

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH PAPER

УДК 666.962.3

DOI: 10.22227/1997-0935.2024.10.1629-1640

Структура и свойства магнезиального камня, полученного активацией каустического доломита

Юлия Вячеславовна Бикаева¹, Руслан Абдирашитович Ибрагимов¹,
Илья Дмитриевич Твердов²

¹ Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КГАСУ); г. Казань, Россия;

² Университет Иннополис; г. Иннополис, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Представлено решение актуальной проблемы дефицита запасов сырья с высоким содержанием MgO путем вовлечения в производство низкомагнезиального сырья из доломитизированного известняка. Для этого предложено повышение активности вяжущего предварительной механоактивацией в аппарате вихревого слоя (АВС). Цель исследования — определение влияния механоактивации каустического доломита (КД) совместно с пластификаторами в АВС на состав, структуру и свойства магнезиального камня.

Материалы и методы. Механоактивация КД проводилась в АВС, анализ поверхности получаемого образца — на лазерном анализаторе. Для определения фазового состава полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ.

Результаты. Впервые исследованы закономерности твердения, фазового состава магнезиальных вяжущих от продолжительности диспергации порошка КД, концентрации пластифицирующих добавок. Получена плотная и прочная матрица с высокими физико-механическими свойствами. Изучено влияние пластифицирующих добавок на основе лигносульфоната, полиэфира поликарбоксилата и нафталинсульфоформальдегида на состав, свойства и структуру магнезиального камня до и после активации вяжущего. Определены наиболее эффективные концентрации добавок, повышающие прочность на сжатие магнезиального камня в возрасте 28 сут от 35 до 120 %. Установлен оптимальный диапазон продолжительности активации и научно обосновано его влияние на физико-химические, морфологические свойства полученных образцов.

Выводы. Активация магнезиального вяжущего совместно с добавками при оптимальном режиме обработки в АВС позволяет получить магнезиальный камень с регулируемым набором свойств: высокой плотностью, прочностью на сжатие в марочном возрасте. Повышение прочности модифицированного магнезиального камня образцов, активированных в АВС совместно с добавкой пластификатора, объясняется формируемой структурой с большей плотностью, сниженным размером кристаллитов и высокой плотностью дислокаций.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: активность, каустический доломит, механоактивация, магнезиальный камень, аппарат вихревого слоя

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00524 (URL: <https://rscf.ru/project/24-29-00524/>).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Бикаева Ю.В., Ибрагимов Р.А., Твердов И.Д. Структура и свойства магнезиального камня, полученного активацией каустического доломита // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19. Вып. 10. С. 1629–1640. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.10.1629-1640

Автор, ответственный за переписку: Юлия Вячеславовна Бикаева, uliyavestigneeva@mail.ru.

Structure and properties of magnesia stone obtained by activation of caustic dolomite

Yuliya V. Bikaeva¹, Ruslan A. Ibragimov¹, Iliya D. Tverdov²

¹ Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE); Kazan, Russian Federation;

² Innopolis University; Innopolis, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The solution of the actual problem of deficit of reserves of raw materials with high MgO content by involving low-magnesian raw materials from dolomitized limestone into production is presented. For this purpose, it was proposed to increase the activity of the binder using preliminary mechanical activation in the vortex layer device. The aim of the study is to determine the effect of mechanical activation of caustic dolomite with plasticizers in the vortex layer device on the composition, structure and properties of magnesia stone.

Materials and methods. Mechanical activation of the caustic dolomite was performed using a vortex layer device and the surface analysis of obtained specimens was carried out using a laser analyzer. X-ray analysis was used to determine the phase composition of the obtained specimens.

Results. Regularities of hardening, phase composition of magnesia binders from duration of dispersion of caustic dolomite powder and concentration of plasticizing additives were investigated for the first time. A dense and strong matrix with high physical and mechanical properties is obtained. The effect of plasticizing additives based on lignosulfonate, polyester polycarboxylate and naphthalene sulfate formaldehyde on the composition, properties and structure of magnesia stone before and after activation of the binder is studied. The most effective additive concentrations were determined to increase the compression strength of magnesia stone from 35 to 120 % at the age of 28 days. The optimal duration range of activation was established and scientifically validated its impact on physical-chemical and morphological properties of the obtained specimens.

Conclusions. Activation of magnesia binder with additives under optimal treatment conditions in the vortex layer device allows to obtain a magnesia stone with an adjustable set of properties: high density, compression strength in grades. The increase in strength of modified magnesia stones activated in vortex layer device with the addition of plasticizer is explained by higher density structure, low crystallite size and high density of dislocations.

KEYWORDS: activity, caustic dolomite, mechanical activation, magnesia stone, vortex layer device

Acknowledgements. The study was carried out at the expense of grant of Russian Science Foundation No. 24-29-00524 (URL: <https://rscf.ru/project/24-29-00524/>).

FOR CITATION: Bikaeva Yu.V., Ibragimov R.A., Tverдов I.D. Structure and properties of magnesia stone obtained by activation of caustic dolomite. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2024; 19(10):1629-1640. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.10.1629-1640 (rus.).

Corresponding author: Yuliya V. Bikaeva, ulyaevstigneeva@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

Магнезиальные вяжущие представляют собой воздушные вяжущие, открытые в XIX в. Сорелем, затворяемые водными растворами солей хлорида или сульфата магния. Встречающееся в природе сырье для получения магнезиальных вяжущих неоднородно по составу, содержанию оксида магния и обогащено такими примесями, как доломит, кварц, кальцит, ангидрит и другими. В связи с повышенным интересом к вовлечению в производство новых или незадействованных месторождений [1], минеральных отходов промышленности [2, 3] все больше используются породы с высоким процентным содержанием примесей. Актуальными становятся вопросы, связанные с повышением активности вяжущих материалов, полученных из низкомагнезиального (IV класса) сырья, с содержанием активного MgO не более 15 %, согласно классификации в работе [4]. Под понятием «активность вяжущего» подразумевается кинетика твердения кристаллического твердого тела, получаемого при гидратации MgO. Такой мерой может служить энергия Гиббса, определяемая по отношению к фазе тождественного состава в нормальном состоянии [5]:

$$\Delta G_{\text{изг}} = G_{\text{Такт}} - G_{\text{Т}} \quad (1)$$

где $G_{\text{Такт}}$ и $G_{\text{Т}}$ — энергия Гиббса фазы в активном и нормальном состояниях.

Известно, что гидратационная активность MgO и скорость гидратации с ростом температуры обжига резко снижаются за счет значительного количества атомных дефектов, вызванных разложением гексагональной решетки MgCO_3 в гранецентрированную кубическую MgO с уменьшением объема в 3,7 раза. На продукты обжига в свою очередь влияют дисперсный состав предварительно дробленого сырья, режим обжига и вид печи. Таким образом, гидратационную активность можно регулировать: морфологией исходного сырья, темпера-

турой обжига, степенью дисперсности вяжущего, степенью кристалличности (дефектности структуры) обожженного сырья, процентного содержания активных частиц [6, 7].

Одним из методов повышения активности вяжущего является механическая активация (МА) материала — диспергация в энергонапряженных агрегатах [8]. При МА резко возрастает скорость накопления дефектов частиц, снижается химическая устойчивость, что сопровождается ослаблением связей между атомами. Система переходит в неравновесное состояние из-за возникшей избыточной энергии активации и невысокой скорости «заживления» дефектов после помола [9].

На сегодняшний день известны различные способы осуществления механоактивации: в мельницах (планетарных, шаровых, барабанных, вибрационных), дезинтеграторах, дробилках (щековых, конусных, молотковых) [10]. Однако исследование структуры и закономерностей твердения магнезиальных вяжущих, полученных активацией каустического доломита (КД) в аппаратах вихревого слоя, практически не проводилось.

Подверженные активации вяжущие материалы из минерального сырья модифицируют физико-химическое взаимодействие композиционного материала на макроструктурном уровне [11, 12]. Активацию производят как всего вяжущего материала, так и композиционной смеси, в которую входят наполнители, добавки различной природы [13]. Совместная механоактивация доломита и кварца в планетарной мельнице влияет на ускоренное протекание механохимической деформации и аморфизацию доломитовой фазы: увеличивается число ступеней термического разложения доломита до четырех и понижается температурный диапазон разложения доломита [14].

Для интенсификации помола возможно применение мокрого помола [15], который был обнару-

жен П.А. Ребиндером в 1982 г. При мокром помоле наблюдается абсорбционное понижение прочности твердых частиц. Их активное перемещение по образовавшимся микротрещинам-дефектам вследствие введения активных веществ (вода, ПАВ) ведет к снижению межфазной энергии и ускоренному диспергированию материала. Г.С. Ходаков также определил, что введение 1 % воды при сухом помоле значительно повышает дисперсность измельчаемого материала [16].

Введение добавок при активации модифицированного композиционного вяжущего привело к ускорению протекания химических реакций, повышению прочности на сжатие в 2 раза, высокой механической прочности [17]. Влияние добавок различных суперпластификаторов, их концентрация были исследованы А.В. Вольфом, А.М. Маноха [18], Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар [19]. В этих работах установлены зависимости прочности, пластичности магнезиального теста, нормальной густоты от дозировок пластификаторов. Но совместное влияние механоактивации магнезиального вяжущего в присутствии добавок пластификаторов практически не изучалось.

Цель данного исследования — установление влияния механохимической активации каустического доломита совместно с пластификаторами в аппарате вихревого слоя (АВС) на состав, структуру и свойства магнезиального камня.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве сырья для получения магнезиального вяжущего был использован доломит Матюшинского месторождения с химическим составом, представленным в табл. 1.

Сырье этого месторождения соответствует предъявляемым требованиям ГОСТ 23673.1–2020 к наименьшему содержанию MgO 16–18 %, CaO не более 32–34 %, примеси не более 2,5 % и является «доломитизированным известняком» согласно классификации Вишнякова. Кусковое исходное сырье подвергалось дроблению в щековой дробилке до фракции щебня (табл. 2).

В качестве затворителя выбран хлорид магния (бишофит) $MgCO_2 \cdot 6H_2O$ в виде водного раствора плотностью 1080–1250 кг/м³. В качестве добавок использованы следующие суперпластификаторы (СП):

- ЛСТ — химическая добавка на основе солей лигносульфоновых кислот, представляет собой однородную густую жидкость темно-коричневого цвета, плотность — не менее 1180 кг/м³, массовая доля сухих веществ — не менее 47 %, выпускается на производстве «Росхимпром»;
- Melflux 2651F — химическая добавка на основе полиэфиркарбоксилата (полимерная цепь образована α, β-ненасыщенными карбоновыми кислотами), порошок насыпной плотностью 0,4–0,6 г/см³, выпускается концерном BASF;
- С-3 — химическая добавка, продукт конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, представляет собой водорастворимый порошок с массовой долей сухого вещества не менее 32 %, выпускается компанией «ПОЛИПЛАСТ».

Для дальнейших исследований образцы изготавливались размером 2 × 2 × 2 см и твердели в течение 28 сут в нормально влажностных условиях. Образцы испытывались на прочность при сжатии в возрасте 3, 28 сут твердения на механическом прессе ПРГ-1-100 (100кН/10 т). В каждой серии изготавливалось не менее 6 образцов. С целью определения водопотребности и нормальной густоты магнезиального цемента использовался прибор Вика.

Механической активации подвергали образцы из КД, полученного предварительным обжигом исходной породы. Механическая активация проводилась в аппарате вихревого слоя VORTEXPROМ при следующих параметрах обработки материала, принятых по результатам исследований [20]: время активации — 3–8 мин; частота вращения

Табл. 1. Химический состав доломита Матюшинского месторождения

Table 1. Chemical composition of dolomite of the Matyushino deposit

Наименование показателя Parameter name	MgO	H ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	Потери при прокаливании Weight loss after calcination
Массовая доля, % Weight fraction, %	20	7	32	6	35

Табл. 2. Гранулометрический состав измельченного доломита

Table 2. Partical size destribution of milled dolomite

Фракция доломита, мм Dolomite fraction, mm	<0,15	>0,15	>0,25	>1	>2
Массовая доля, % Weight fraction, %	6,70	40,61	26,66	10,25	16,44

электромагнитного поля — 70 Гц; отношение диаметра ферромагнитных тел к их длине 1:0,12; отношение массы ферромагнитных тел к массе измельчаемого материала — 0,4. Определение удельной поверхности частиц производили на лазерном анализаторе частиц Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. РФА выполняли на дифрактометре рентгеновском Rigaku SmartLab.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Повышение активности КД проводилось последовательно в два этапа. На первом этапе определяли вид, количество пластифицирующих добавок и их влияние на прочность магнезиального камня.

Выбраны следующие основные входные параметры экспериментальных исследований [21]: соотношение вяжущего к хлориду магния $MgO:MgCl_2 = 1:0,4$, обеспечивающее формирование твердого стабильного раствора гидроксихлорида (ГОХ) магния; концентрация затворителя 18–30 %; дисперсность магнезиального сырья (каустический магнезит — менее 0,014–0,08 мм, КД — от 0,05 до 2 мм). Пластификаторы

вводили в раствор бишофита, затем полученной смесью затворяли каустический доломит. В качестве критерия оптимизации выбраны прочность на сжатие образцов кубиков размером $2 \times 2 \times 2$ см в возрасте 28 сут твердения; нормальная густота магнезиального вяжущего; концентрация пластификаторов от 0,25 до 1,5 % от массы вяжущего.

Влияние пластификаторов на прочность при сжатии магнезиального камня в возрасте 28 сут нормального твердения представлено на рис. 1. Увеличение концентрации добавки С-3 в первые дни твердения повысило скорость протекания реакции, однако с увеличением продолжительности твердения кинетика набора прочности уменьшилась и не превысила значения исходного бездобавочного состава. Наибольший эффект повышения прочности получен с добавкой ЛСТ в количестве 0,5 %, где прирост прочности составил 16 МПа (в 1,6 раз выше исходного состава). Введение добавки MF с концентрацией до 0,5 % повысило значение прочности на сжатие в возрасте 3 сут в 2 раза, в возрасте 28 сут — на 27 %.

В связи с этим для дальнейших исследований были выбраны добавки на основе лигносульфонатов

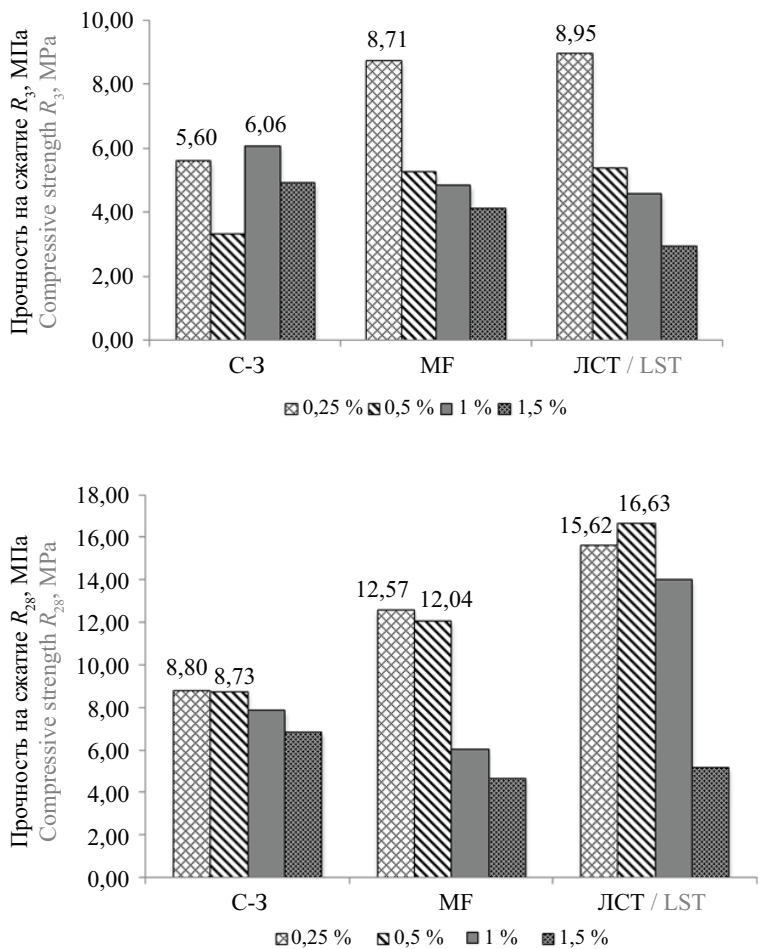


Рис. 1. Прочность образцов магнезиального камня с добавками пластификаторов (С-3, MF, ЛСТ) при концентрации 0,25–1,5 % в возрасте 3 и 28 сут

Fig. 1. Compressive strength of magnesia stone with plasticizing additives (C-3, MF, LST) at concentrations ranging from 0.25 to 1.5 % at the ages of 7 and 28 days

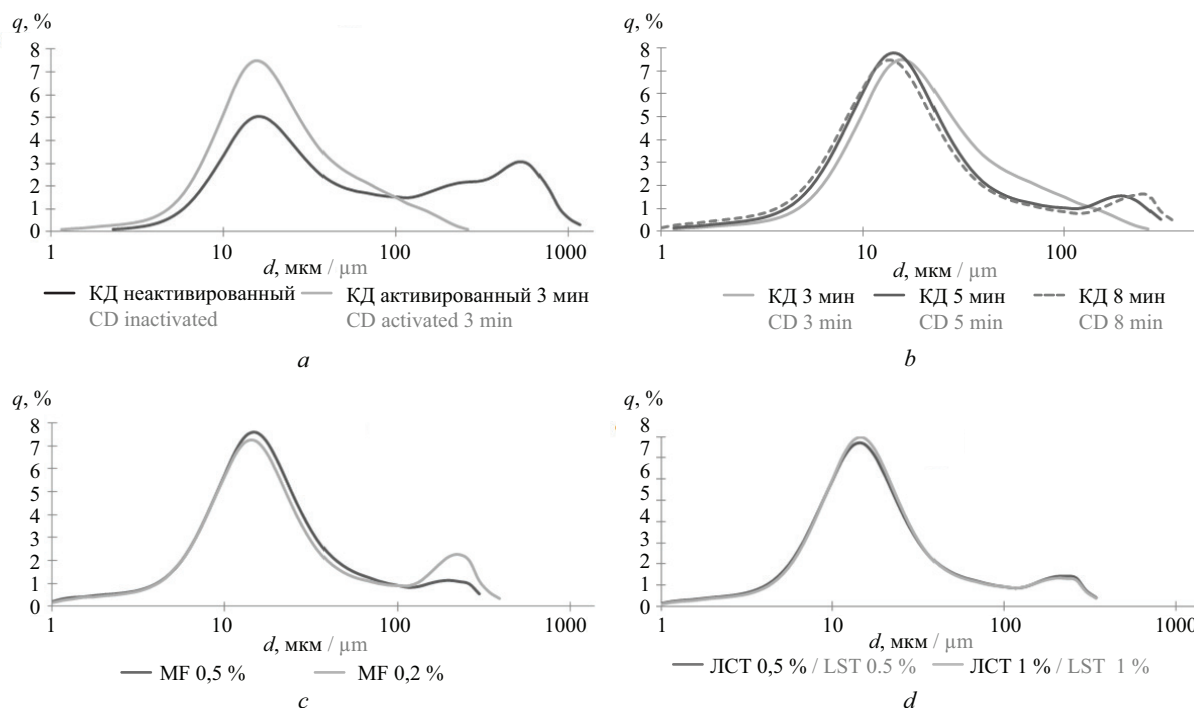


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц порошков: *a* — неактивированного каустического доломита и активированного в АВС в течение 3 мин; *b* — активированного КД в АВС в течение 3, 5, 8 мин; *c* — активированного в течение 5 мин КД совместно с добавкой Melflux; *d* — активированного в течение 5 мин КД совместно с добавкой ЛСТ

Fig. 2. The differential curves of particle size distribution of powders: *a* — inactivated and activated CD (caustic dolomite) in VLD (Vortex Layer Device) for 3 min; *b* — activated CD in VLD for 3, 5, 8 min; *c* — activated CD for 5 min joint with Melflux additive; *d* — activated CD for 5 min joint with LST (lignosulfonate) additive

с концентрацией 0,5–1 % и на основе эфиров поликарбоксилатов с концентрацией 0,25–0,5 %.

На втором этапе сначала производился помол обожженного доломита в АВС, а затем осуществлялась совместная активация КД с выбранными добавками. По результатам седиментационного анализа получены кривые распределения частиц по размерам следующих порошков: неактивированного КД, активированного каустического доломита в АВС в течение 3–8 мин, совместно с добавками МФ и ЛСТ. Распределение частиц до обработки в АВС — бимодальное (рис. 2, *a*), при активации в течение 3 мин становится одномодальным с содержанием частиц 1–262 мкм.

Дальнейшая активация приводит к увеличению удельной поверхности в 4,5 раза и появлению второй моды в интервале 88–340 мкм (рис. 2, *b*). Максимальные значения первой и второй моды у активированных образцов совпадают, как и их процентное содержание в порошке.

Уменьшение ширины моды распределения частиц наблюдается у образцов, активированных в течение 3 мин, о чем свидетельствует минимальное значение стандартного отклонения вокруг среднего значения (табл. 3). Диапазон отклонения значений от среднего размера частиц колеблется от 12 до 21 %.

Увеличение времени активации приводит к агрегации частиц КД и постепенному снижению

удельной поверхности частиц на 20 %. Максимальные значения при двухмодальном распределении частиц представлены координатами соответствующей моды с размером частиц 15, 17 и 200 мкм.

На третьем этапе образцы-кубики из магниезиального камня были испытаны на сжатие в возрасте 3 и 28 сут нормально влажностного твердения. Из гистограммы видно (рис. 3), что активация КД не оказала заметного влияния на прочность образцов магниезиального камня. Так прочность образцов, активированных в течение 5 мин, на сжатие на 3 сут твердения составила 23,5 МПа, а на 28 сут прочность снизилась на 4 % в сравнении с исходным составом.

Введение добавки ЛСТ оказало заметное влияние на раннее структурообразование. Замедлив протекание реакции образования гидрооксидхлорида на 3 сут, образцы магниезиального камня со средней плотностью 1,85 г/см³ показали прочность на сжатие в 0,56–0,72 раза меньше исходного магниезиального камня.

Наибольший эффект наблюдался при введении добавки ЛСТ в количестве 1 %, при этом прочность образцов на сжатие в возрасте 28 сут повысилась в 2,25 раза, а в количестве 0,5 % — в 2,17 раза по сравнению с контрольным составом. При введении добавки МФ в количестве 0,25 % прочность на сжатие повысилась в 1,34 раза по сравнению с контрольным составом.

Табл. 3. Характеристики порошков каустического доломита
Table 3. Characteristics of caustic dolomite powders

Наименование Name	Средний размер частиц, мкм Mean particle diameter, μm	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$ Specific surface area, m^2/kg	Координата соответствующей моды, мкм/процентное содержание, % Coordinate of the corresponding mode, μm /percentage, %	
КД CD (caustic dolomite)	151,85 $\pm 14,84$	14,1	15,17/5,03	517,2/3,07
КД активированный 3 мин Activated CD for 3 min	28,96 $\pm 3,49$	73,99	15,17/7,49	
КД активированный 5 мин Activated CD for 5 min	33,84 $\pm 6,3$	63,32	15,17/7,73	200/1,54
КД активированный 8 мин Activated CD for 8 min	35,65 $\pm 7,8$	60,11	13,25/7,47	229,07/1,59
КД активированный 5 мин с MF 0,25 % Activated CD for 5 min joint with Melflux with concentration of 0.25 %	43,59 $\pm 9,3$	49,16	15,17/7,22	229,07/2,26
КД активированный 5 мин с MF 0,5 % Activated CD for 5 min joint with Melflux with concentration of 0.5 %	31,27 $\pm 10,8$	68,53	15,17/7,6	200/1,14
КД активированный 5 мин с ЛСТ 0,5 % Activated CD for 5 min joint with LST with concentration of 0.5 %	35,31 $\pm 12,3$	60,69	15,17/7,67	229,07/1,42
КД активированный 5 мин с ЛСТ 1 % Activated CD for 5 min joint with LST with concentration of 1 %	34,49 $\pm 13,8$	62,13	15,17/7,96	200/1,33

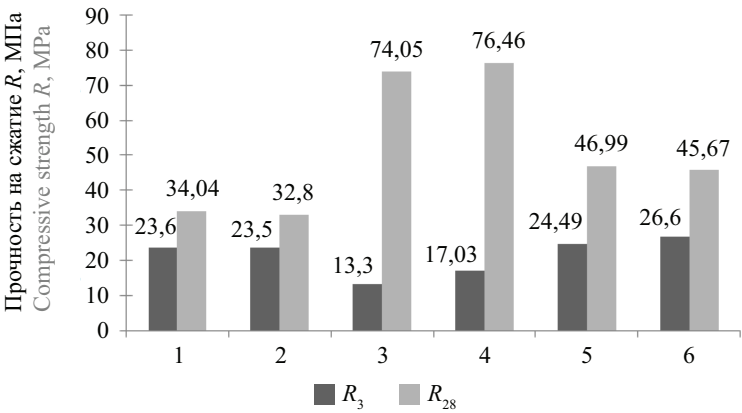


Рис. 3. Прочность образцов магнезального камня на сжатие в возрасте 3, 28 сут: 1 — исходный; 2 — активированный КД; активированные составы совместно с пластификаторами; 3 — ЛСТ 0,5 %; 4 — ЛСТ 1 %; 5 — MF 0,25 %; 6 — MF 0,5 %
Fig. 3. Compressive strength of magnesia stone at the ages of 7 and 28 days: 1 — initial specimen; 2 — activated CD; activated compounds joint with additives; 3 — LST 0.5 %; 4 — LST 1 %; 5 — MF 0.25 %; 6 — MF 0.5 %

Выполнен РФА образцов магнезиального камня, твердевших в течение 28 сут. Нумерация образцов и фазовый состав магнезиального камня приведены в табл. 4. На рис. 4 представлена дифрактограмма образца КД без добавок.

Для объяснения существенной разницы в прочности на сжатие полученных образцов необходимо определить размер блоков мозаики L_d (областей однородности структуры внутри кристаллов фаз [22]) по следующей формуле:

$$L_d = \lambda \cdot 180^\circ / (\pi \cdot \nu \cdot \cos \theta),$$

(2)

где λ — длина волны излучения медного анода, равная 1,537 Å; ν — полуширина пика, рад; θ — брэгговский угол падения и отражения рентгеновского луча.

Определив плотность дислокаций ρ по формуле:

$$\rho = \frac{3}{L_d^2},$$

(3)

можно судить о гранулометрической однородности, степени упорядоченности кристаллов и дефектности кристаллической структуры образующихся фаз [23].

По данным табл. 4 видно, что размер кристаллитов уменьшается от состава № 1 к составу № 4, при этом наибольшее снижение размера кристаллитов (на 30 % по сравнению с составом № 1) наблюдается в составе, полученном при совместной активации добавки ЛСТ в АВС. Плотность дислокаций имеет большое значение при определении

дефектности образующейся структуры. Плотность дислокаций увеличивается от состава № 1 к составу № 4, что свидетельствует об увеличении удельной поверхности образующейся структуры и является подтверждением высоких физико-механических характеристик получаемых составов. По результатам РФА установлено, что магнезиальный камень содержит следующий фазовый состав:

- триоксигидрохлорид магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \times \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (то же $\text{Mg}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) с $d/n = 7,182; 5,970; 4,063; 3,571; 2,7166; 2,62; 2,61; 2,579; 2,538; 2,458; 1,982; 1,489$ Å;
- кальцит CaCO_3 с $d/n = 3,846; 3,028; 2,832; 2,488; 2,278; 2,240; 2,1; 2,08; 1,46$ Å;
- доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ с $d/n = 3,7; 2,88; 2,194; 1,804; 1,79; 1,566$ Å;
- кварц с $d/n = 4,26; 3,35$ Å;
- магний Mg с $d/n = 8,758$ Å.

Идентификация фазовых составов по рефлексам на дифрактограммах согласуется с данными авторов [24, 25]. Из-за низкой интенсивности некоторые рефлексы, имеющие соизмеримые значения межплоскостного расстояния на дифрактограммах, в основном были отнесены к химическим соединениям фазы кальцита, доломита.

Повышение прочности магнезиального камня возможно объяснить повышением активности порошка каустического доломита после активации в АВС. Активность порошка КД до и после измель-

Табл. 4. Фазовый состав образцов магнезиального камня

Table 4. Phase composition of magnesium stone specimens

Наименование состава The name of the compound	Фазовый состав Phase composition	Содержание, % масс. Content, % mass.	Размер кристаллитов, нм Crystallite size, nm	Плотность дислокаций, $\text{м}^{-2} \cdot 10^{14}$ Dislocation density, $\text{m}^{-2} \cdot 10^{14}$
КД CD	CaCO_3	65	39	19,7
	$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	22	32	29,3
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	10	63	7,5
	SiO_3	3	82	4,5
	Фоязит / Faujasite	<1	58	8,9
КД активированный в течение 5 мин Activated CD for 5 min	CaCO_3	63	35	24,5
	$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	21	29	35,7
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	10	57	9,2
	SiO_3	5	74	5,5
	Фоязит / Faujasite	1	52	11,1
Активированный КД с добавкой MF (0,5 %) Activated CD with additive MF (0.5 %)	CaCO_3	62	30	33,3
	$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	19	27	41,1
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	12	55	9,9
	SiO_3	6	71	5,9
	Фоязит / Faujasite	1	50	12
Активированный с добавкой ЛСТ (1 %) Activated CD with additive LST (1 %)	CaCO_3	79	27	41,1
	$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	6	24	52,1
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	10	49	12,5
	SiO_3	5	67	6,7
	Фоязит / Faujasite	<1	49	12,5

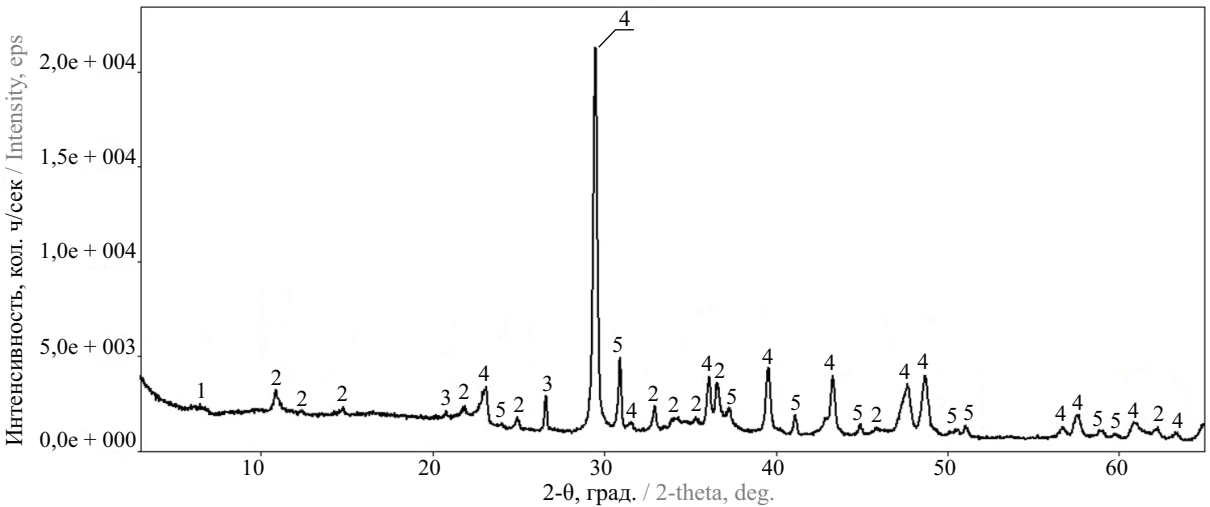


Рис. 4. Дифрактограмма образца КД: 1 — фюзит; 2 — гидроксидхлорид магния; 3 — кварц; 4 — кальцит; 5 — доломит
Fig. 4. Diffractogram of CD specimen: 1 — faujasite; 2 — magnesium hydroxychloride; 3 — quartz; 4 — calcite; 5 — dolomite

чения оценивали термодинамическим способом методом ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) [26, 27]. Расчет термодинамических параметров производился по формуле:

$$\Delta G_s = \Delta \sigma_s + \sigma_s \ln \frac{S_{уд2}}{S_{уд1}}, \tag{4}$$

где σ^s — поверхностное натяжение исследуемого порошка, являющегося суммой дисперсионной и полярной составляющей; $S_{уд1}$ — удельная поверхность до измельчения; $S_{уд2}$ — удельная поверхность после измельчения. Примем значение до активации $\Delta G = 0$, результаты термодинамических параметров порошка КД представлены в табл. 5.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что максимальное значение изобарно-изотермического потенциала порошка КД достигается после 3 мин измельчения в АВС. Дальнейшее измельчение приводит к отрицательному значению ΔG , что свидетельствует о склонности системы после измельчения более 3 мин к самопроизвольной трансформации. Максимальное положительное значение ΔG , равное $833 \cdot 10^{-3}$ Дж, свидетельствует о стабилизации системы и усилении вяжущих свойств КД.

Табл. 5. Значения термодинамических параметров порошка КД

Table 5. Thermodynamic parameters of CD powder

Время измельчения, мин Grinding time, min	$\sigma_s \cdot 10^{-3}$, Н/м / N/m	$\sigma_s^p \cdot 10^{-3}$, Н/м / N/m	$\sigma_s^D \cdot 10^{-3}$, Н/м / N/m	$\Delta G \cdot 10^{-3}$, Дж / J
0	883	388	495	0
1	1354	562	792	472
2	1968	784	1184	615
3	2800	1503	1297	833
5	2649	1342	1307	–151
8	2431	1253	1178	–218

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выявлено влияние добавок пластификаторов различной химической природы на прочность при сжатии магниального камня, твердевшего в течение 28 сут в нормальных условиях. Установлено, что добавка СП ЛСТ с концентрацией 0,5 % от массы вяжущего увеличивает прочность на сжатие в 1,6 раза, добавка СП Melflux с концентрацией 0,5 % увеличивает прочность на сжатие на 27 %.

Кривые распределения порошков КД после активации в АВС имеют различное распределение. Так, порошок КД до активации имеет двухмодульное распределение, активация порошка КД в АВС в течение 3 мин позволяет получить одномодальное распределение, при этом средний размер частиц уменьшается с 151,85 до 28,96 мкм. Введение добавок пластификаторов не увеличивает общую удельную поверхность КД после активации.

Введение пластификаторов при затворении активированного КД значительно повышает прочность на сжатие КД в возрасте 28 сут: при введении добавки СП ЛСТ наблюдается увеличение на 120 %, при введении добавки СП Melflux — на 35 %.

Повышение прочности модифицированного магнезиального камня образцов, активированных в АВС совместно с добавкой пластификатора, объясняется формируемой структурой с большей плотностью, сниженным размером кристаллитов и высокой плотностью дислокаций.

Оценка термодинамических параметров порошка КД после активации в АВС позволила уста-

новить оптимальное время измельчения — 3 мин, при котором наблюдается высокое значение активности вяжущего, при этом дальнейшее измельчение нецелесообразно, так как значение изотермического потенциала становится отрицательным, что свидетельствует о склонности системы после измельчения более 3 мин к самопроизвольной трансформации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Рахимов Р.З. Топливо-энергетический комплекс, экология и минеральные вяжущие вещества // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2022. № 3 (61). С. 67–74. DOI: 10.52409/20731523_2022_3_67. EDN НОАОТХ.
2. Хозин В.Г. Перспективы развития отрасли строительных материалов в свете использования вторичных ресурсов // Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал. 2023. № 1 (11). С. 22–29. EDN NEVNVS.
3. Ермилова Е.Ю., Камалова З.А. Композиционные портландцементы с комплексными минеральными добавками как решение проблемы утилизации техногенных отходов промышленности // Строительные конструкции, здания и сооружения. 2023. № 2 (3). С. 4–10. EDN KANWFM.
4. Зырянова В.Н., Бердов Г.И. Магнезиальные вяжущие вещества из высокомагнезиальных отходов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2005. № 10 (562). С. 46–53. EDN PFAKQX.
5. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
6. Воскресенская Л.Е. Некоторые аспекты получения магнезиальных вяжущих нового поколения // Образование. Наука. Культура : мат. Междунар. науч. форума. 2016. С. 857–862. EDN ZNZXHB.
7. Марчик Е.В. Твердение магнезиального цемента на основе каустического доломита // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2010. № 3. С. 10–14. EDN GBOZIK.
8. Ибрагимов Р.А., Королев Е.В. Прочность композитов на основе модифицированного портландцемента, активированного в аппарате вихревого слоя // Промышленное и гражданское строительство. 2021. № 1. С. 35–41. DOI: 10.33622/0869-7019.2021.01.35-41. EDN UZUOSG.
9. Малкин А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 2. С. 239. EDN OWEPSL.
10. Голик В.И., Титова А.В. Комбинированные технологии активации минерального сырья // Горная промышленность. 2021. № 5. С. 100–105. DOI: 10.30686/1609-9192-2021-5-100-105. EDN NNYLBN.
11. Ибрагимов Р.А., Потапова Л.И., Королев Е.В. Исследование структурообразования активированного наномодифицированного цементного камня методом ИК-спектроскопии // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2021. № 3 (57). С. 41–49. DOI: 10.52409/20731523_2021_3_41. EDN XHUPYY.
12. Косарева А.В., Савицкая Ю.А., Харламова К.И. Оценка эффективности методов фракционирования дисперсных микрочастиц // Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал. 2024. № 1 (12). С. 100–103. EDN AENNLJ.
13. Вдовин Е.А., Буланов П.Е., Строганов В.Ф. Повышение характеристик дорожных цементогрунтов кремнийорганическими соединениями // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2023. № 4 (66). С. 301–309. DOI: 10.52409/20731523_2023_4_301. EDN JZUJND.
14. Makó É. The effect of quartz content on the mechanical activation of dolomite // Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. Issue 2–3. Pp. 535–540. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.170
15. Tole I., Habermehl-Cwirzen K., Rajczakowska M., Cwirzen A. Activation of a raw clay by Mechanochemical process — effects of various parameters on the process efficiency and cementitious properties // Materials. 2018. Vol. 11. Issue 10. P. 1860. DOI: 10.3390/ma11101860
16. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
17. Гаджиев А.М., Курбанов Р.М., Хаджишалапов Г.Н., Хежев Т.А. Влияние зернового состава заполнителя на свойства жаростойкого базальтового бетона // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2017. Т. 44. № 3. С. 146–155. DOI: 10.21822/2073-6185-2017-44-3-146-155. EDN ZWDGFD.
18. Вольф А.В., Маноха А.М., Аладикова О.Е. Влияние модифицирующих добавок на свойства магнезиальных вяжущих веществ // Ползуновский альманах. 2019. № 2–1. С. 49–52. EDN WDSMQR.
19. Черных Т.Н., Ульрих Д.В., Кривошин М.В. Регулирование подвижности хлормagneзиальных ком-

позиций // Инженерный вестник Дона. 2021. № 12 (84). С. 409–419. EDN AGLGYU.

20. Ибрагимов Р.А., Королев Е.В., Деберде-ев Т.Р., Лексин В.В. Прочность тяжелого бетона на портландцементе, обработанном в аппарате вихревого слоя // Строительные материалы. 2017. № 10. С. 28–31. EDN ZRPHGT.

21. Bikaeva Y., Ibragimov R., Korolev E., Kiyamov I., Kiyamova L. Low-temperature calcination composite binder from dolomite and its application to facing board materials // Case Studies in Construction Materials. 2023. Vol. 19. P. e02338. DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e02338

22. Макридин Н.И., Королев Е.В., Максимова И.Н. Структурообразование и конструкционная прочность цементных композитов : монография. М. : МГСУ, 2013. 152 с. EDN ROKBII.

23. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М., 2007. 672 с. EDN MUYCUL.

24. Зимич В.В., Крамар Л.Я., Черных Т.Н., Пудовиков В.Н., Перминов А.В. Особенности влияния добавки золя гидроксида железа на структуру и свой-

ства магнезиального камня // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2011. № 35 (252). С. 25–32. EDN OJNPPD.

25. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюпина Е.А. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. №. 4. С. 450–457. DOI: 10.1134/S0044461819040042. EDN ZAQDRB.

26. Строкова В.В., Айзеништадт А.М., Сивальнева М.Н., Кобзев В.А., Нелюбова В.В. Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 3–9. EDN TJDRAB.

27. Ибрагимов Р.А., Королев Е.В., Бикаева Ю.В., Ларионов И.С. Краевые углы смачивания порошков кварца и каустического доломита после механомагнитной обработки // Строительные материалы. 2024. № 3. С. 64–70. DOI: 10.31659/0585-430X2024-822-3-64-70. EDN CUIUFP.

Поступила в редакцию 29 мая 2024 г.

Принята в доработанном виде 16 сентября 2024 г.

Одобрена для публикации 16 сентября 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: **Юлия Вячеславовна Бикаева** — аспирант, ассистент кафедры технологии строительного производства; **Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КГАСУ)**; 420043, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1; РИНЦ ID: 1045930, Scopus: 57213838597, ORCID: 0000-0003-2382-1023; info@kgasu.ru, uliyaevstigneeva@mail.ru;

Руслан Абдирашитович Ирагимов — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии строительного производства; **Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КГАСУ)**; 420043, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1; РИНЦ ID: 619018, Scopus: 56504969400, ResearcherID: O-5968-2017, ORCID: 0000-0001-8879-1190; info@kgasu.ru, rusmag007@yandex.com;

Илья Дмитриевич Твердов — аналитик; **Университет Иннополис**; 420500, г. Иннополис, ул. Университетская, д. 1; ORCID: 0000-0002-7524-3088; university@innopolis.ru, idtverdov@gmail.com.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Rakhimov R.Z. Fuel and energy complex, ecology and mineral binders. *News of the Kazan State University of Architecture and Engineering*. 2022; 3(61):67-74. DOI: 10.52409/20731523_2022_3_67. EDN HOAOTX. (rus.).

2. Khozin V.G. Prospects for the development of the building materials industry in the light of the use of secondary resources. *Polymers in Construction: Scientific Online Journal*. 2023; 1(11):22-29. EDN NEVNVS. (rus.).

3. Ermilova E.Yu., Kamalova Z.A. Blended Portland cements with complex mineral additives as a solution of the problem man-made industrial waste utilization. *Construction, Buildings and Structures*. 2023; 2(3):4-10. EDN KANWFM. (rus.).

4. Zyryanova V.N., Berdov G.I. Magnesium binders from high-magnesium waste. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2005; 10(562):46-53. EDN PFAKQX. (rus.).

5. Tretyakov Yu. *Solid-phase reactions*. Moscow, Khimiya, 1978; 359. (rus.).

6. Voskresenskaya L.E. Some Aspects of Making Next-Generation Magnesium Binders. *Education. Science. Culture : materials of the international scientific forum*. 2016; 857-862. EDN ZNZXHB. (rus.).

7. Marchik E.V. Hardening of magnesium cement based on caustic dolomite. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2010; 3:10-14. EDN GBOZIK. (rus.).

8. Ibragimov R.A., Korolev E.V. Strength of composites on Portland cement modified with carbon nano-tubes and processed in a vortex layer apparatus. *Industrial and Civil Engineering*. 2021; 1:35-41. DOI: 10.33622/0869-7019.2021.01.35-41. EDN UZUOSG. (rus.).
9. Malkin A.I. Regularities and mechanisms of the rehbinder's effect. *Colloid Journal*. 2012; 74(2):239. EDN OWEPSL. (rus.).
10. Golik V.I., Titova A.V. Combined activation technologies mineral raw materials. *Mining Industry*. 2021; 5:100-105. DOI: 10.30686/1609-9192-2021-5-100-105. EDN NNYLBN. (rus.).
11. Ibragimov R.A., Potapova L.I., Korolev E.V. Investigation of structure formation of activated nanomodified cement stone by IR spectroscopy. *News of the Kazan State University of Architecture and Engineering*. 2021; 3(57):41-49. DOI: 10.52409/20731523_2021_3_41. EDN XHUPYY. (rus.).
12. Kosareva A.V., Savitskaya Yu.A., Kharlamova K.I. Evaluation of the effectiveness of fractionation methods of dispersed microparticles. *Polymers in Construction: Scientific Online Journal*. 2024; 1(12):100-103. EDN AENNLJ. (rus.).
13. Vdovin E.A., Bulanov P.E., Stroganov V.F. Improving the characteristics of road soil-cement with organosilicon compounds. *News of the Kazan State University of Architecture and Engineering*. 2023; 4(66):301-309. DOI: 10.52409/20731523_2023_4_301. EDN JZUJND. (rus.).
14. Makó É. The effect of quartz content on the mechanical activation of dolomite. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007; 27(2-3):535-540. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.170
15. Tole I., Habermehl-Cwirzen K., Rajczakowska M., Cwirzen A. Activation of a raw clay by Mechanochemical process — effects of various parameters on the process efficiency and cementitious properties. *Materials*. 2018; 11(10):1860. DOI: 10.3390/ma11101860
16. Khodakov G.S. *Grinding physics*. Moscow, Nauka, 1972; 307. (rus.).
17. Gadzhiev A.M., Kurbanov R.M., Khadzhishalapov Kh.N., Hejev T.A. The influence of the filler grain composition on the properties of the heat-resistant basaltic concrete. *Herald of Dagestan State Technical University. Technical Sciences*. 2017; 44(3):146-155. DOI: 10.21822/2073-6185-2017-44-3-146-155. EDN ZWDGFD. (rus.).
18. Vol'f A.V., Manokha A.M., Aladikova O.E. Effect of modifying additives on the properties of magnesium binders. *Polzunovsky Almanac*. 2019; 2-1:49-52. EDN WDSMQR. (rus.).
19. Chernykh T.N., Ulrikh D.V., Kriushin M.V. Plasticization of mixtures based on oxychloride cement using additives. *Engineering journal of Don*. 2021; 12(84):409-419. EDN AGLGYY. (rus.).
20. Ibragimov R.A., Korolev E.V., Deberdeev T.R., Leksin V.V. Durability of heavy-weight concrete with Portland cement treated in apparatus of vortex layer. *Construction Materials*. 2017; 10:28-31. EDN ZRPHGT. (rus.).
21. Bikaeva Y., Ibragimov R., Korolev E., Kiyamov I., Kiyamova L. Low-temperature calcination composite binder from dolomite and its application to facing board materials. *Case Studies in Construction Materials*. 2023; 19:e02338. DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e02338
22. Makridin N.I., Korolev E.V., Maksimova I.N. *Structure formation and structural strength of cement composites*. Moscow, MGSU, 2013; 152. EDN ROKBIJ. (rus.).
23. Fetisov G.V. Synchrotron radiation. *Methods of studying the structure of substances*. Moscow, 2007; 672. EDN MUYCUL. (rus.).
24. Zimich V.V., Kramar L.Ya., Chernich T.N., Pudovikov V.N., Perminov A.V. Peculiar features of influence of admixture of iron hydroxide sol on the structure and properties of magnesia stone. *Bulletin of SUSU. Series "Construction Engineering and Architecture"*. 2011; 35(252):25-32. EDN OJNPPD. (rus.).
25. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Tyupina E.A. Effect of characteristics of magnesium oxide powder on composition and strength of magnesium potassium phosphate compound for solidifying radioactive waste. *Journal of Applied Chemistry*. 2019; 92(4):450-457. DOI: 10.1134/S0044461819040042. EDN ZAQDRB. (rus.).
26. Strokova V.V., Aizenshtadt A.M., Sival'neva M.N., Kobzev V.A., Nelubova V.V. Activity evaluation of nano-structured binders with using thermodynamic method. *Construction Materials*. 2015; 2:3-9. EDN TJDRAB. (rus.).
27. Ibragimov R.A., Korolev E.V., Bikaeva Yu.V., Larionov I.S. The contact angles of quartz and caustic dolomite powders after mechano-magnetic treatment. *Construction Materials*. 2024; 3:64-70. DOI: 10.31659/0585-430X-2024-822-3-64-70. EDN CUIUFP. (rus.).

Received May 29, 2024.

Adopted in revised form on September 16, 2024.

Approved for publication on September 16, 2024.

B I O N O T E S: Yuliya V. Bikaeva — postgraduate student, assistant of the Department of Construction Production Technology; Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE); 1 Zelenaya st., Kazan, 420043,

Russian Federation; ID RSCI: 1045930, Scopus: 57213838597, ORCID: 0000-0003-2382-1023; info@kgasu.ru, uliyaevstigneeva@mail.ru;

Ruslan A. Ibragimov — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Construction Production Technology; **Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)**; 1 Zelenaya st., Kazan, 420043, Russian Federation; ID RSCI: 619018, Scopus: 56504969400, ResearcherID: O-5968-2017, ORCID: 0000-0001-8879-1190; info@kgasu.ru, uliyaevstigneeva@mail.ru;

Iliya D. Tverdov — analyst; **Innopolis University**; 1 Universitetskaya st., Innopolis, 420500, Russian Federation; university@innopolis.ru, idtverdov@gmail.com.

Contribution of the authors: all authors made equivalent contributions to the preparation of the publication.

The authors have no conflict of interest.