

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ НАЗНАЧЕНИЯ СОСТАВОВ ХЛОРМАГНЕЗИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, А.А. Орлов*

Статья содержит результаты трехфакторного эксперимента, показывающего зависимость между составом хлормagneзиальных композиций, их прочностью при сжатии и гигроскопичностью (сорбционной влажностью). В качестве факторов вместо плотности затворителя и его количества использовали отношения между основными компонентами хлормagneзиальных композиций: оксидом магния, хлоридом магния и водой. Значения откликов получены эмпирическим путем. Статистическая обработка фактических данных позволила получить математические модели свойств. Проверка адекватности математических моделей показала, что фактические значения прочности и гигроскопичности хорошо коррелируют с расчетными значениями. Это позволяет назначать составы хлормagneзиальных композиций из различных видов магнезиальных вяжущих с заданными конечными характеристиками и избежать высолообразования и растрескивания магнезиальных материалов. При этом исходными данными будут являться содержание оксида магния в имеющемся вяжущем, требуемая прочность и гигроскопичность.

*Ключевые слова:* математическая модель свойств; магнезиальное вяжущее; бишофит; прочность; гигроскопичность.

**Введение.** Классическим подходом к получению хлормagneзиальных композиций является следующий: любые магнезиальные вяжущие затворяются водным раствором хлорида магния определенной плотности (обычно  $1,16 - 1,26 \text{ г/см}^3$ ) до требуемой подвижности [1–3]. Методик прогнозирования свойств хлормagneзиальных композиций на настоящий момент нет, поэтому в каждом случае состав подбирается индивидуально. При этом в производстве магнезиальных материалов соотношение между затворителем и вяжущим может меняться в очень широких пределах. Этому способствует повышение или снижение потребности вяжущего в жидкости затворения, связанное с изменением тонкости помола вяжущего, условий обжига сырья, его качества и другими факторами. Чаще всего магнезиальные вяжущие из различного сырья затворяются одинаково [4–7], что может приводить к изменению прочности, повышению гигроскопичности, высолообразованию, иногда к растрескиванию, особенно это касается вяжущих с малым содержанием оксида магния, таких как доломитовое. Таким образом, целью работы являлось получение математической модели, связывающей свойства хлормagneзиальных композиций и соотношения компонентов в них.

**1. Материалы и методы.** Свойства хлормagneзиальных композиций оценивали по ТУ 7266-001-4728-2014 за исключением того, что композиции имели различную подвижность в зависимости от содержания жидкой фазы.

В работе использовали бишофит производства ООО «Волгоградский магниевый завод» по ТУ 2152-008-46014250-2011 с содержанием шестиводного хлорида магния 97 %. Магнезиальные вяжущие получали обжигом пород при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч совместно с добавкой ШКХ в количестве 2 % в соответствии с разработанной авторами энергоэффективной технологией [8, 9].

По данным табл. 1 видно, что все полученные вяжущие соответствуют требованиям технических условий при затворении раствором бишофита плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ ,

Таблица 1

## Основные свойства используемых вяжущих

Показатель	Норма по ТУ 7266-001-4728- 2014	Используемое магнезиальное вяжущее		
		Доломит	Доломитизи- рованный магнезит	Магнезит
Остаток на сите № 008, %	не более 15	4	5	5,5
Нормальная густота, %	–	52	55	54
Сроки схватывания				
Начало, мин	не ранее 40	80 – 90	75 – 90	75–90
Конец, ч	не позднее 6	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Равномерность изменения объема	трещины отсутствуют	трещины отсутствуют	трещины отсутствуют	трещины отсутствуют
Предел прочности при сжатии при затворении раствором бишофита 1,2 г/см <sup>3</sup>				
Через 1 сутки твердения, МПа	не менее 10	46	43	44
Через 28 суток твердения, МПа	не менее 40	58	62	67
Высолообразование при твердении на воздухе	–	белый налет по всей поверхности	белый налет по всей поверхности	нет высолов

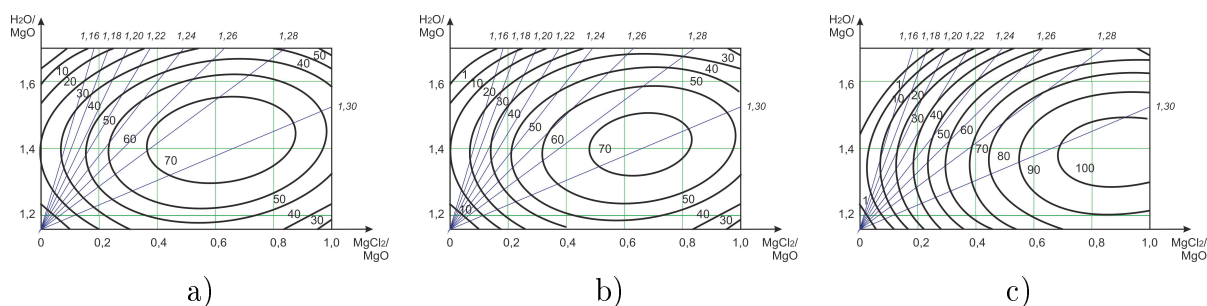
однако при этом у вяжущих из доломита и доломитизированного магнезита на поверхности образцов появляется значительное количество высолов, что связано с избытком вводимой соли.

**2. Результаты.** Для получения математической модели прогнозирования свойств хлормagneзиальных композиций в зависимости от соотношения компонентов спланировали и реализовали трехфакторный эксперимент. Основными значимыми параметрами выбрали: отношения  $MgCl_2/MgO$  и  $H_2O/MgO$ , эксперимент проводили на магнезиальных вяжущих, полученных из пород линейки «магнезит-доломитизированный магнезит-доломит», т.е. с различным количеством активного оксида магния. Первый фактор (отношение хлорида магния к оксиду магния  $MgCl_2/MgO$  (x)) варьировался на четырех уровнях: 0 (соответствует вяжущему, затворенному водой), 0,15; 0,47 и

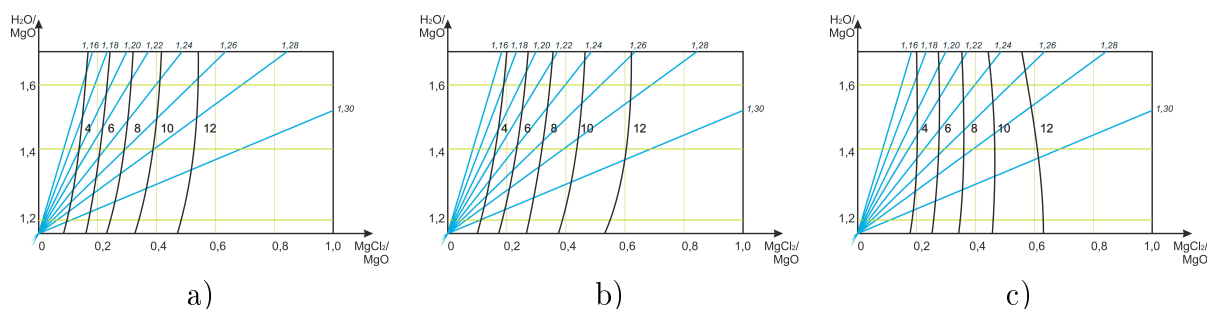
0,79. Вторым фактор (отношение воды к оксиду магния  $H_2O/MgO(y)$ ) изменяли на трех уровнях 1,16; 1,64 и 1,70. Последним варьируемым фактором являлось содержание оксида магния в вяжущем  $MgO$  ( $z$ ), уровни его варьирования были следующими: 0,24 (вяжущее из доломита Саткинского месторождения с содержанием оксида магния 24 %); 0,29 (вяжущее из доломитизированного магнезита Саткинского месторождения с содержанием оксида магния 29 %) и 0,63 (вяжущее из магнезита Саткинского месторождения с содержанием оксида магния 63 %). Необходимо уточнить, что уровни варьирования факторов для эксперимента выбирали согласно стехиометрическим уравнениям в соответствии с химическими реакциями, протекающими при твердении магнезиального вяжущего, для формирования тригидрооксихлорида магния ( $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ ), пентагидрооксихлорида магния ( $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ ) или гидроксида магния ( $Mg(OH)_2$ ) [10].

Результаты эксперимента представлены в табл. 2. Обработку результатов эксперимента проводили в соответствии с [11–13]. Рассчитанные коэффициенты регрессий представлены в табл. 3. Полученные регрессии являются адекватными, критерий Фишера не превышает табличного значения [12].

Графический вид полученных математических моделей приведен на рис. 1 и 2. На графиках нанесены линии равной плотности затворителя от 1,16 до 1,30 г/см<sup>3</sup>.



**Рис. 1.** Предел прочности при сжатии в 28 сутки твердения, МПа: а)  $z=0,24$  (вяжущее из доломита); б)  $z=0,29$  (вяжущее из доломитизированного магнезита); в)  $z=0,63$  (вяжущее из магнезита)



**Рис. 2.** Гигроскопичность в 28 сутки твердения, %: а)  $z=0,24$  (вяжущее из доломита); б)  $z=0,29$  (вяжущее из доломитизированного магнезита); в)  $z=0,63$  (вяжущее из магнезита)

Таблица 2

Результаты определения физико-механических характеристик хлормagneзиальных композиций

Номер состава	Фактор $x$	Фактор $y$	Фактор $z$	Предел прочности при сжатии* в 28 суток, МПа		Равномерность изменения объема	Гигроскопичность в 28 суток, %
	$MgCl_2 / MgO$	$H_2O / MgO$	$MgO$	$R_{28сут}$	$R_{28сут}$		
1	0,00	1,16	0,24	17,3		образцы в воде размягчились до полной потери прочности	2,0
2	0,15	1,70	0,24	4,7		сплошная сеть трещин	2,2
3	0,47	1,16	0,24	60,5		трещин нет	9,8
4	0,47	1,70	0,24	46,3		трещин нет	11,0
5	0,79	1,16	0,24	15,9		трещин нет	12,8
6	0,79	1,70	0,24	68,0		трещин нет	13,0
7	0,15	1,70	0,29	7,8		сплошная сеть трещин	2,4
8	0,47	1,70	0,29	30,9		трещин нет	11,2
9	0,79	1,16	0,29	66,2		трещин нет	14,3
10	0,79	1,64	0,29	63,1		трещин нет	13,4
11	0,15	1,16	0,63	14,8		сплошная сеть трещин	2,1
12	0,15	1,64	0,63	6,8		сплошная сеть трещин	2,3
13	0,47	1,16	0,63	31,1		трещин нет	10,9
14	0,47	1,70	0,63	42,6		трещин нет	11,0
15	0,79	1,70	0,63	59,3		трещин нет	13,5

\*Коэффициент вариации находится в диапазоне 1,19...5,7%.



Коэффициенты регрессии в уравнениях зависимостей физико-механических характеристик хлормagneзиальных композиций

Коэффициент регрессии	$R_{28\text{сут}}$	$\Gamma$
$b_0$	-169,8	11,5
$b_1$	-58,8	21,3
$b_2$	308,2	-16,7
$b_3$	89,6	21,0
$b_{11}$	-123,2	-22,2
$b_{22}$	-146,8	3,0
$b_{33}$	-276,4	-42,8
$b_{12}$	156,5	8,1
$b_{13}$	10,5	8,1
$b_{23}$	85,4	7,8
Критерий Кохрена, G	0,05	0,27
Критерий Фишера, F	1,7	0,3

В возрасте 28 суток наблюдается близкая к прямопропорциональной зависимость прочности хлормagneзиальной композиции от плотности затворителя, описанная в большинстве источников. Однако это справедливо только для диапазона плотностей 1,18–1,24 г/см<sup>3</sup> и достаточно высокого количества жидкости затворения. Отклонения от зависимости в других областях графиков вызваны тем, что при одновременном увеличении количества воды и хлорида магния (затворителя одной плотности) в области малоподвижных смесей прочность значительно увеличивается благодаря полному протеканию химических процессов твердения вяжущего и малой пористости. А при высоких соотношениях затворитель / вяжущее формируется мagneзиальный камень повышенной пористости, что механически понижает прочностные характеристики. Необходимо также отметить значительное высолообразование на образцах при отношении хлорид магния / оксид магния более 0,9, а при значении менее 0,2 расстрескивание по типу «недожога». Таким образом, важным следствием проведенного эксперимента является то, что прочностные характеристики зависят от соотношения всех компонентов в смеси, а не просто от плотности затворителя. А во-вторых, для вяжущих из линейки пород «доломит-доломитизированный мagneзит-мagneзит» эти зависимости похожи, т.е. количество затворителя нужно назначать в зависимости от содержания активного оксида магния в вяжущем. Из этого следует, что для вяжущего из доломита затворителя потребуется в несколько раз меньше, чем для вяжущего из мagneзита. При игнорировании этого факта может происходить значительное высолообразование, повышение гигроскопичности (см. рис. 2), а также снижение прочности и водостойкости за счет накопления в образце непрореагировавшего бишофита.

Проверку математической модели проводили на 6 составах хлормagneзиальных композиций, выбранных произвольным образом, составы и результаты приведены в табл. 4.

**Выводы.** Приведенные данные свидетельствуют, что фактические значения прочности и гигроскопичности хорошо коррелируют с расчетными значениями, полученными при использовании математической модели. Таким образом, представленную мо-

дель можно использовать при назначении составов хлормagneзиальных композиций, при этом исходными данными будут являться содержание оксида магния в имеющемся вяжущем, требуемая прочность и гигроскопичность. Использование предлагаемой модели позволяет получать удобообрабатываемые композиции с требуемой прочностью без повышенной гигроскопичности.

## Литература

1. Magnesium Caustic Dolomite Concrete. *Industrieboden* / W.R. Falikman, Ju.W. Sorokin, A.Ja. Weiner, N.F. Baschlykow, L.G. Bernstein, W.A. Smirnow // 5 Internationales Kolloquium. – Ostfildern/Stuttgart. S.s., 21–23 Januar, 2003.
2. Karimi, Y. Effect of Magnesium Chloride Concentrations on the Properties of Magnesium Oxychloride Cement for Nano SiC Composite Purposes / Y. Karimi, A. Monshi // *Ceramics International*. – 2011. – № 37. – P. 2405–2410.
3. Misra, A.K. Magnesium Oxychloride Cement Concrete / A.K. Misra, R. Mathur // *Bulletin of Materials Science Indian Academy of Sciences*. – 2007. – V. 30, № 3. – P. 239–246.
4. Рамачандран, В.С. Хлормagneзиальный цемент, полученный из обожженного доломита / В.С. Рамачандран, К.П. Кейкер, Моеан Раи // *Журнал прикладной химии*. – 1967. – Т. 40, № 8. – С. 1687–1695.
5. Федоров, Н.Ф. Обжиговый магнезиальнохлоридный цемент / Н.Ф. Федоров, М.А. Андреев // *Цемент и его применение*. – 2006. – № 5. – С. 76–78.
6. Шелихов, Н.С. Комплексное использование карбонатного сырья для производства строительных материалов / Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов // *Строительные материалы*. – 2006. – № 9. – С. 42–44.
7. ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия». – Введение 01.07.1988. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1995.
8. Черных, Т.Н. Энергосбережение при получении магнезиального вяжущего строительного назначения / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар и др. // *Строительные материалы*. – 2011. – № 8 (680). – С. 58–61.
9. Носов, А.В. Эффективность различных добавок-интенсификаторов при обжиге доломитов / А.В. Носов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // *Строительные материалы*. – 2014. – № 6. – С. 71–76.
10. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981.
11. Адлер, Ю.П. Введение в планирование эксперимента / Ю.П. Адлер. – М.: Металлургия, 1968.
12. Винарский, М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М.С. Винарский, М.В. Лурье. – Киев: Техника, 1975.
13. Shestakov, A.L. The Mathematical Modelling of the Production of Construction Mixtures with Prescribed Properties / A.L. Shestakov, G.A. Sviridyuk, M.D. Butakova // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Математическое моделирование и программирование*. – 2015. – Т. 8, № 1. – С. 100–110.

Тамара Николаевна Черных, кандидат технических наук, доцент, кафедра «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), chernyh\_tn@mail.ru.

Таблица 4

Проверка математической модели

MgCl <sub>2</sub> / MgO	H <sub>2</sub> O/ MgO	MgO	Вид вяжущего	Процент воды от массы вяжущего	Процент шести- водного бишофита от массы вяжущего	Предел прочности при сжатии* в 28 суток, МПа		Гигроскопичность в 28 суток, %		
						Расчет- ное	Фактиче- ское	Отклоне- ние, %	Расчет- ное	Факти- ческое
0,2	1,4	0,24	Доломитовое*	33,5	11	35,8	37,3	-4,2	5,2	6,0
0,6	1,5	0,24		36,0	32	61,2	60,5	1,1	11,8	11,5
0,3	1,6	0,35	Из Доломитизиро- ванного магнезита*	56,0	23	40,3	42,2	-4,7	8,0	8,5
0,4	1,5	0,35		52,5	31	56,7	56,0	1,2	10,4	10,5
0,2	1,3	0,55		71,5	24	34,6	35,9	-3,8	5,4	6,2
0,5	1,5	0,55		82,5	61	58,4	58,0	0,7	11,6	12,1

\*Из пород Салгинского месторождения, получены по технологии обжига с интенсификатором.

Людмила Яковлевна Крамар, доктор технических наук, профессор, кафедра «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), kramar-l@mail.ru.

Борис Яковлевич Трофимов, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), tbya@mail.ru.

Александр Анатольевич Орлов, кандидат технических наук, доцент, кафедра «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), kosheen\_s@mail.ru.

*Поступила в редакцию 13 октября 2015 г.*

---

MSC 62-07

DOI: 10.14529/mmp160112

## MATHEMATICAL MODELS FOR THE APPOINTMENT OF THE CHLORINE MAGNESIA COMPOSITION

**T.N. Chernyh**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, chernyh\_tn@mail.ru,

**L.Y. Kramar**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kramar-l@mail.ru,

**B.Y. Trofimov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, tbya@mail.ru,

**A.A. Orlov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kosheen\_s@mail.ru

The article contains the results of a three-factor experiment. The dependence between the compressive strength, hygroscopic, and the composition ratio of magnesium oxychloride cement was obtained. The ratio between the main components of magnesium oxychloride: magnesium oxide, magnesium chloride and water were used as factors instead of the density of the sealer and its quantity. The values of the responses were received empirically. Statistical analysis of actual data allowed to obtain the mathematical model of properties. Check of adequacy of mathematical models showed that the actual values of strength and water absorption correlate well with the calculated values. This allows assigning compositions of magnesium oxychloride cement of various kinds of magnesia with desired properties and avoiding the formation of efflorescence and cracking of magnesia materials. The content of magnesium oxide in magnesia, required strength and hygroscopic must be the initial data.

*Keywords: magnesia astringent; bischofite; strength; hygroscopic.*

## References

1. Falikman W.R., Sorokin Ju.W., Weiner A.Ja., Baschlykow N.F., Bernstein L.G., Smirnow W.A. Magnesium Caustic Dolomite Concrete. *Industrieboden. 5 Internationales Kolloquium*, Ostfildern/Stuttgart. S.s., 21–23 Januar, 2003.
2. Karimi Y., Monshi A. Effect of Magnesium Chloride Concentrations on the Properties of Magnesium Oxychloride Cement for Nano SiC Composite Purposes. *Ceramics International*, 2011, no. 37, pp. 2405–2410. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.05.082

3. Misra A.K., Mathur R. Magnesium Oxychloride Cement Concrete. *Bulletin of Materials Science Indian Academy of Sciences*, vol. 30, no. 3, 2007, pp. 239–246. DOI: 10.1007/s12034-007-0043-4
4. Ramachandran V.S., Keyker K.P., Moean Rai [The Chlorine Magnesia Cement Produced from Calcined Dolomite]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1967, vol. 40, no. 8, pp. 1687–1695. (in Russian)
5. Fedorov N.F., Andreev M.A. [Calcined Magnesia Chloride Cement]. *Journal Cement and Its Applications*, 2006, no. 5, pp. 76–78. (in Russian)
6. Shelikhov N.S., Rakhimov R.Z. [Integrated Use of Carbonate Raw Materials for the Production of Building Materials]. *Stroitel'nye Materialy*, 2006, no. 9, pp. 42–44. (in Russian)
7. Chernykh T.N., Orlov A.A., Kramar L.Ya., et al. [Energy Savings in the Preparation of Magnesia Astringent for Building Purpose]. *Stroitel'nye Materialy*, 2011, no. 8 (680), pp. 58–61. (in Russian)
8. Nosov A.V., Chernykh T.N., Kramar L.Ya. [The Effectiveness of Various Additives, Enhancers During Firing Dolomite]. *Stroitel'nye Materialy*, 2014, no. 6, pp. 71–76. (in Russian)
9. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. *Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv* [Methods of Physicochemical Analysis Binders]. Moscow, Nauka, 1981. (in Russian)
10. Adler Yu.P. *Vvedenie v planirovanie eksperimenta* [Introduction to Experimental Design]. Moscow, Metallurgy, 1968. (in Russian)
11. Vinarskiy M.S., Lur'e M.V. *Planirovanie eksperimenta v tekhnologicheskikh issledovaniyakh* [Experimental Design in Technological Research]. Kiev, Equipment, 1975. (in Russian)
12. Shestakov A.L., Sviridyuk G.A., Butakova M.D. The Mathematical Modelling of the Production of Construction Mixtures With Prescribed Properties. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Mathematical Modelling, Programming and Computer Software*, 2015, vol. 8, no. 1, pp. 100–110.

*Received October 13, 2015*