменения $S_{уд}$ и ΔH при разной продолжительности помола ССМ (табл. 5) демонстрирует, что между данными характеристиками существует корреляционная связь (коэффициент корреляции Пирсона, $r=0,93$), но функциональная зависимость между этими показателями отсутствует.

Таблица 5. Информационные характеристики для исследуемых образцов ССМ

Характеристика	Продолжительность помола (t), мин					
	0	10	20	30	40	60
$S_{уд}$ (по газопроницаемости), м ² /кг	232	1256	1415	1528	1577	1548
ΔH , Дж/г	12,3	51,9	60,9	69,9	82,1	95,0

Математическая модель, описывающая полученные данные, имеет вид:

$$y(t) = y_{max} (1 - \exp(-at^b)) \quad (12)$$

где y – величина ($S_{уд}$ или ΔH); y_{max} – максимальное значение исследуемой величины; a – коэффициент, характеризующий скорость изменения функции (кинетический коэффициент); b – коэффициент «запаздывания», который связан с пространственными ограничениями.

Таблица 6. Значение коэффициентов a и b в формуле (12)

Зависимость	Эмпирический коэффициент		
	y_{max}	a	b
$S_{уд} = f(t)$	1588	0,50	0,51
$\Delta H = f(t)$	102	0,04	1,0

Анализ данных (в применяемых временных режимах механического измельчения) по значениям эмпирических коэффициентов выражения (12) (рис. 6, табл. 6) указывает на особенности изменения исследуемых свойств ССМ. Так, кинетика

$S_{уд} = f(t)$ развивается интенсивнее и $S_{уд}$ быстро достигает практически максимального значения, что демонстрирует наличие ограничений, замедляющих рост $S_{уд}$; кинетика $\Delta H = f(t)$ не имеет насыщения по величине энтальпийного фактора и демонстрирует потенциал для дальнейшего роста ΔH (пространственные ограничения, характерные для $S_{уд} = f(t)$ не идентифицируются, а величина коэффициента $b=1$).

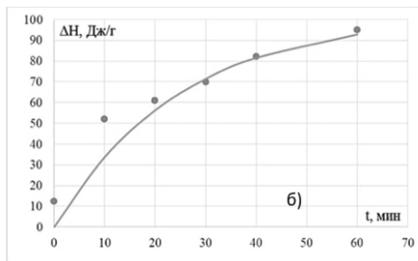
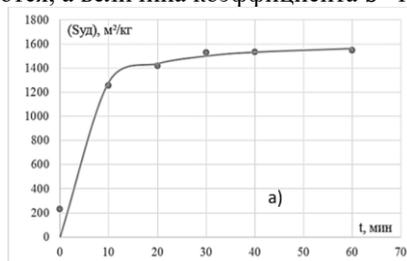


Рис. 6. Зависимость $S_{уд} = f(t)$ (а) и $\Delta H = f(t)$ (б) с учетом эмпирических коэффициентов

Дополнительные особенности изменения $S_{уд} = f(t)$ и $\Delta H = f(t)$ следуют из анализа скорости (ϑ) изменения указанных зависимостей (скорость изменения $S_{уд} = f(t) - \vartheta_S$, скорость изменения $\Delta H = f(t) - \vartheta_H$). При этом важной характеристикой являются не скорости исследуемых величин, а соотношение скоростей ϑ_H/ϑ_S , по величине которого можно установить продолжительность помола, при превышении которого доминирующее влияние механической энергии, подводимой при помоле, расходуется на структурное изменение ССМ, а не на его измельчение. Так, установлено, что соотношение $\vartheta_H/\vartheta_S = 1$ (рис. 7) при продолжительности помола $t = 20$ мин. До указанной временной границы преобладал процесс измельчения ССМ, а после $t = 20$ мин. – преобразования его структуры, которые идентифицированы как механикоактивация.

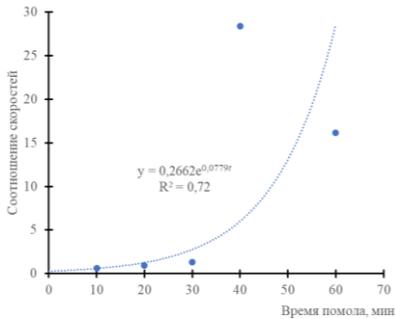


Рис. 7. Зависимость $\vartheta_H/\vartheta_S = f(t)$

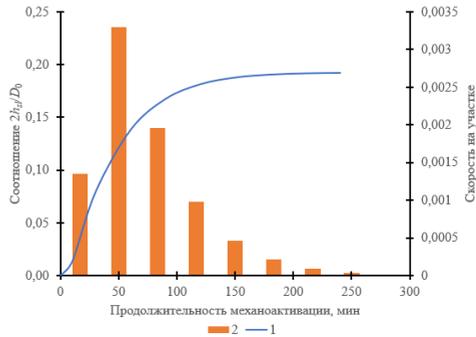
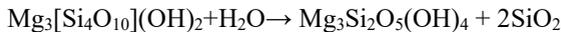


Рис. 8. Зависимости $2h_{sl}/D_0 = f(t)$ (1) и $\vartheta_{2h/D} = f(t)$ (2)

Подтверждением факта преобразования трехслойной кристаллической структуры сапонита в двухслойную, характерную для минерала серпентина по брутто-схеме:



являются рассчитанные кристаллохимические характеристики минералов (табл. 7).

Таблица 7. Кристаллохимические показатели минералов

Показатель	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
Формульная молекулярная масса (M_m), г/моль	379	242
Объем элементарной ячейки ($V_0 \cdot 10^{-23}$), см^3	81,0	69,5
Число формульных единиц в V_0 (z)	2	4
Координационное число атома Mg и Si	6 и 4	
Параметр межатомных расстояний (d_{cp}), нм	0,184	0,183
Кристаллическая плотность (ρ_0), г/ см^3	1,55	2,32
Показатель структурной плотности (γ)	0,323	0,635
Плотность атомного размещения ($P_{кр}$)	0,13	0,22

Известно, что процессы замещения одних минералов другими сопровождаются уплотнением вновь образующихся кристаллических решёток минералов, что связано с ростом структурной плотности γ . Так, переход сапонит \rightarrow

серпентин вызывает увеличение параметра структурной плотности в 1,966 раза, что отличается от соотношения числа формульных единиц $z_{serp}/z_{sap} = 2$ и демонстрирует наличие структурной трансформации.

Используя разработанную модель механоактивации минеральных частиц, можно получить следующее математическое выражение:

$$\frac{2h_{st}}{D_0} = 1 - \left(1 - \frac{q_{serp}}{q_{sap}}\right)^{1/3} \quad (14)$$

где h_{st} – приповерхностный активированный слой частицы, диаметром D_0 ; q_{sap} и q_{serp} – количества сапонита и серпентина, соответственно.

Зависимость соотношения $2h_{st}/D_0$ от продолжительности механоактивации (рис. 8) показывает наличие нескольких участков на кривой кинетики 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.). Отсюда можно заключить, что процесс механоактивации приводит к формированию на поверхности частиц сапонита слоя серпентина, который закономерно вносит изменения в поверхностные свойства частиц. Также рассчитано, что при $D_0=100$ мкм максимальная толщина приповерхностного (активированного) слоя $h_{st}=20$ мкм.

Таким образом, способ выделения сапонитсодержащего материала из суспензии оборотной воды и установленный механизм модификации сапонита при получении высокодисперсных порошков позволяет подойти к решению задач, связанных с практическим применением МСП в качестве активного компонента при получении строительных материалов различного функционального назначения.

Технологические основы получения конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных строительных композиций с использованием механоактивированного сапонитсодержащего материала. Проведенные исследования показали, что МСП может являться как активным компонентом в вяжущих композициях гидратационного типа твердения, что было апробировано при разработке составов мелкозернистых бетонов, так и выступать в качестве самостоятельного вяжущего, что продемонстрировано при создании конструкционно-теплоизоляционных материалов.

Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение эффективности использования МСП в качестве минеральной добавки для получения мелкозернистого бетона. Исходя из структурных характеристик и свойств МСП, приобретаемым в процессе выделения из оборотной воды твердой фазы и ее механоактивации, данный компонент в составе бетонной смеси будет обладать пуццолановой активностью за счет высокого содержания аморфизованной фазы, а также водоудерживающей способностью за счет проявления сорбционных свойств слоистых алюмосиликатов по отношению к водной фазе. Последнее необходимо учитывать при использовании механоактивированных порошков сапонита в качестве добавки в бетонные смеси.

Исследование водопоглощения МСП показало, что процесс характеризуется адсорбционно-десорбционным гистерезисом. Изотерма десорбции влаги анализируемой пробы имеет отличный от изотермы адсорбции характер, а отмечаемый дисбаланс в массе исходного материала и образца после десорбции связан с увеличением содержания связанной (увеличивается на 8–10%) воды. Установлено, что оптимальным водопоглощением обладают образцы с величиной адсорбционной удельной поверхности более 35 000 м²/кг (по методу БЭТ), а временной интервал максимального насыщения образца водой (q) составляет 30 мин (рис. 9). Основываясь на этих данных, результатах расчета активационных параметров МСП (90 мин. помола, табл. 1) и механизме структурной трансформации сапонита (рис. 8), в качестве высокодисперсной добавки в бетонную смесь в дальнейших исследованиях использовали фракцию МСП с удельной поверхностью $S_{уд} \geq 50\,000$ м²/кг. При этом определено, что 1 кг сапонитсодержащего порошка способен поглотить 0,75 л воды. Десорбированные с поверхности МСП молекулы H₂O расходуются на образование гидросиликатов кальция первой (основной) и второй (дополнительной) генерации.

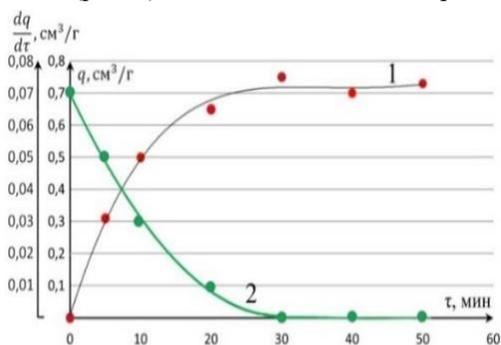


Рис. 9. Функциональные зависимости вида: 1 – $q = f(\tau)$; 2 – $dq/d\tau = f(\tau)$

Для подтверждения факта образования гидросиликатов второй генерации были созданы смеси «Ca(OH)₂ – МСП», при этом содержание МСП варьировалось по массе от 5 до 20%. Для каждого состава определены $S_{уд}$ и σ , что позволило рассчитать область термодинамической совместимости компонентов, которая находится в диапазоне по содержанию МСП 5–10%.

После затворения смеси водой и выдержки образцов была определена их прочность на сжатие, которая для исследуемых составов имела следующие значения: для образца без МСП, с 5%, с 10% и с 20% добавки – 3,6; 6,5; 6,3 и 5,2 МПа, соответственно. Анализ микроструктуры образцов после гидратации показал присутствие характерных для тоберморита игольчатых кристаллов длиной 1,2–1,4 мкм.

Таким образом, установлено химическое взаимодействие МСП с Ca(OH)₂. Полученные образцы поргланццемента, затворенного водой без добавки и с добавкой МСП, подтвердили данное предположение (рис. 10).

При разработке составов мелкозернистых бетонов (табл. 8) количество сапонитсодержащей добавки рассчитывалось на основании результатов исследований процесса водопоглощения МСП. Выбор заполнителя (песок месторождения Кеницы, $M_k=2,21$) основан на характеристике композиции «песок – МСП» по величине A_m , которая (при практически равных E_m для песков) для смеси «песок К – МСП» равна $16,0 \cdot 10^{-20}$ Дж и «песок К-3 – МСП» – $13,6 \cdot 10^{-20}$ Дж.

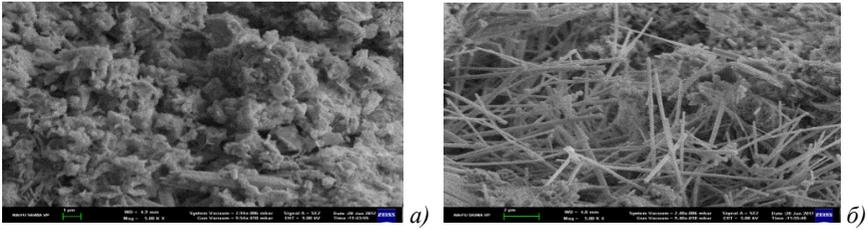


Рис. 10. Микроструктура образцов: а – «цемент – вода»; б – «цемент – МСП – вода»

Таблица 8. Эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона

№ п/п	Расход материалов на 1 м ³				Подвижность (осадка конуса), см	Предел прочности на сжатие, МПа	Модуль упругости, МПа	Класс бетона	Марка по морозостойкости	Марка по водопоглощению
	Цемент, кг	Песок, кг	МСП, кг	Вода, л						
1	542	1370	–	206	4,0	41,3	27,80	B30	F100	W6
2	542	1224	146	271	3,5	73,4	37,78	B55	F300	W10
3	549	1216	147	275		79,8	40,30	B60		
4	556	1207	149	278		88,7	49,28	B70		
5	563	1198	151	282		90,3	52,20	B70		

Таким образом, продукты механоактивации сапонита являются активными минеральными добавками при получении мелкозернистых бетонов, взаимодействие которых с портландитом приводит к образованию гидросиликатов кальция второй генерации.

Структура цементного камня с добавкой МСП отличается от контрольного образца наличием в порах дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений игольчатых кристаллов, которые армируют поры цементного камня, позволяют повысить предел прочности при сжатии в 1,5 раза, а при изгибе в 1,3 раза. Эффект повышения прочности и морозостойкости связан с образованием плотной и равномерной структуры бетонного композита, которая достигается за счет оптимизации В/Ц отношения и активности МСП.

Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение эффективности использования МСП в качестве вяжущего для получения теплоизоляционных и конструктивно-теплоизоляционных материалов. В связи с тем, что МСП предлагается использовать в качестве минерального вяжущего (заменяя фенолформальдегидную компоненту) при производстве конструктивно-теплоизоляционных материалов на основе базальтовых волокон, технология получения которых предусматривает высокотемпературную обработку композиции «базальтовые волокна – вяжущее», представлялось важным установить температурную границу обработки МСП, при которой минеральное вяжущее достигает стабилизации физико-химических показателей.

Учитывая тот факт, что интегральным параметром, характеризующим

природу материала (структуру, межчастичную, межмолекулярную связь) является постоянная Гамакера (в нашем случае ее аналоговая величина), задача по определению температурной стабилизации материала была решена с использованием методических подходов, приведенных ранее.

Основываясь на значениях A_m образцов МСП (табл. 9), можно сделать вывод о том, что воздействие высокой температуры вызывает трансформационные превращения в его структуре, которые завершаются при температуре обработки 900 °С. Подтверждением данного факта являются результаты ДТА сапонитсодержащих порошков (рис. 11).

Сравнивая результаты ДТА и рассчитанные значения аналоговой постоянной Гамакера (рис. 11, табл. 9), можно отметить стабилизацию значений теплового потока на термограмме и стабилизацию значений A_m при достижении температуры 900 °С, что подтверждает гипотезу о том, что структурные и химические превращения в механоактивированном и затворенном водой МСП прекращаются при достижении данной температуры.

Таким образом, можно констатировать, что в тонкодисперсном образце МСП наблюдается синтез серпентина при механическом помоле в присутствии свободной или связанной воды, далее при достижении температуры порядка 850 °С происходит дегидратация серпентина с формированием ортосиликата магния (Mg_2SiO_4 – форстерит). Дальнейшее повышение температуры выше 900 °С приводит к стабилизации состава минеральных образцов.

Для определения соотношения компонентов в сапонит-базальтовом композите использовали зависимость $A_{m12}=f(C)$ при переменной массовой концентрации базальта. Установлено, что максимальная величина A_{m12} соответствует массовому содержанию в смеси сапонит-базальт 25 и 75 % соответственно. Эта величина и использовалась в дальнейшем в качестве максимального содержания сапонита в гидромассе. Минимальное содержание сапонита (10%) было ограничено самопроизвольным разрушением образцов после удаления воды (температурной обработки) из сырца.

Установлено, что механоактивированный ССМ является эффективным вяжущим агентом в процессе получения из гидромасс сапонит-базальтовых материалов. Причем, выдерживание гидромасс состава «МСП – базальтовое

Таблица 9. Расчетные значения аналоговой постоянной Гамакера (A_m) образцов МСП, выдержанных при различной температуре

$t, ^\circ\text{C}$	22 °С*	100	200	300	400	500
$A_m \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$	2,28	2,78	2,61	2,28	1,85	0,91
$t_s, ^\circ\text{C}$	600	700	800	900	1000	1200
$A_m \cdot 10^{-20}, \text{Дж}$	0,67	0,76	0,98	1,22	1,17	1,19

* контрольный

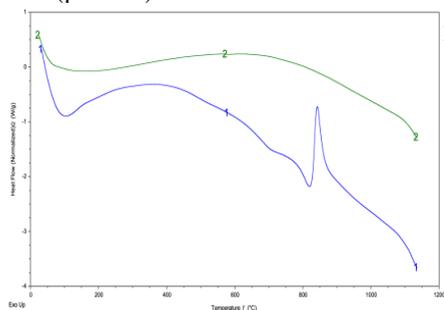


Рис. 11. Термограмма МСП затворенного водой до (1) и после температурной обработки при 900 °С (2)

волокно» при температурах, не превышающих 200 °С, позволяет получить теплоизоляционный материал в виде минераловатных плит, характеристики которых соответствуют требованиям ГОСТа для теплоизоляционных плит из минеральной ваты на синтетическом связующем марки ПМ40 (плита мягкая).

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/м³, коэффициентом теплопроводности 0,039–0,040 Вт/(м·К), сжимаемостью 22–25%, влажностью не более 1%. Термическая обработка при 850–900 °С в течение 10 мин предварительно высушенной сапонит-базальтовой гидромассы обеспечивает получение конструкционно-теплоизоляционного материала плотностью 679–835 кг/м³; прочностью на сжатие 1,6–3,8 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,104–0,137 Вт/(м·К), водопоглощением 25–27%, морозостойкостью 25–35 циклов.

Технология получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка из сапонитсодержащего материала, выделенного из оборотной воды обогатительной фабрики АО «Севералмаз». Процесс осветления оборотной воды с выделением и последующим концентрированием твердой сапонитсодержащей фазы основан на нейтрализации электрокинетического потенциала частиц и нарушении седиментационной устойчивости суспензии за счет введения специально подобранного реагента. 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%. Предложены варианты реализации данной технологии, отличающиеся точкой подачи коагулянта (в сгуститель, в карту намыва), сочетанием процессов коагуляции и флокуляции. Для всех вариантов разработаны регламенты реализации технологического процесса и водно-шламовые схемы. Выбор варианта осветления оборотной воды и получения сапонитсодержащей твердой фазы (кека) определяется содержанием взвешенных веществ в исходном питании (неосветленной воде), местом и глубиной отбора суспензии из хвостохранилища (карты намыва). Следует отметить, что реализуемая АО «Севералмаз» технология дорабатывалась нами только в части подбора реагента.

Разработана технология получения МСП из сконцентрированной твердой сапонитсодержащей фазы (кек) (рис. 12), включающая последовательные стадии предварительного грубого помола кека, его сушки и последующей механоактивации. Определены режимные параметры работы цепи аппаратов технологической линии. Установлена оптимальная дисперсность сапонитсодержащего материала – $S_{уд}$ не менее 300 м²/кг (метод газопроницаемости), обеспечивающая механоактивацию поверхности с достижением следующих параметров: удельная поверхностная энергия – 73,5 мДж/м²; фрактальная размерность – 2,46. Данные характеристики МСП обеспечивают его эффективное использование в качестве активной минеральной добавки для материалов на цементной основе, а также как самостоятельное вяжущее для получения минераловатных сапонит-базальтовых композитов.

Промышленная апробация технологии получения МСП осуществлялась

на базе опытно-промышленного узла №2 (ОПУ2) на Ломоносовском ГОКе АО «Севералмаз». Подписан ряд соглашений о практическом применении полученного МСП.

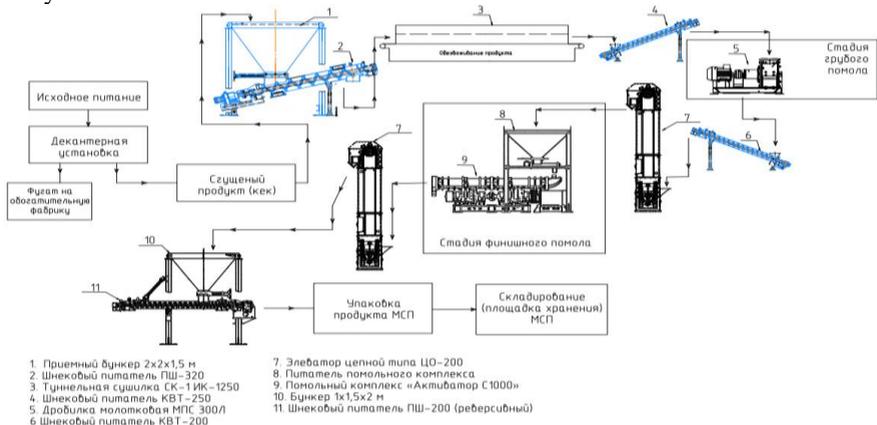


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП)

Технико-экономическая эффективность использования МСП в технологиях производства строительных материалов обеспечивается, с одной стороны, утилизацией многотоннажных отходов, а с другой, повышением качества продукции при использовании МСП в качестве минеральной добавки для бетонов и получением принципиально новых видов минераловатных композитов.

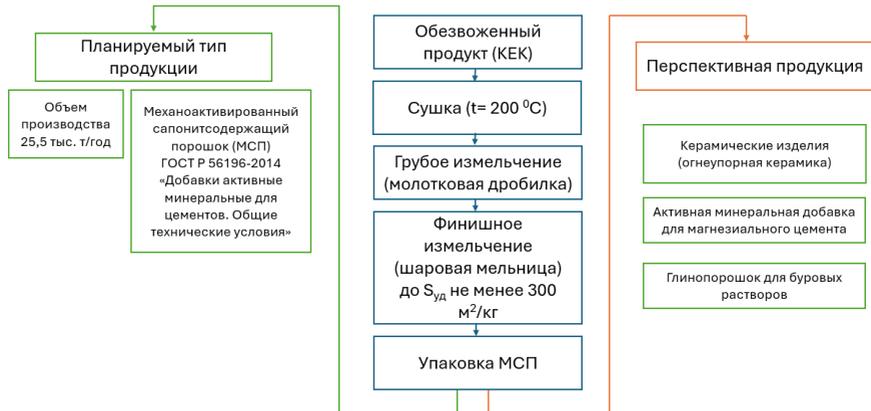


Рис. 13. Рациональные области использования МСП в технологиях производства широкого спектра строительных материалов и изделий

Так, общая стоимость производства МСП с учетом транспортировки составляет 15,33 руб/кг (для сравнения использовался коммерческий модификатор «АКМ-30Ультра», его стоимость на начало 2025 г составляла 60

руб/кг). Ожидаемый экономический эффект при получении 1 м³ бетонной смеси класса В50 с МСП, используемым в качестве добавки, составит 14%.

Экономический эффект замены органического связующего на сапонитсодержащее вяжущее составляет около 27 руб. на 1 м³ теплоизоляционных плит марки ПМ40. Ориентировочная себестоимость производства 1 м³ конструктивно-теплоизоляционного композита составляет 1821 руб., что по сравнению с пенобетоном марки по плотности D800 (аналогом по физико-механическим характеристикам) дает экономический эффект 53,5%.

Перспективы использования МСП. На основании результатов проведенных исследований состава, структурных особенностей, энергетического потенциала и свойств МСП предложены его рациональные области использования в технологиях производства широкого спектра строительных материалов и изделий (рис. 13), по технологии изготовления которых имеется значительный научный задел.

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, заключающаяся 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 плотной 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 «глинкерные минералы – вода – модификатор – наполнитель».

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 $1500 \text{ м}^2/\text{кг}$ 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 $S_{уд}$ не ниже $1500 \text{ м}^2/\text{кг}$, сопровождающийся окислением силиката магнезия 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 магнезия 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 $0,0005\text{--}0,1 \text{ мм}$; удельная поверхность не менее $300 \text{ м}^2/\text{кг}$; влажность не более 3% ; плотность не менее 1250 кг/м^3 .

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_{1300} и водонепроницаемостью до W_{10} .

Разработаны составы и технологические параметры изготовления сапонит-базальтовых минеральных композиций на основе базальтового волокна, позволяющие получать теплоизоляционный композит с плотностью $40\text{--}43 \text{ кг/м}^3$, коэффициентом теплопроводности $0,039\text{--}0,040 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, сжимаемостью $22\text{--}25\%$, влажностью не более 1% ; сапонит-базальтовый конструктивно-теплоизоляционный композит с плотностью $679\text{--}835 \text{ кг/м}^3$; прочностью на сжатие $1,6\text{--}3,8 \text{ МПа}$, коэффициентом теплопроводности $0,104\text{--}0,137 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, водопоглощением $25\text{--}27\%$, морозостойкостью $25\text{--}35$ циклов.

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 использо-

ванием МСП; совершенствования способа выделения твердой сапонитсодержащей фазы из суспензии оборотной воды и технологий переработки ССМ для получения различных видов продукции.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В отечественных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ³

1. **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. DOI:10.31659/0585-430X-2025-835-5-52-59. **K1, CA(pt), УБСЗ**

2. **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. DOI: 10.17580/or.2025.02.06. **K2, CA(pt), Scopus, УБСЗ**

3. **Фролова, М.А.** Влияние на поверхностную активность пластификатора минеральной тонкодисперсной сапонитсодержащей добавки / М.А. Фролова, В.С. Лесовик, Т.А. Дроздук // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. – 2025. – №4. – С. 35-41. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-4-35-413. **K1**

4. **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. DOI:10.31659/0585-430X-2025-832-1-2-72-78. **K1, CA(pt), УБСЗ**

5. **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*. – 2025. – № 17(1). – С. 32–41. DOI:10.15828/2075-8545-2025-17-1-3-41. – EDN: WPDJVA. **K1, CA(pt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2**

6. **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. DOI:10.17580/or.2024.03.07 **K2, CA(pt), Scopus, УБСЗ**

7. **Орехова, Т.Н.** Свойства сапонитсодержащего материала – отхода горноперерабатывающей промышленности Архангельской алмазонасной 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. **K1, УБС4**

8. **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. Дроздук, А.М. Тюрин // *Экология и промышленность России*. – 2024. – Том 28. – №7. – С. 20-25. DOI:10.18412/1816-0395-2024-7-20-25. **K1, GeoRef, Scopus, УБС2**

9. **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. –

³ С учетом категорирования, индексирования в международных базах данных, уровней белого списка (УБС)

<https://pmi.spmi.ru/pmi/article/view/16487>. EDN VZGFOR. *GeoRef, Scopus, WoS(ESCI), УБС1*

10. **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. DOI:10.31659/0585-430X-2024-831-12-28-33. *К1, СА(pt), УБС3*

11. *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. DOI:10.31659/0585-430X-2023-815-7-54-59. *К1, СА(pt), УБС3*

12. **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. DOI:10.15828/2075-8545-2023-15-4-349-358. *К1, СА(pt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2*

13. **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. DOI:10.34031/2071-7318-2022-7-8-17-26. *К1*

14. **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. *К1, СА(pt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2*

15. **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. DOI:10.15828/2075-8545-2022-14-2-89-95. *К1, СА(pt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2*

16. **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. DOI:10.31659/0585-430X-2022-806-9-32-38. *К1, СА(pt), УБС3*

17. *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. *К2*

18. **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. DOI:10.15828/2075-8545-2021-13-4-222-228. *К1, СА(pt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2*

19. *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. – Том 3. – №3. – С. 21-27. DOI:10.34031/2618-7183-2020-3-3-21-27. *К1, СА(pt), УБС4*

20. *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. *К1*

21. **Фролова, М.А.** Алюмосиликатное вяжущее на основе сапонитсодержащих отходов алмазодобывающей промышленности / М.А. Фролова, М.В. Морозова, А.М.

Айзенштадт, А. С. Тутьгин // Строительные материалы. – 2017. – № 7. – С. 68–70. **К1, СА(рt), УБС3**

22. 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. **К1, СА(рt), УБС3**

23. Дроздюк, Т.А. Неорганическое связующее для минеральной теплоизоляции / Т.А. Дроздюк, А.М. Айзенштадт, А.С. Тутьгин, М.А. Фролова // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 86-89. **К1, СА(рt), УБС3**

24. 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. **К1, УБС3**

25. Тутьгин, А.С. Проектирование состава строительных композитов с учетом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород / А.С. Тутьгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, М.А. Фролова // Строительные материалы. – 2013. – № 3. – С. 74-76. **К1, СА(рt), УБС3**

26. Абрамовская, И.Р. Энергетика высокодисперсных композитов горных пород / И.Р. Абрамовская, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, Л.А. Вешнякова, А.С. Тутьгин // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2013. – № 3. – С. 56-65. **К1, СА(рt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2**

27. 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. (ИФ – 0,973) **К1, СА(рt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2**

28. Лесовик, В.С. Поверхностная активность горных пород / В.С. Лесовик, М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт // Строительные материалы. – 2013. – № 11. – С. 71-74. **К1, СА(рt), УБС3**

29. Вешнякова, Л.А. Оценка энергетического состояния сырья для получения строительных материалов / Л.А. Вешнякова, М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, О.Н. Михайлова, Т.А. Махова // Строительные материалы. – 2012. – № 10. – С. 21-23. **К1, СА(рt), УБС3**

30. 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. **К1**

31. Фролова, М.А. Применение термодинамического подхода к оценке энергетического состояния поверхности дисперсных материалов / М.А. Фролова, А.С. Тутьгин, А.М. Айзенштадт, Т.А. Махова, Т.А. Поспелова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2011. – № 6. – С. 13-23. **К1, СА(рt), Scopus, WoS(ESCI), УБС2**

32. Фролова, М.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности / М.А. Фролова, А.С. Тутьгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, Т.А. Махова, Т.А. Поспелова // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – № 2 (4). – С. 120-125. **К1, СА(рt), Scopus, WoS(ESCI), УБС1**

В зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

33. Ayzenshtadt, A.M. Characteristics of polymineral powders of the mining and processing plant of severalmaz JSC / A.M. Ayzenshtadt, V.E. Danilov, М.А. Frolova, А.О. Belyaev, А.М. Tyurin, P.A. Maryandyshv and V.Yu. Samofalov //Inorganic Materials: Applied Research. – 2025. – Vol. 16. – № 1. – P. 81–87. DOI:10.1134/S2075113324701375. (**Scopus (a) Q3, WoS(SCIE)(a)Q4, УБС3, К1**)

34. *Ayzenshtadt, A.M.* Physical and Chemical Characteristics of the Surface of Powders of Saponite-Containing Material after Its Mechanical Dispersion / A.M. Aizenshtadt, V.V. Strokova, V.V. Nelyubova , M.A. Malygina, and **M.A. Frolova**//Inorganic Materials: Applied Research. – 2025. – Vol. 16. – № 3. – P. 744–752. DOI: 10.1134/S2075113325700613. (**Scopus (a) Q3, WoS(SCIE)(a)Q4, YBC3, KI**)

35. *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. DOI:10.1134/S2075113324700199. (**Scopus (a) Q3, WoS(SCIE)(a)Q4, YBC3, KI**)

36. **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. DOI:10.1134/S2075113324010131. (**Scopus (a) Q3, WoS(SCIE)(a)Q4, YBC3, KI**)

37. *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. DOI:10.1007/978-3-030-81289-8_27. (**Scopus Q4**)

38. *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. – P. 183-189. DOI:10.1007/978-3-030-81289-8_24. (**Scopus Q2**)

39. *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. DOI: 10.3390/app12104957. (**Scopus Q4**)

40. *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. DOI: 10.1134/S2075113322030029. (**Scopus (a) Q3, WoS(SCIE)(a)Q4, YBC3, KI**)

41. *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. DOI: 10.1134/S2075113322010336. (**Scopus (a) Q3, WoS(SCIE)(a)Q4, YBC3, KI**)

42. *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. DOI:10.1007/978-3-030-54652-6_42. (**Scopus Q4**)

43. *Morozova, M.V.* Determination of energy parameters of sands by the example of deposits in Arkhangelsk oblast / M.V. Morozova, M.V. Akulova, **M.A. Frolova**, Y.A. Shchepochkina // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – T. 12. – №4. - P. 897-900. DOI: 10.1134/S2075113321040298. ((**Scopus (a) Q3, WoS (SCIE)(a) Q4, YBC3, KI**)

44. *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. DOI:10.1007/978-3-030-54652-6_31. (**Scopus Q4**)

45. *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. – No. 6. – P. 2530-2541. (**Scopus Q4**)

46. *Morozova, M.* Synthesis of Low-Base Calcium Silicates in Concrete Modified by Microdispersed Saponite-Containing Component / M. Morozova, **M.A. Frolova**, T. Makhova // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. – 2019. – Vol. 19(6.1). – P. 427-434. (*Scopus*)

47. *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). DOI:10.1088/1742-6596/1400/7/077054. (*Scopus*)

48. *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. – Vol. 1400 (077053). DOI:10.1088/1742-6596/1400/7/077056. (*Scopus*)

49. *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. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032036. (*Scopus*)

50. *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. DOI:10.1088/1757-899X/365/3/032062. (*Scopus*)

51. *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). DOI:10.1088/1742-6596/1038/1/012139. (*Scopus*)

52. *Danilov, V.E.* Dispersion Interactions as Criterion of Optimization of Cementless Composite Binders / V. E. Danilov, A.M. Ayzenshtadt, **M. A. Frolova**, A.S. Tutygin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9. – № 4. – P. 767–771. DOI:10.1134/S2075113318040093. (*Scopus (a) Q3, WoS(SCIE)(a)Q4, YBC3, K1*)

53. *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. – Number 1. – P. 012111. DOI:10.1088/1742-6596/929/1/012111. (*Scopus*)

54. *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. DOI:10.1088/1757-899X/124/1/012123. (*Scopus*)

55. *Lesovik, Valery* «Green» Composites for North-Arctic Region Development / Valery Lesovik, Arkady Ayzenshtadt, **Maria Frolova**, Ruslan Lesovik and Valeriya Strokova // The Open Ecology Journal. – 2014. – № 7. – P. 32-36. DOI:10.2174/1874213001407010032. (*Scopus, Q3*)

56. *Lesovik, V.S.* Peculiarities of composition materials for architectural 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. DOI:10.3923/rjasci.2014.1149.1152. (*Scopus*)

Объекты интеллектуальной собственности

57. Пат.2829450 С1 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, **M.A. Фролова**, А.М. Айзенштадт, П.А. Марьяндышев; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Севералмаз» – № 2024110657. Заявл. 18.04.2024. Опубл. 30.10.2024. – Бюл. № 31. – 17 с.

58. 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.

59. Пат.2810425 C1 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. Оpubл. 27.12.2023. – Бюл. № 36. – 7 с.

60. Пат.122584 U1 Российская Федерация, МПК B01D 21/02. Устройство для моделирования процесса осветления технологической воды на предприятиях горно-добывающей промышленности / А.С. Тутьгин, 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.

61. 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. Оpubл. 15.03.2023. – Бюл. № 8. – 7 с.

Монографии

62. *Тутьгин, А.С.* Природные сырьевые материалы строительного назначения в Северо-Арктическом регионе. Минерально-сырьевая база Архангельской области / А.С. Тутьгин, **М.А. Фролова**, С.Е. Аксенов, Т.А. Махова, И.Ю. Заручевных, А.М. Айзенштадт, А.Л. Невзоров, В.С. Лесовик. – Архангельск: Изд-во С(А)ФУ, 2011. – 148 с.

63. **Фролова, М.А.** Основы термодинамики поверхности наноситом на основе горных пород для строительных композитов / М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт, А.С. Тутьгин. – Архангельск: Изд-во С(А)ФУ, 2013.- 115 с.

64. *Айзенштадт, А.М.* Элементы физикохимии поверхности высокодисперсных систем / А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, **М.А. Фролова**, А.С. Тутьгин. – Архангельск: Изд-во С(А)ФУ, 2015. – 145 с.

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Подписано в печать 26.09.2025
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 2,33. Тираж 100 экз. Заказ № 8955

Отпечатано с готового оригинал-макета
В Издательском доме им. В.Н. Булатова САФУ
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56