

05.2 05
Ч-40

КОНТРОЛЬНЫЕ
ЭКЗЕМПЛЯРЫ

На правах рукописи

ЖИСС -

Черных Тамара Николаевна

**МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ
ИЗ БРУСИТОВОЙ ПОРОДЫ
КУЛЬДУРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2005

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель — доктор технических наук, профессор
Трофимов Борис Яковлевич.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Капустин Федор Леонидович;
кандидат технических наук
Залдат Генрих Иванович.

Ведущая организация — УралНИИСтром, г. Челябинск.

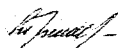
Защита состоится 29 сентября 2005 на заседании диссертационного совета
ДМ 212.298.08 в Южно-Уральском государственном университете по адресу:
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, главный корпус, диссертацион-
ный зал №1, 10 этаж.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского госу-
дарственного университета.

Отзывы на автореферат просим высылать в количестве двух экземпляров,
заверенных печатью по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76,
Южно-уральский государственный университет, ученому секретарю диссертаци-
онного совета ДМ 212.298.08.

Автореферат разослан 29 августа 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



Б.Я. Трофимов.

Актуальность проблемы

В настоящее время для российской промышленности строительных материалов важной задачей является расширение ассортимента специальных материалов, а также повышение конкурентоспособности и качества продукции. Растущая потребность в материалах с высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками, к каковым относятся магнезиальные вяжущие вещества, стала объективной реальностью. В настоящее время на российском рынке магнезиальные вяжущие представлены в основном одним продуктом – порошком магнезитовым каустическим ПМК-75, производящимся на комбинате «Магнезит» г. Сатка, причем это вяжущее не выпускается специально и, по сути, является отходом огнеупорного производства, поэтому свойства его не отличаются высокой стабильностью и качеством. Магнезиальные вяжущие, производящиеся в настоящее время за рубежом – в Греции, Китае и других странах, помимо высокой цены, также имеют некоторые недостатки, в частности, довольно высокую склонность к трещинообразованию. Поэтому стремление российских производителей выпускать качественную и доступную по цене продукцию диктует необходимость создания альтернативных специальных строительных магнезиальных вяжущих веществ на основе отечественного сырья.

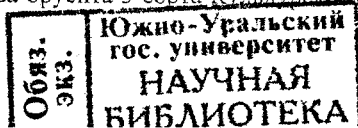
Магнезиальное вяжущее можно получать из высокомагнезиальных горных пород, таких как магнезит, доломит, серпентины, дунит, брусит. При этом, несмотря на разнообразие природных ресурсов России и большие запасы указанных горных пород, в нашей стране каустический магнезит производится только на основе кристаллических магнезитов Саткинских месторождений. Из высокомагнезиальных пород наиболее перспективным сырьем для производства магнезиальных вяжущих является брусит. Порода содержит наибольшее количество оксида магния, является наиболее экологически чистым сырьем, так как при ее разложении выделяется вода, в отличие от углекислого газа при разложении магнезита и доломита. В России брусит добывается только на Кульдурском месторождении и применяется в производстве огнеупоров, для чего на руднике отбираются наиболее чистые породы первого и второго сорта. Третий сорт, составляющий большую часть месторождения, не пригоден для производства огнеупоров и поэтому накапливается в спецотвалах, ухудшая экологию региона и принося убытки предприятию. В связи с чем получение магнезиальных вяжущих из брусита третьего сорта Кульдурского месторождения является актуальной научной и производственной задачей.

Цели и задачи работы

Цель исследования: получение магнезиального вяжущего вещества на основе брусита третьего сорта Кульдурского месторождения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

1. Исследовать состав, структуру и свойства брусита 3 сорта Кульдурского месторождения.



2. Изучить процессы, происходящие в бруситовой породе при обжиге.
3. Изучить влияние температуры и времени обжига на технические свойства получаемого вяжущего.
4. Выявить оптимальные параметры обжига бруситовой породы.
5. Предложить способ интенсификации процесса помола обожженной бруситовой породы.
6. Исследовать свойства полученного магнезиального вяжущего в сравнении со свойствами аналогичных продуктов, имеющихся на рынке.

Научная новизна

- Показано, что высокая степень серпентинизации бруситовой породы оказывает существенное влияние на скорость разложения бруситовой породы при обжиге и рост кристаллов периклаза.
- Выявлена физико-химическая сущность процессов, протекающих в серпентинизированной бруситовой породе при обжиге.
- Раскрыты зависимости влияния степени закристаллизованности периклаза на свойства получаемого магнезиального вяжущего и магнезиального камня на его основе.
- Обоснован и экспериментально подтвержден способ получения магнезиального вяжущего из бруситовой породы третьего сорта Кульдурского месторождения, заключающийся в обжиге при температуре 1100°C в течение 2 часов и последующем помоле материала.
- Обосновано и практически подтверждено положительное влияние на процесс помола обожженной породы и свойства получаемого магнезиального вяжущего добавления при размолу сырого брусита.

Практическое значение работы

- Впервые получены магнезиальные вяжущие из бруситовой породы третьего сорта Кульдурского месторождения строительного назначения и разработан способ их получения, включающий обжиг породы по оптимальному режиму при температуре 1100°C в течение 2 часов, и ее последующий размол без или совместно с необожженной бруситовой породой в соотношении 1:1. Получено положительное решение по заявке на изобретение «Способ получения магнезиального вяжущего» 23.05.2005 г., регистрационный № 2005115605.
- Определена технико-экономическая эффективность производства разработанных магнезиальных вяжущих.

Внедрение результатов

Выпущена экспериментальная партия магнезиального вяжущего из бруситовой породы третьего сорта Кульдурского месторождения в количестве 5 т совместно с фирмой «Уралбоксит» (г. Челябинск).

Апробация работы

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ в 2004, 2005 гг., на третьей международной научно-практической конференции «Бетон и железобетон в третьем тысячелетии», г.Ростов-на-Дону в 2004 г.

Публикации: основное содержание работы опубликовано в 3 работах.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, основных выводов и приложений; содержит 169 страниц машинописного текста, 24 таблицы, 73 рисунка. список использованной литературы из 114 наименований.

Автор защищает

- Особенности влияния температуры и времени обжига бруситовой породы на технологические свойства получаемых магнезиальных вяжущих.
- Положения о процессах, протекающих при обжиге бруситовой породы с высокой степенью серпентинизации.
- Особенности влияния степени закристаллизованности периклаза на свойства получаемого магнезиального вяжущего и магнезиального камня на его основе.
- Способ получения магнезиального вяжущего из бруситовой породы третьего сорта Кульдурского месторождения.
- Вяжущие из бруситовой породы третьего сорта Кульдурского месторождения.

Содержание работы

В первой главе «Состояние вопроса» проведен анализ состояния производства магнезиальных вяжущих, рассмотрено сырье для их получения, особенности технологических приемов производства магнезиальных вяжущих, свойства готовых продуктов, предлагающихся в настоящее время на рынке России, а также нормативные требования, предъявляемые к готовым магнезиальным вяжущим.

Со времени изобретения цемента Сореля в 1867 году получением магнезиальных вяжущих, исследованием их свойств и механизмов гидратации занимались многие советские, российские и зарубежные ученые (А.А. Байков, П.И. Боженков, А.П. Ваганов, А.Я. Вайвад, С.И. Килессо, В.П. Лапшин, В.С. Рамачадран, Ч. Сорель, В.В. Шелягин, А.М. Кузнецов и другие). Поиски новых путей улучшения свойств магнезиального вяжущего ведутся и до сих пор. В настоящее время этот материал, благодаря своим положительным качествам (высокой прочностью, низкой истираемостью и возможности получения на его основе разнообразных декоративных материалов) находит все более широкое применение в строительстве.

Анализ опыта производства и исследований в области магнезиальных вяжущих позволил выявить, что такие вяжущие получают из высокомагнезиальных горных пород: магнезита, доломита, серпентинов, дунита, брусита. В настоящее время в России каустический магнезит производится только на основе кристаллического магнезита Саткинского месторождения.

Из высокомагнезиальных пород наибольшее количество оксида магния (до 69%) содержит брусит. Кроме того, брусит (химическая формула чистого минерала – $Mg(OH)_2$) является наиболее экологически чистым сырьем для получения магнезиального вяжущего, так как при его разложении выделяется вода, в отличие от углекислого газа при разложении магнезита.

Единственное разрабатываемое месторождение брусита в России – Кульдурское. Месторождение было выявлено в 1965 году, в 1970 году начата разработка брусита для металлургической промышленности, в которой используется чистая порода первого и второго сортов с минимальным количеством примесей. К настоящему времени в отвалах этого месторождения накопилось значительное количество брусита третьего сорта, относящегося к отходам. Ежегодный прирост бруситовой породы третьего сорта в отвалах составляет до 500 тыс. т. По данным геологической разведки и ранее проведенным исследованиям известно, что брусит Кульдурского месторождения состоит из собственно минерала брусита и в качестве основных примесей содержит доломит, кальцит и серпентины.

Анализ литературы показал, что ранее магнезиальное вяжущее из бруситовой породы не производилось, в связи с чем сведения о процессах, происходящих при обжиге брусита с указанными примесями, практически отсутствуют. Нет данных и о том, как примесные минералы могут повлиять на параметры обжига бруситовой породы.

При получении каустического магнезита из магнезитов Саткинских месторождений Белянкиным С.Д. было показано, что в результате нагревания происходит процесс разложения исходной породы с образованием магнезии (MgO), которая находится первоначально в высокоактивном состоянии, близком к аморфному (форма α - MgO). При дальнейшем повышении температуры обжига или времени выдержки в комплексе молекул MgO происходит преобразование, и магнезия кристаллизуется в виде β - MgO – состоянии, которое в итоге формирует низкоактивный периклаз, и его наличие в каустическом магнезите нежелательно. А для получения качественного вяжущего важно подобрать режим обжига, при котором магнезия будет находиться в форме средней активности, при которой вяжущее при твердении формирует устойчивую и несклонную к трещинообразованию структуру.

Рассмотрение особенностей технологического производства магнезиальных вяжущих позволило выявить, что обжиг высокомагнезиального сырья на каустик производится в основном в шахтных или вращающихся печах. При этом предпочтение отдают вращающимся печам из-за их высокой производительности и возможности использования сырья с размером зерен менее 40 мм.

Полученный материал должен обладать комплексом свойств, которые бы гарантировали его качество и надежность при использовании в строительных работах. Анализ нормативных требований, предъявляемых к каустическому магнезиту, показал, что в действующем ГОСТ 1216 – 87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия» недостает требований, определяющих свойства каустического магнезита, как вяжущего вещества строительного назначения: прочности при сжатии и изгибе, водостойкости, склонности к трещинообразованию и других специфических характеристик.

Во второй главе «Методы исследования бруситовой породы, продуктов ее обжига и магнезиальных вяжущих» описаны методы исследования свойств и структуры материалов.

Оценка свойств исходной породы производилась по ГОСТ 8269.0-97, ГОСТ 8269.0-97, ГОСТ 8269.0-97, ГОСТ 8269.0-97. Для исследования минералогического состава исходной бруситовой породы применяли методы рентгенофазового и дериватографического анализов и петрографию.

Свойства полученных магнезиальных вяжущих оценивались по ГОСТ 310-76, ГОСТ 5802-86, ГОСТ 10180-90, ГОСТ 275632, ГОСТ 23789-79. Для выявления степени закристаллизованности периклаза проводили определение среднего размера кристаллов минерала с помощью рентгеноструктурного анализа.

Склонность вяжущего к трещинообразованию определяли по аналогии с методом определения неравномерности изменения объема портландцемента по ГОСТ 310-76, исключая кипячение. Различным степеням растрескивания присваивали баллы от 1 до 5.

5 – сплошная сеть трещин и многочисленные отколы;

4 – сплошная сеть трещин без отколов;

3 – более двух отдельных трещин без отколов;

2 – одна-две трещины без отколов;

1 – отсутствие трещин и отколов.

Кроме того, оценивали активность вяжущего по лимонному числу (активность оксида магния по времени реакции нейтрализации оксида магния лимонной кислотой). Фазовый состав полученного вяжущего исследовали с применением рентгенофазового и дериватографического методов исследования. Изменения, происходящие при обжиге бруситовой породы, изучали с применением петрографии. Состав и особенности структуры магнезиального камня изучали с помощью электронной растровой микроскопии. В работе с целью создания математических моделей исследуемых процессов и их статистического анализа, использовалось математическое планирование эксперимента.

В третьей главе «Исследование свойств и состава бруситовой породы Кульдурского месторождения» представлены результаты комплексного исследования состава и физико-химических свойств сырья.

Средние пробы бруситовой породы третьего сорта, отобранные из отвалов Кульдурского рудника в соответствии с требованиями стандарта, разделили на

фракции 0 – 5 мм, 5 – 10 мм, 10 – 20 мм и 20 – 40 мм и подвергли комплексному исследованию свойств, химического и минералогического состава. Характеристики минералогического состава проб исходной породы, полученные с помощью рентгенографии, дериватографии и химического анализа помещены в табл. 1.

Таблица 1. – Содержание основных минералов в пробах бруситовой породы

Фракция, мм	Брусит Mg(OH) %, %	Магнезит MgCO ₃ , %	Доломит Ca Mg(CO ₃) ₂ , %	Кальцит CaCO ₃ , %	Серпентин 3MgO·2SiO 2·2H ₂ O, %	Прочие, %
0 – 5	65...68	3...6	4...5	3...5	7...8	11...14
5 – 10	67...69	2...4	следы...6	5...8	5...10	9...14
10 – 20	67...81	следы...7	следы...7	следы...5	4...12	5...14
20 – 40	70...77	следы...2	следы	4...8	3...7	13...14

Из полученных данных видно, что порода в основном состоит из минерала брусита в количестве от 65 до 81%. Остальное в породе составляют примеси: карбонаты кальция и магния – магнезит до 7%, доломит до 7% и кальцит до 8%, а также до 13% серпентина. Некоторая часть минералов бруситовой породы Кульдурского месторождения осталась неопознанной и была отнесена в графу «Прочие» в таблице 1. Для уточнения минерального состава «Прочих» составляющих применяли петрографический анализ, который показал, что часто в шлифах породы, сложенной, казалось бы, из чистого брусита, наблюдается при угасании слабый зеленоватый оттенок в проходящем свете и очень характерная низкодвупреломляющая перистая окраска, свойственная серпентинам. Это свидетельствует о том, что мы зачастую имеем вторично измененные бруситы (кальцефиры), имеющие переходный состав от брусита к серпентинам и в большей или меньшей степени сохраняющие структуру серпентина. Т.е. прочие минералы (5...14%) представлены продуктами серпенинитизации бруситов – кальцефирами.

Таким образом установлена довольно высокая степень серпенинитизации породы – содержание серпентиноподобных минералов серпентина и кальцефиров составляет 9...26%. Учитывая то, что серпентиновые минералы разлагаются при температурах (для серпентинов 700...950°C, для кальцефиров 500...700°C) выше температуры разложения брусита (450°C), значительная степень серпенинитизации может потребовать повышения температуры обжига породы по сравнению с чистым бруситом. А присутствие в породе значительного количества кальцита может привести к образованию в вяжущем пережога и повышению склонности к трещинообразованию магнезиального камня. Все это требует серьезного и основательного подхода к процессу обжига.

В четвертой главе «Исследование влияния температуры и длительности обжига на состав и свойства магнезиального вяжущего» приведены результаты подбора оптимальных параметров обжига для получения магнезиального

вяжущего из бруситовой породы. Описаны процессы, происходящие в породе при обжиге.

Предварительно проведенные опыты по определению нижней границы температуры обжига показали, что при обжиге породы в интервале температур 450...800°C (время обжига до 2 часов) образуются вяжущие вещества высокой активности, но при этом отличающиеся высокой склонностью к трещинообразованию, что делает их непригодным для применения в строительных целях. Для выявления более полной картины процессов, происходящих при обжиге было решено расширить интервал исследуемых температур до 1100°C. Выбор этого значения обусловлен промышленным опытом производства вяжущих материалов во вращающихся печах.

Для выбора оптимального режима обжига бруситовой породы был спланирован и реализован трехфакторный эксперимент, где в качестве факторов были приняты:

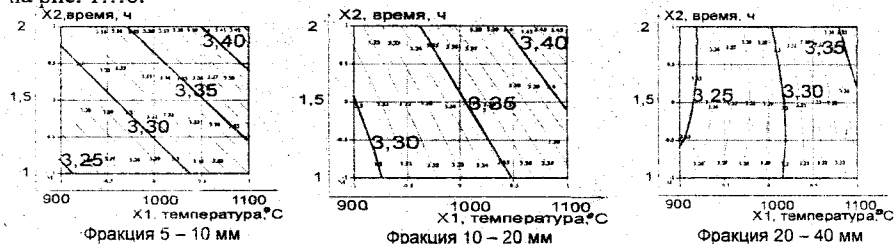
X_1 – температура обжига t , °C, изменяющаяся от 900 до 1100 °C;

X_2 – время обжига τ , час: от 1 до 2 часов;

X_3 – размер фракции исходного материала: 5 – 10, 10 – 20 и 20 – 40 мм.

Откликами назначили характеристики активности вяжущего: истинную плотность, активность, оцениваемую по лимонному числу, активность магниевого вяжущего по прочности в первые сутки твердения; технологические свойства вяжущего: сроки схватывания, прочности в 3, 7, 28 суток твердения и склонность к трещинообразованию. Количество повторов опыта составляло не менее 3, коэффициент вариации находился в пределах 2,2...5,4. Адекватность полученных математических моделей оценивали с помощью критерия Фишера.

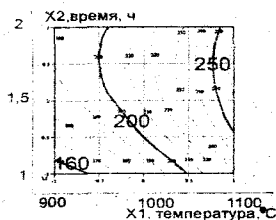
В результате обработки данных эксперимента были получены математические модели, графическое изображение которых в виде изолиний представлено на рис. 1...6.



$$\text{ИПВ} = 3,35 + 0,05 x_1 + 0,02 x_2 - 0,01 x_3 + 0,004 x_1^2 + 0,01 x_1 x_2 + 0,004 x_2^2 - 0,02 x_2 x_3 - 0,04 x_3^2; \quad (1)$$

$$F_{\text{расч}} = 2,1 < F_{\text{табл}} = 8,70.$$

Рис.1 – Изменение истинной плотности вяжущего

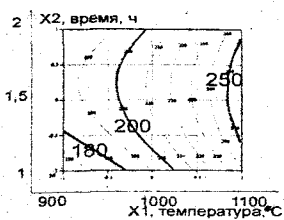


Фракция 5 – 10 мм

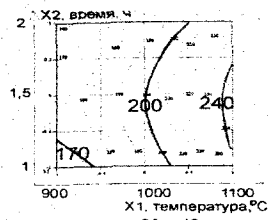
$$LЧ = 212 + 36,2 x_1 + 6 x_2 - 6,2 x_3 + 10,4 x_1^2 - 1,9 x_1 x_2 - 0,9 x_1 x_3 - 15,6 x_2^2 - 10,1 x_2 x_3 - 6,6 x_3^2; \quad (2)$$

$$F_{расч} = 6,7 < F_{табл} = 8,70.$$

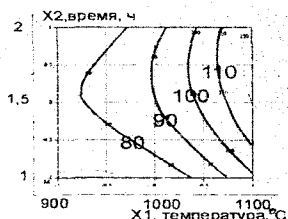
Рис.2 – Изменение активности вяжущего, оцениваемой по лимонному числу



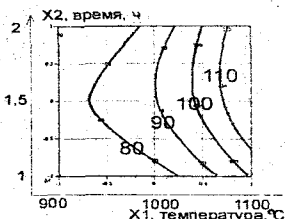
Фракция 10 – 20 мм



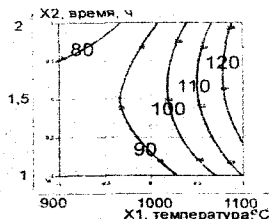
Фракция 20 – 40 мм



Фракция 5 – 10 мм



Фракция 10 – 20 мм

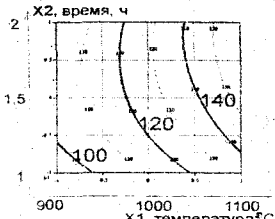


Фракция 20 – 40 мм

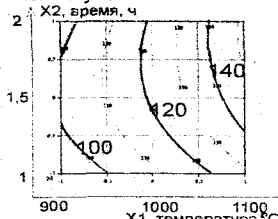
$$НС = 89,3 + 20,8 x_1 + 4 x_2 + 3,2 x_3 + 10,3 x_1^2 - 5,6 x_1 x_2 + 0,4 x_1 x_3 - 9,7 x_2^2 - 2,6 x_2 x_3 + 3,3 x_3^2; \quad (3)$$

$$F_{расч} = 1,85 < F_{табл} = 8,70.$$

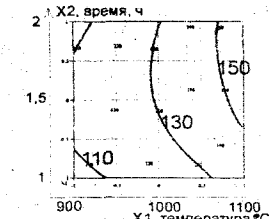
Рис.3 – Изменение начала схватывания вяжущего



Фракция 5 – 10 мм



Фракция 10 – 20 мм

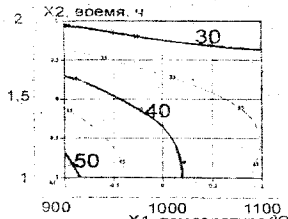


Фракция 20 – 40 мм

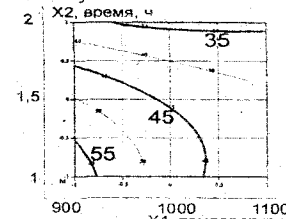
$$КС = 121,3 + 22,8 x_1 + 6,7 x_2 + 2,5 x_3 + 2,7 x_1^2 + 5,4 x_1 x_2 - 1,6 x_1 x_3 - 6,8 x_2^2 - 1,6 x_2 x_3 + 7,2 x_3^2; \quad (4)$$

$$F_{расч} = 1,93 < F_{табл} = 8,70.$$

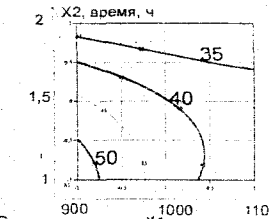
Рис.4 – Изменение конца схватывания вяжущего



Фракция 5 – 10 мм



Фракция 10 – 20 мм

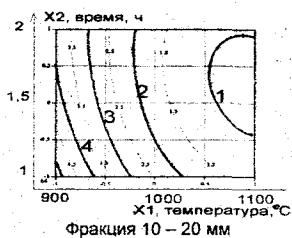
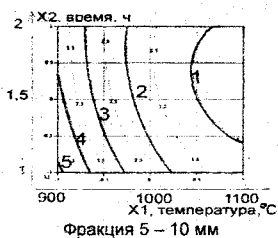


Фракция 20 – 40 мм

$$R_{сж} = 44,3 - 4,8 x_1 - 6,9 x_2 + 1,2 x_3 + 1,2 x_1^2 + 3,7 x_1 x_2 + 0,2 x_1 x_3 - 3,5 x_2^2 + 0,6 x_2 x_3 - 5,4 x_3^2; \quad (5)$$

$$F_{расч} = 3,76 < F_{табл} = 8,70.$$

Рис.5 – Изменение прочности магнезиального камня в первые сутки твердения



$$\text{СКТ} = 2,3 + 0,9 x_1 + 0,1 x_2 - 0,3 x_3 + 0,6 x_1^2 + 0,6 x_2^2 - 0,8 x_2 x_3 - 0,4 x_3^2, (6)$$

$$F_{\text{расч}} = 4,71 < F_{\text{табл}} = 8,70.$$

Рис.6 – Изменение склонности к трещинообразованию

В результате проведенного эксперимента установлено, что при повышении температуры и времени обжига материал имеет тенденцию к снижению активности и стабилизации свойств. По зависимостям (рис. 1...6) четко прослеживается, что активность вяжущего, оцениваемая по лимонному числу (рис.2) снижается (лимонное число повышается со 160 до 250 сек.), активность, оцениваемая по прочности при сжатии в первые сутки твердения (рис.5), также снижается с 50 до 30 МПа, сроки схватывания вяжущего (рис. 3 – 4) удлиняются. Снижение активности получаемого материала с повышением параметров обжига можно объяснить переходом периклаза в более стабильную форму, сопровождающуюся повышением степени закристаллизованности. Это предположение подтверждается повышением истинной плотности материала (рис. 1) с увеличением параметров обжига, что свидетельствует об уплотнении и укрупнении кристаллов образующегося периклаза.

Увеличение размера фракции исходной породы приводит к некоторому повышению активности материала вследствие более медленного протекания процессов разложения породы и кристаллизации оксида магния в крупных кусках. Характеристики активности вяжущего по лимонному числу и истинной плотности вяжущего представляют интерес лишь при внутренней оценке получаемого вяжущего из бруситовой породы, потому как по этим параметрам нельзя сравнивать магнезиальные вяжущие, полученные из разных пород. Сравнительную оценку свойств материалов более целесообразно проводить по склонности к трещинообразованию, а также прочности при сжатии и срокам схватывания, из которых наиболее значимой характеристикой является склонность к трещинообразованию, так как материал, образующий трещины в процессе твердения просто непригоден для применения в строительных целях.

При обжиге в интервале температур 900...1000°C вяжущее отличается повышенной склонностью к трещинообразованию (рис.6), вследствие чего имеет низкую водостойкость и сбросы прочности в процессе твердения. Лишь некоторые образцы магнезиального камня из вяжущего, обожженного при 1000°C, показали отсутствие трещин. Нестабильность материала, получаемого при 1000°C, связана, вероятнее всего, с неоднородностью химического и минералогического состава исходной породы. Только обжиг при температуре 1100°C в течение 1,5...2 часов позволяет получать качественное стабильное вяжущее, при твер-

дении которого в магнезиальном камне не образуются трещины и отсутствуют сбросы прочности.

Таким образом оптимальным режимом обжига бруситовой породы для получения качественного магнезиального вяжущего является температура 1100°C в течение 1,5...2 часов.

Для подтверждения полученных результатов определяли свойства вяжущего, обожженного по оптимальному режиму – температура 1100°C, время обжига 2 часа. Обжигали пробы, отобранные непосредственно из отвалов Кульдурского рудника и имеющие следующий фракционный состав: 0 – 5 мм 22%, 5 – 20 мм 66% и 20 – 40% 12%. После обжига и измельчения полученное вяжущее испытывали на склонность к трещинообразованию и прочность в разные сроки твердения. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2. – Свойства вяжущего при повышении параметров обжига

Температура обжига, °С	Время обжига, ч	Прочность, МПа (количество повторов опыта – 3, коэффициент вариации – 3,2...4,1)						Склонность к трещинообразованию (баллы) (количество повторов опыта – 3)
		Сутки						
		1	3	7	14	28	60	
1100	2	22	51	54	54	54	57	1

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что материал не склонен к трещинообразованию: образцы-лепешки магнезиального камня, изготовленные из вяжущего, полученного при рекомендованном режиме обжига, после выдержки в воде в течение 7 суток не имеют дефектов (трещины, сколы). В процессе твердения материала отсутствуют сбросы прочности, получаемый магнезиальный камень имеет прочность при сжатии не менее 50 МПа.

Для более полного объяснения процессов, протекающих в бруситовой породе при обжиге, проводили комплексное исследование с помощью химического, рентгенографического, дериватографического методов исследования и петрографии. Характерные дериватограммы образцов, обожженных при минимальных (900°C, 1 ч.) и максимальных (1100°C, 2 ч.) параметрах обжига представлены на рис. 7, 8.

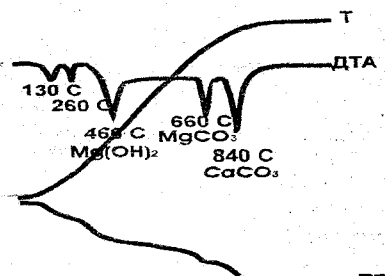


Рисунок 7 – Дериватограмма обожженной бруситовой породы при 900°C в течение 1 часа

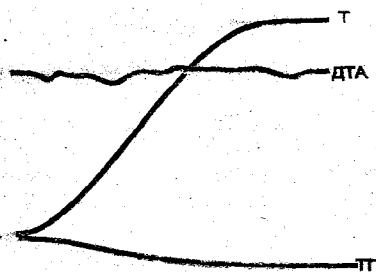


Рисунок 8 – Дериватограмма обожженной бруситовой породы при 1100°C в течение 2 часов

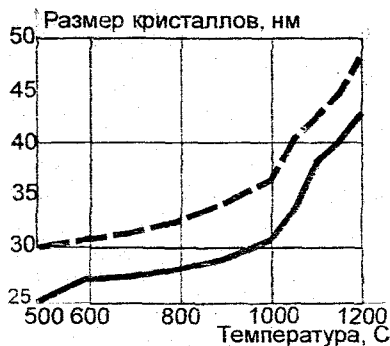
Тот факт, что после обжига при 900°C в течение 1 часа (рис. 7) в материале все еще присутствуют, хотя и в меньшем количестве, все его составляющие, свойственные необожженной бруситовой породе, свидетельствует о незавершенности процесса разложения. На рис. 8 видно, что при 1100°C в течение 2 часов процесс разложения бруситовой породы завершен. Полученное вяжущее состоит из оксидов магния, кальция и продукта разложения серпентинов и кальцефинов – форстерита $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$.

С помощью рентгеноструктурного анализа получена зависимость размеров кристаллов периклаза от параметров обжига, которая позволила полнее описать процессы, происходящие при обжиге бруситовой породы. По результатам исследования можно проследить рост кристаллов периклаза, как с увеличением времени обжига, так и с повышением его температуры. Причем повышение температуры оказывает большее влияние на размер кристаллов, нежели удлинение времени обжига породы.

По полученным данным (табл. 3) построены зависимости, которые представлены на рис. 9 (время обжига было фиксировано и составляло 2 часа).

Таблица 3. – Размеры кристаллов MgO при изменении температуры обжига (количество повторов опыта – 3, коэффициент вариации – 4,2...6,6)

Температура обжига, °C	Средний размер кристаллов по направлению вектора 2-0-0, нм	Средний размер кристаллов по направлению вектора 1-1-1, нм	Склонность к трещинообразованию		
			балл	Внешний вид образцов	Условия хранения
500	25,10	30,14	5	Сплошная сеть трещин	Воздушная среда 1 сутки
600	27,32	31,02	5	Сплошная сеть трещин	Воздушная среда 1 сутки
700	27,51	31,73	5	Сплошная сеть трещин	Воздушная среда 1 сутки
800	28,24	32,81	5	Сплошная сеть трещин	Воздушная среда 3 суток
900	29,09	34,52	5	Сплошная сеть трещин	Воздушная среда 3 суток
1000	31,04	36,78	3	Несколько мелких несквозных трещин	Водная среда 1 сутки
1050	33,71	39,78	2	1-2 мелкие несквозные трещины	Водная среда 7 суток
1100	38,54	42,88	1	Отсутствие трещин	Водная среда 7 суток
1150	40,38	45,20	1	Отсутствие трещин	Водная среда 7 суток
1200	43,20	48,10	2	Отдельные сквозные трещины	Водная среда 7 суток



— Размер кристаллов по направлению вектора 2-0-0
 - - - - - Размер кристаллов по направлению вектора 1-1-1

Рисунок 9 — Изменение размеров кристаллов периклаза в зависимости от температуры (время обжига 2 часа)

Судя по зависимостям (рис. 9), изменение размера кристаллов периклаза происходит неравномерно. Вначале до температуры около 1000°C скорость роста кристаллов невысока и составляет в среднем $0,012...0,013$ нм/град, при дальнейшем повышении температуры начинается активная кристаллизация оксида магния, скорость роста кристаллов повышается в 4–5 раз и составляет $0,056...0,061$ нм/град. Такой характер изменения степени закристаллизованности можно объяснить окончанием процесса разложения исходных минералов породы при температурах свыше 1000°C и созданием благоприятной среды для кристаллизации продуктов разложения.

В литературе имеются сведения, что свойства магнезиального вяжущего, обусловленные его активностью, зависят от степени закристаллизованности оксида магния. Поэтому проводили исследование влияния размера кристаллов MgO , формирующихся при разных режимах обжига, на склонность получаемого вяжущего к трещинообразованию (табл. 3). Отмечено, что вяжущие, несклонные к трещинообразованию, можно получить при температурах близких к 1100°C , то есть при некотором среднем оптимальном значении активности оксида магния в вяжущем и размерах кристаллов $38...45$ нм.

На основании результатов, полученных в ходе комплексного исследования, были описаны процессы, происходящие в бруситовой породе при обжиге. При повышении температуры обжига до 450°C в породе происходит нагрев материала и удаление несвязанной воды. При обжиге породы в интервале температур $450...1000^{\circ}\text{C}$ происходит дегидратация основных исходных минералов в последовательности: брусит (460°C) — кальцефирры ($450...700^{\circ}\text{C}$) — серпентин ($700...950^{\circ}\text{C}$) и образуются продукты их разложения: оксид магния и форстерит. Все эти процессы идут с выделением воды. Здесь же разлагаются карбонаты магния (660°C) и кальция (840°C).

Так как основным процессом, происходящим на указанном интервале температур, является дегидратация, то в результате протекания реакций внутри материала в присутствии водяного пара кристаллизация минералов, образующихся

при разложении бруситовой породы, замедляется, то есть полученные минералы в исследуемом интервале температур 450...1000°C, находятся в активном метастабильном состоянии и способны к обратным реакциям. Этим и объясняется низкая скорость роста кристаллов периклаза в данный период.

Повышение температуры обжига до 1100°C приводит к окончанию процесса дегидратации и удалению паров воды из зоны реакции. Что в свою очередь приводит к повышению скорости кристаллизации оксида магния в 4 – 5 раз и его переходу в умеренноактивную фазу, характеризующуюся средней степенью закристаллизованности. Это способствует снижению активности вяжущего и стабилизации его свойств. При этом оптимальное значение размеров кристаллов периклаза составляет 38...43 нм.

При обжиге породы возможно образование пережога MgO, который может привести к возникновению трещин в магнезиальном камне в поздние сроки твердения. Поэтому проводили определение количества пережога химическим методом по разности общего и активного оксида магния в вяжущих. Результаты данного исследования приведены в табл. 4.

Таблица 4. – Содержание активной части оксида магния в магнезиальных вяжущих (N=10, $V_m=0,4...0,5$)

Вяжущее	Активный MgO, %	Общее содержание MgO, %	Разница, %
Вяжущее из Кульдурского брусита, обожженного при 1100°C 2 часа (средняя проба)	84,6	84,8	0,2
ПМК-75 («Магнезит» г. Сатка)	85,6	87,8	2,2

По данным табл. 4 видно, что если для ПМК-75 разница между общим содержанием MgO и его активной частью составляет 2,2%, то для вяжущего из Кульдурского брусита разница практически отсутствует. Следовательно, полученное вяжущее пережога оксида магния не содержит.

Присутствие пережога CaO, образующегося при разложении доломита и кальцита, в магнезиальном вяжущем также может привести к образованию трещин в сформированном магнезиальном камне. Однако на рентгенограммах вяжущего, полученного при рекомендованных параметрах обжига, присутствуют только отражения гидроксида кальция Ca(OH)₂. Этот факт свидетельствует о том, что оксид кальция находится в активном состоянии и после непродолжительного контакта с влагой воздуха гидратирует до Ca(OH)₂. Т.е. при оптимальных режимах обжига бруситовой породы пережога CaO в вяжущем также не образуется. Высокая активность CaO в вяжущем веществе, полученном обжигом при температуре 1100°C в течение 1,5...2 часов, объясняется особенностями процессов, протекающих при обжиге бруситовой породы, то есть присутствием водяного пара, что замедляет кристаллизацию не только MgO, но и CaO.

Таким образом, магнезиальное вяжущее с низкой склонностью к трещинообразованию и равномерным набором прочности получается только, когда минералы породы в процессе обжига полностью разлагаются, из зоны реакции удаляются пары воды и начинается переход продуктов обжига из слабозакристал-

лизованного метастабильного состояния в среднезакристаллизованное с размером кристаллов периклаза 38...43 нм. Оптимальная температура обжига составляет 1100°C при выдержке 1,5...2 часа.

В пятой главе «Исследование структуры и фазового состава магнезиального камня» приведены результаты исследования фазового состава и структуры магнезиального камня из предлагаемого вяжущего в сравнении с вяжущими полученными при разных температурах обжига и продуктами, имеющимися на рынке.

Исследованиями (гл. 4) показано, что магнезиальное вяжущее с низкой склонностью к трещинообразованию формируется при некотором среднем оптимальном значении активности оксида магния в вяжущем, характеризующимся определенным размером кристаллов периклаза, в то время как при высокой (рис. 10), так и при низкой (рис. 11) активности MgO получаются вяжущие, образующие трещины в процессе твердения.

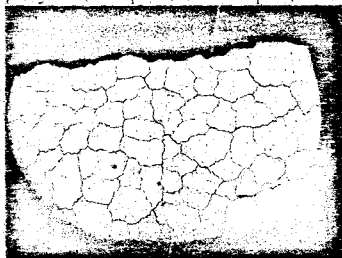


Рисунок 10 – Образец магнезиального камня из высокоактивного вяжущего

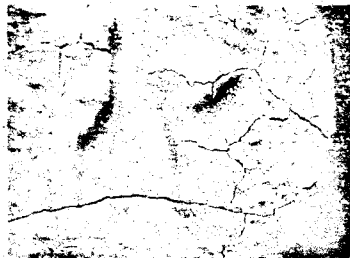


Рисунок 11 – Образец магнезиального камня из низкоактивного вяжущего

В связи с этим проводили исследование состава и структуры магнезиального камня с помощью электронной растровой микроскопии и рентгенофазового анализа. Проведенные исследования позволили выявить существенные различия в структуре магнезиального камня из бруситовых вяжущих, полученных при различных температурах обжига, а также из каустического магнезита ПМК-75 (комбинат «Магнезит», г. Сатка).

При помощи электронной микроскопии установлено, что по поверхности скола магнезиального камня из высокоактивного бруситового вяжущего, полученного при низких температурах обжига около 700°C, повсеместно трещины усадки, а сама поверхность состоит из гидроксида магния. При этом рентгенофазовый анализ показал также наличие в материале гидрооксихлоридов магния.

На основании проведенных исследований предположили, что при твердении высокоактивных вяжущих, получаемых при низких температурах обжига происходят следующие процессы. В начале твердения идет интенсивная гидратация чрезвычайно активного оксида магния с образованием гидроксида. Параллельно с этим, но медленнее идет реакция образования гидрооксихлоридов. Реакции протекают очень быстро с выделением тепла, растущие

кристаллы гидрооксихлоридов образуют прочные твердые сростки, а оставшийся гидроксид магния вытесняется на периферию и распределяется по их поверхности. В последующем гидроксид магния начинает перекристаллизовываться, отдавая лишнюю воду и уменьшаясь в объеме, что приводит к образованию трещин усадки (при хранении на воздухе). Если поместить такой образец в воду, то прослойка из неводостойкого гидрооксида магния размягчится и образец распадется на плотные прочные кусочки магнезиального камня, состоящего из гидрооксихлоридов.

Магнезиальный камень из бруситового вяжущего, полученного при оптимальных температурах обжига, имеет более однородное строение в сравнении с камнем из вяжущего, полученного при 700°C: поверхность скола под микроскопом однородная без трещин и включений. Скол образца происходит по гидрооксихлоридам. В исследуемом магнезиальном камне не обнаружено непрореагировавших оксидов кальция и магния, что подтверждает отсутствие в полученном вяжущем пережога CaO и MgO. Вяжущее из бруситовой породы, полученное при оптимальных режимах обжига является стабильным, имеющим среднюю активность, при его затворении формируется прочный, не склонный к трещинообразованию магнезиальный камень, состоящий в основном из гидрооксихлоридов магния. Фазовый состав гидратированных образцов магнезиального камня из данного вяжущего такой же как в магнезиальном камне из каустического магнезита ПМК-75, но в последнем присутствует периклаз.

Магнезиальный камень из каустического магнезита ПМК-75 имеет структуру с множеством микродефектов и по данным рентгеновского анализа содержит непрореагировавший оксид магния. Постепенная гидратация периклаза в затвердевшем магнезиальном камне, сопровождающаяся увеличением объема, и является причиной образования микротрещин и разрывов, что в дальнейшем может привести к разрушению изделий, изготовленных из такого вяжущего.

В шестой главе «Исследование влияния параметров помола на свойства магнезиального вяжущего» приведены результаты исследования по улучшению характеристик помола магнезиального вяжущего и получению смешанного вяжущего.

Магнезиальное вяжущее, полученное обжигом бруситовой породы плохо размалывается: материал налипает на мелющие тела и стенки помольного оборудования, комкуется. К технологическим приемам снижения комкуемости получаемого вяжущего и уменьшения налипания его на помольное оборудование, относится введение при помоле минерального компонента, обладающего повышенной твердостью и абразивностью, например, кварцевого песка. Однако, исследования, проведенные с использованием кварцевого песка, показали, что хотя совместный размол обожженного брусита и кварцевого песка интенсифицирует процесс помола, не изменяя характеристик вяжущего, но при этом цвет получаемого вяжущего изменяется до грязно-серого. Чтобы избежать этого

эффекта природный кварцевый песок нужно промывать или использовать очень чистые природные белые пески, что удорожает стоимость продукции.

Другим вариантом является использование в качестве интенсификатора помола родственного материала – сырого брусита Кульдурского месторождения. При совместном помоле сырого и обожженного брусита цвет вяжущего не изменяется. При введении сырого брусита прочность магниального камня увеличивается на 10...15 МПа (рис. 12) вследствие снижения водопотребности, повышения тонкости помола вяжущего и армирования матрицы бруситовой минеральной составляющей, имеющей волокнистое строение. Результаты исследования позволили сделать заключение, что смешанное вяжущее с оптимальными свойствами получается при соотношении обожженного к сырому бруситу 1:1. Коэффициент размягчения такого вяжущего составляет в среднем 0,6, отношение затворитель : вяжущее 0,5.



Прочность при сжатии в 28 суток = $73,4 - 5,1x - 12,4x^2$ Коэффициент корреляции равен 0,88

Рисунок 12 – Изменение прочности при сжатии в 28 суток твердения магниального вяжущего в зависимости от доли вводимого сырого брусита

Как показали сравнительные испытания прочности при сжатии вяжущего из 100% обожженного брусита и смешанного вяжущего, оба материала соответствуют марке по прочности М500, набор прочности образцов происходит без сбросов. Вяжущие не склонны к трещинообразованию, прочность при изгибе образцов, изготовленных из смешанного магниального вяжущего на 20...40% выше, чем у образцов из вяжущего из 100% обожженного брусита (табл. 5).

Таблица 5 – Испытания полученных вяжущих на склонность к трещинообразованию и прочность при сжатии по ГОСТ 310.4-81

Состав вяжущего	Прочность при сжатии, МПа (N=6, V _m =2,0...3,4)				Прочность при изгибе в 28 суток, МПа (N=3, V _m =2.2...4.0)	Склонность к трещинообразованию баллов (N=2)
	1 сутки	3 сутки	7 сутки	28 сутки		
100% обожженного брусита	26	37	49	54	8...10	1
Смешанное	23	39	52	59	12...14	1

За счет того, что необожженный брусит имеет волокнистое строение, при его введении происходит микроармирование магниального камня и прочность при изгибе в 28 суток твердения повышается на 20..40%. С помощью

электронной микроскопии выявлено, что структура магнезиального камня из смешанного вяжущего однородная, гидроксихлориды магния повсеместно сростаются с частицами сырого брусита, т.е. сырая и обожженная бруситовая порода работают как единое целое.

За счет введения при помоле сырого брусита снижаются затраты на обжиг сырья, кроме того благодаря интенсификации процесса помола можно либо снизить энергозатраты на вяжущего, либо улучшить качество материала за счет повышения тонкости помола вяжущего.

Таким образом, если учесть экономию от введения в состав вяжущего не-обожженного сырого брусита, целесообразность производства смешанного вяжущего не вызывает сомнений.

В седьмой главе «Сравнение характеристик полученного магнезиального вяжущего с продуктами, имеющимися на рынке» приведены результаты исследования свойств полученных магнезиальных вяжущих.

В результате проведенных исследований обжига и помола бруситовой породы Кульдурского месторождения 3-го сорта получены

– магнезиальное вяжущее из 100% бруситовой породы, обожженной при 1100°C в течение 2 часов

– смешанное магнезиальное вяжущее, состоящее из бруситовой породы, обожженной при 1100°C в течение 2 часов и сырого брусита в соотношении 1:1.

Для сравнения характеристик полученных вяжущих с характеристиками материалов, имеющихся на рынке: ПМК-75 (производство «Комбинат Магnezит», г. Сатка) и магнезиального вяжущего, произведенного в Греции, были изучены их свойства. Результаты помещены в табл. 6.

Исследуемые магнезиальные вяжущие различаются по внешнему виду, так порошок ПМК-75 серо-желтого цвета, греческое вяжущее и предлагаемые вяжущие белые. Тонкость помола и сроки схватывания всех представленных материалов соответствуют ГОСТ 1210–87. Все вяжущие по прочности при сжатии соответствуют марке не менее М500 (определенной по методике ГОСТ 310.4–81 (1992)).

Судя по срокам схватывания, активности, оцениваемой по лимонному числу, ускоренному набору прочности и пониженной водостойкости наиболее активным из исследуемых является греческое магнезиальное вяжущее. При этом данный материал не выдерживает испытания образцов-лепешек на склонность к трещинообразованию (затвердевшие образцы после увлажнения покрыты сплошной сетью мелких трещин, кроме того, имеются отдельные крупные радиальные трещины), что вероятнее всего связано именно с его высокой активностью. В целом, высокая склонность к трещинообразованию делает это вяжущее практически непригодным для применения в строительстве.

Таблица 6. – Сравнительная характеристика магнизиальных вяжущих

Свойства	Вид вяжущего			
	ПМК-75 (г. Сатка)	магнези- альное вяжущее (Греция)	предлагаемое вяжущее из обоженного брусита	предлагаемое смешанное магнизиальное вяжущее
Составляющие компоненты	магнезит Сат- кинского ме- сторождения	магнезит место- рождения о. Эльба	брусит Кульдурского месторождения	брусит Кульдурского месторождения
Проход вяжущего через сито 008, %	82	98	78	76
Истинная плотность вяжущего, г/см ³	3,2	3,6	3,5	3,4
Лимонное число вяжущего, мин-сек.	3-50	2-45	2-55	—
Цвет вяжущего	серый	белый	белый	белый
Отношение затворитель/вяжущее	0,59	0,6	0,5	0,65
Подвижность теста по вискозиметру Суттарда, см	18,5	18,2	18,3	18,3
Сроки схватывания вяжущего, начало, ч-мин.	3-05	1-40	2-00	2-00
конец, ч-мин.	3-55	2-45	2-40	2-45
Склонность вяжущего к трещинооб- разованию, баллов	1	4	1	1
Прочность при сжатии образцов из теста нормальной густоты в 28 су- ток, МПа	62	73	74	70
Марка вяжущего по ГОСТ 310.4- 81(1992)	M500	M500	M500	M500
Кэф. размягчения магнизиального камня (водостойкость)	0,6	0,4	0,6	0,64

Каустический магнезит ПМК-75 отличается от представленных вяжущих самыми низкими характеристиками активности наибольшим лимонным числом, более медленными сроками схватывания, кроме того, вяжущее имеет серый цвет.

Полученные магнизиальные вяжущие из Кульдурского брусита более стабильны, отличаются повышенной активностью по сравнению с ПМК-75. Характеризуются более быстрым схватыванием и ускоренным набором прочности. При этом набирают прочность без сбросов и не имеют склонности к трещинообразованию.

Таким образом, вяжущие из брусита Кульдурского месторождения выгодно отличаются от материалов, имеющихся на рынке, стабильностью получаемых свойств и высокой степенью белизны, что расширяет область их применения. При этом свойства вяжущих соответствуют ГОСТ 1216-87, марка по прочности составляет не менее M500. Также следует учесть, что смешанное вяжущее более технологично и затраты на его производство ниже, чем на производство вяжущего из 100% обоженной бруситовой породы.

Общие выводы по работе

1. Показано, что требования ГОСТ1216-87 на каустический магнезит не отражают в полной мере технических характеристик вяжущего. Для полной оценки свойств магнезиального вяжущего в ГОСТ1216-87 необходимо внести дополнительные характеристики – прочность при сжатии, а также склонность к трещинообразованию.

2. Выявлено, что бруситовая порода Кульдурского месторождения третьего сорта имеет высокую степень серпентинизации до 27%, которая оказывает существенное влияние на скорость протекания процессов разложения породы при обжиге, скорость роста кристаллов периклаза и свойства получаемого магнезиального вяжущего.

3. В процессе обжига породы в интервале температур 450...1000°C происходит дегидратация исходных минералов в последовательности: брусит – кальцефиры – серпентин, при этом в основном образуются оксид магния и форстерит. Здесь же разлагаются карбонаты кальция и магния. В кусках породы реакции протекают в присутствии паров воды и кристаллизация оксида магния, образующегося при разложении бруситовой породы, замедляется. То есть полученные минералы находятся в активном метастабильном состоянии и способны к обратным реакциям.

4. При твердении вяжущих, полученных при низких температурах обжига (до 1000°C) вследствие чрезвычайно высокой активности оксида магния скорость реакции формирования гидроксихлоридов значительно ниже скорости образования гидроксида магния. В результате магнезиальный камень образует блочную структуру из гидроксихлоридов, объединенную прослойками гидроксида магния, вытесненного в процессе твердения на периферию. В последующем гидроксид магния начинает перекристаллизовываться, отдавая лишнюю воду и уменьшаясь в объеме, что приводит к образованию трещин усадки.

5. При повышении температуры обжига до 1100°C разложение исходных минералов активизируется, удаление паров воды из зоны реакции происходит быстрее, что способствует созданию благоприятной среды для кристаллизации оксида магния. На данном этапе периклаз переходит в умеренноактивную фазу, характеризующуюся средней степенью закристаллизованности. Укрупнение кристаллов периклаза до определенной величины способствует замедлению схватывания и твердения вяжущего, стабилизации его свойств и снижению склонности к трещинообразованию. Магнезиальное вяжущее с низкой склонностью к трещинообразованию и равномерным набором прочности получается только при достижении размеров кристаллов периклаза 38...43 нм, когда в бруситовой породе при обжиге разлагаются все исходные минералы и начинается кристаллизация продуктов разложения этих минералов.

6. При температурах обжига выше оптимальных в вяжущем будет формироваться пережог оксидов кальция и магния, которые являются неактивными в начальные сроки твердения вяжущего. Активация пережога в магнезиальном камне после завершения схватывания материала, сопровождающаяся локаль-

ным увеличением объема, является причиной образования микротрещин и разрывов, что в дальнейшем может привести к разрушению изделий, изготовленных из такого вяжущего.

7. Установлен режим обжига бруситовой породы для получения качественного магнезиального вяжущего со стабильными свойствами: температура 1100°C в течение 1,5...2 часов. Показано, что при оптимальных режимах обжига бруситовой породы, содержащей в своем составе серпентиновые минералы, пережог MgO и CaO не образуется. Выявлено, что полученное магнезиальное вяжущее соответствует марке по прочности M500, обладает высокой степенью белизны и несклонно к трещинообразованию.

8. Установлено, что введение при помолу в состав вяжущего сырого брусита в оптимальном соотношении 1:1 интенсифицирует процесс помола и улучшает характеристики получаемого вяжущего. Эффект достигается благодаря снижению водопотребности, повышению тонкости помола вяжущего и армированию матрицы минеральной бруситовой составляющей, имеющей волокнистое строение.

9. Стоимость нового бруситового вяжущего из 100% обожженного брусита и смешанного бруситового вяжущего ниже стоимости каустического магнезита ПМК-75 (комбинат «Магнезит», г. Сатка) на 68,8 и 79,2% соответственно.

Список научных трудов, опубликованных по теме диссертации

1. Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов Исследование свойств бруситов Кульдурского месторождения для производства магнезиального вяжущего/Международный сборник научных трудов Совершенствование качества строительных материалов и конструкций (модели, составы, свойства, эксплуатационная стойкость), Новосибирск, 2004 – 2005
2. Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов Особенности обжига Кульдурского брусита с целью получения магнезиального вяжущего/Международный сборник научных трудов Совершенствование качества строительных материалов и конструкций (модели, составы, свойства, эксплуатационная стойкость), Новосибирск, 2004 – 2005
3. Т.Н. Черных., Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, А.В. Шаповал Влияние степени закристаллизованности периклаза на свойства магнезиального вяжущего/Труды международной научно-практической конференции «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии», Белгород, 2005.

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 29.08.2005 Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 274/292.

УОИ Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.