

*Д-р техн. наук Г.М. Шабанова,
кандидати техн. наук В.В. Тараненкова,
О.О. Гапонова (НТУ «ХП»)*

*G.M. Shabanova, V.V. Taranenkova,
O.O. Gaponova*

ВИСОКОЕФЕКТИВНІ МАГНЕЗІАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВІТЧИЗНЯНОЇ СИРОВИНИ

HIGH MG BINDING MATERIALS BASED ON DOMESTIC RAW MATERIALS

У зв'язку з високими цінами на основний компонент сучасного будівництва – цемент, що обумовлено високими цінами на сировину та енергоносії, необхідний пошук шляхів здешевлення вітчизняних в'язучих матеріалів за рахунок використання місцевих сировинних ресурсів та відходів різних виробництв. Магnezіальний цемент дає можливість застосування відходів лісопильного, металургійного та інших видів виробництв у доброякісні будівельні матеріали.

Традиційно магнезіальні в'язучі виготовляються з магнезиту шляхом його випалу та отримання каустичного продукту, який заміщується розчином хлоридів або сульфатів магнію. Але через відсутність у нашій країні покладів магнезиту в Україні не набуло поширення виробництво магнезіальних в'язучих. Проте магнезиту знайдена гідна альтернатива – доломіт, дешевий і поширений на Україні мінерал, з якого при випалюванні отримують каустичний доломіт. Окрім того, використання як замішувача розчину природного мінералу бішофіту $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ замість кристалічного хлориду магнію дозволить суттєво знизити собівартість в'язучого [1].

У зв'язку з вищевикладеним метою нашого дослідження була розробка

високоєфективних магнезіальних в'язучих матеріалів на основі сировинних ресурсів України.

У роботі для отримання каустичного доломіту використовувався доломіт ПАТ «Докучаєвський флюсо-доломітовий комбінат» (м. Докучаєвськ, Донецька обл.). Комбінат розробляє найбільше у Європі Єленівське, а також Стильське родовища вапняків та доломітів. Обсяг виробництва досягає 7 млн 643 тис. т/р. Хімічний склад використаного доломіту (мас. %): CaO – 34,40; MgO – 17,60; SiO_2 – 0,77; Al_2O_3 – 0,50; Fe_2O_3 – 0,29, ВПП – 44,9-45,7.

Як замішувач використовувався розчин природного мінералу бішофіту Новоподольського родовища (Чернігівська обл.) такого складу (мас. %): MgCl_2 – 36,20; CaSO_4 – 0,05; KCl – 0,31; NaCl – 0,59. В Чернігівській обл. відзначено наявність 1171,7 млн тонн прогнозних ресурсів сирової руди бішофіту.

Доломіт Єленівського родовища досліджувався з використанням рентгенографічного та диференціально-термічного методів аналізу. Як свідчать отримані результати, на рентгенограмі спостерігаються дифракційні максимуми, що відповідають доломіту $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ($d \cdot 10^{-10} \text{ м}$ = 1,444; 1,789; 1,8057; 2,017; 2,194; 2,886; 3,698) та кальциту CaCO_3 .

($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,517; 1,626; 1,912; 2,095; 2,442; 3,035; 3,857$).

На дериватограмі доломіту спостерігаються два ендоефекти при температурі 820 °С та 960 °С: перший ендоефект відповідає дисоціації MgCO_3 , а другий ендоефект - CaCO_3 [2]. Таким чином, основними мінералами дослідженого доломіту Єленівського родовища є доломіт та кальцит.

В результаті проведеного петрографічного аналізу невивпаленого доломіту (рис. 1) було встановлено, що порода складається з мінералу доломіту, розміри зерен якого коливаються від 0,001

до 1 – 2 мм. Переважають породи, що складаються зернами середнього розміру (від 0,01 до 0,3 мм). Під мікроскопом видно, що серед пелітоморфної та дрібнозернистої цементуючої маси доломіту спостерігаються крупні зерна доломіту. Зерна доломіту мають ідіоморфні обриси та тріщини спайності по ромбедру. За технологічною класифікацією, запропонованою Г.В. Куколевим [3], та проведенням аналізом визначено, що досліджуваний доломіт можна віднести до групи доломітів середньокристалічних з розміром зерен 0,1 – 0,25 мм.

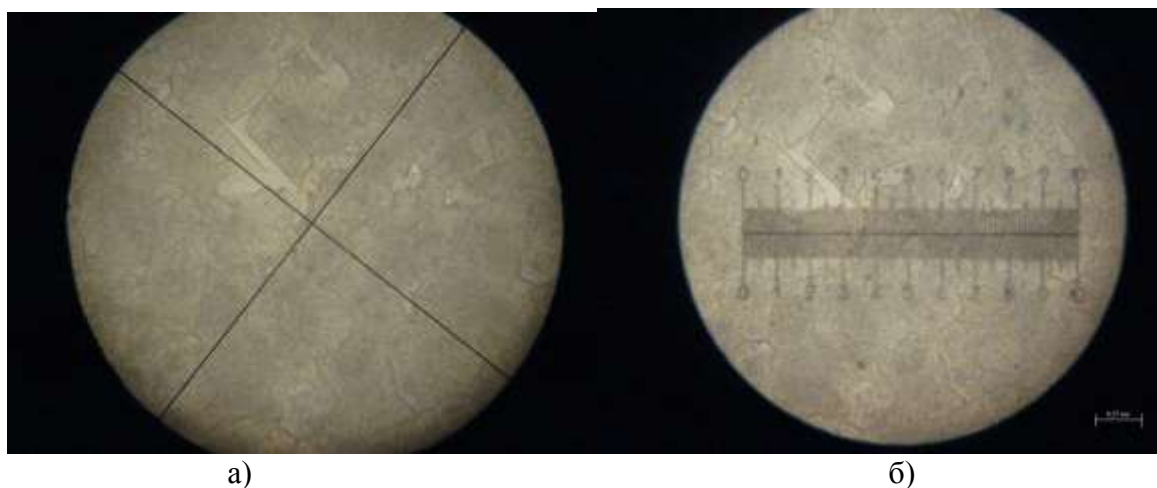


Рис. 1. Невивпалений доломіт Єленівського родовища: а) ($\times 100$); б) ($\times 48$)

Відомо, що розкладання доломіту при випалі відбувається у дві стадії: на першій стадії (720 – 870 °С) доломіт розкладається на карбонати кальцію та магнію, причому MgCO_3 одразу дисоціює на MgO та CO_2 ; на другому етапі (870-1000 °С) відбувається дисоціація CaCO_3 . Випал каустичного доломіту для отримання магнезійного в'язучого здійснюється при температурі 650-750 °С з метою запобігання утворенню вільного оксиду кальцію, який при взаємодії з замішувачем (розчином хлориду або сульфату магнію) утворює хлориди або сульфати кальцію і таким чином значно знижує міцність затверділого в'язучого.

З метою оптимізації температури напіввивпалу доломіту були проведені рентгенографічні аналізи доломіту, випаленого при різних температурах.

Згідно з дифрактограмою доломіту, випаленого при 800-820 °С впродовж двох годин (рис. 2), спостерігаються дифракційні максимуми, що відповідають MgO ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,49; 2,106; 2,436$), CaO ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,407; 2,779$), а також наявні піки Ca(OH)_2 ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,795; 1,93; 2,628; 4,92$), який утворюється внаслідок часткової гідратації високоактивного каустичного доломіту.

Згідно з методикою [4] визначалася активність каустичного доломіту, випаленого при температурі 800-820 °С. При взаємодії доломіту з водою спостерігалась бурхлива реакція, яка супроводжувалась значним виділенням тепла, і, як наслідок, активним випаровуванням води. Виявлено, що

початок гасіння спостерігався при 60 °С, а кінець – при 55 °С. Згідно з цими даними вважаємо, що випалений каустичний доломіт є швидкогасячим та низькоекзотермічним. Втрати при прожарюванні (ВПП) складають 40 мас. %.

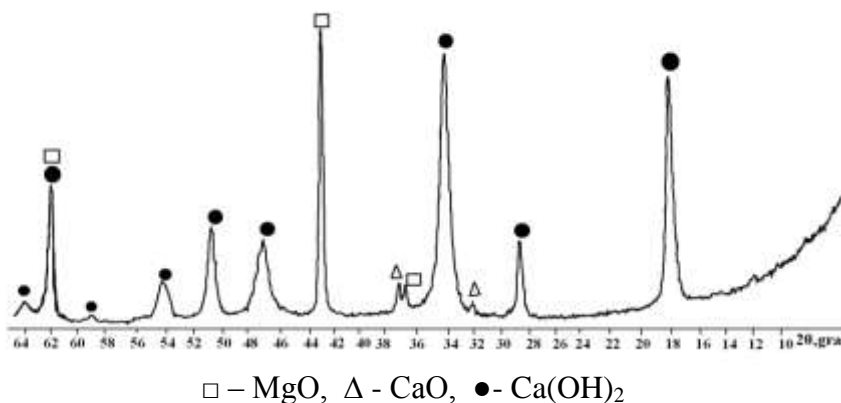


Рис. 2. Дифрактограма доломіту, випаленого при 800-820 °С

Досліджуючи дифрактограму доломіту, випаленого при температурі 750-770 °С впродовж двох годин (рис. 3), виявлено дифракційні максимуми, що відповідають MgO ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,104$), CaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,873; 1,912; 2,088; 2,277; 2,487; 2,842;$

3,03; 3,839), а також наявний пік залишкового доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,892$). Дифракційні максимуми, що відповідають CaO, відсутні, а кількість ВПП склала 20,24 мас. %.

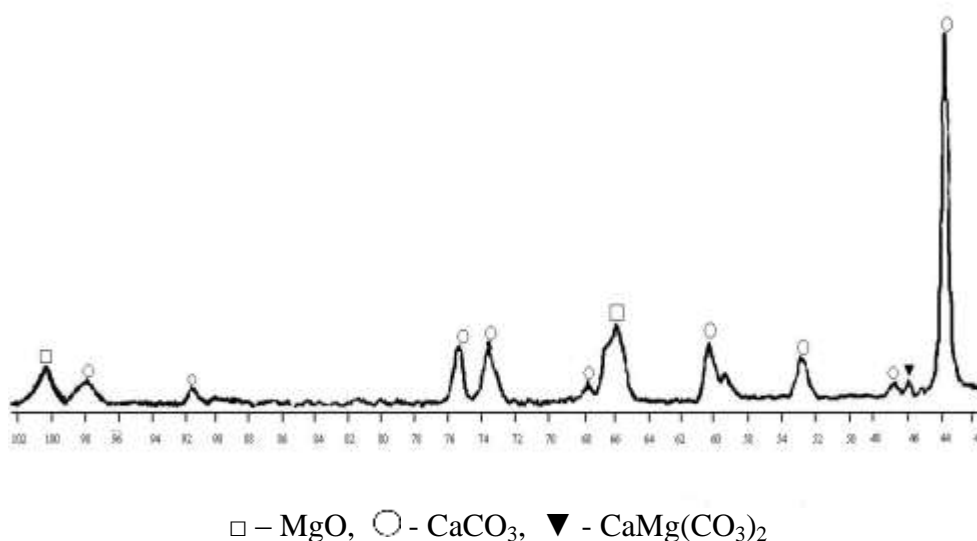


Рис. 3. Дифрактограма доломіту, випаленого при 750-770 °С

На дифрактограмі доломіту, випаленого при температурі 700-730 °С впродовж двох годин (рис. 4), виявлено дифракційні максимуми, що відповідають

MgO ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,107$); CaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,872$; 1,91; 2,089; 2,276; 2,276; 2,848; 3,843) та доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,192$; 2,404; 2,664; 2,885).

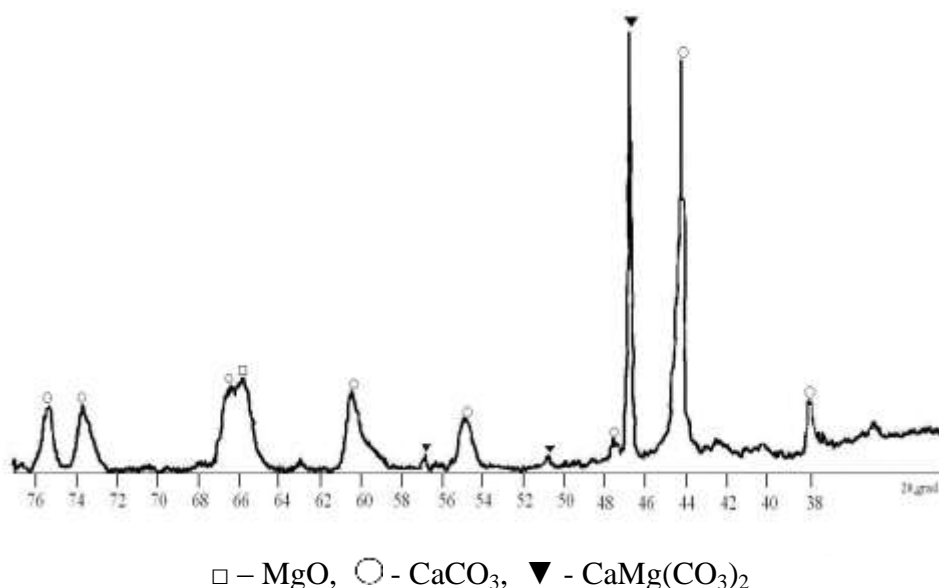


Рис. 4. Дифрактограма доломіту, випаленого при 700-730 °С

При даній температурі випалу доломіту дифракційні максимуми, що відповідають CaO , також відсутні, а ВПП – 18,3 мас. %, але спостерігається більше піків залишкового доломіту, тому стає зрозуміло, що пониження температури далі не має сенсу, оскільки буде утворюватися більше нерозкладеного доломіту.

З каустичного доломіту, випаленого при різних температурах, були виготовлені зразки, згідно з малою методикою Стрелкова, з використанням різних замішувачей. Як замішувачі використовували MgSO_4 та розчин природного мінералу бішофіту ($\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$). Зразки зберігались на повітрі та піддавались випробуванням у різні терміни твердіння.

Як свідчать отримані результати, температура випалу каустичного доломіту суттєво впливає на фізико-механічні властивості зразків. Визначено, що оптимальною температурою випалу є 700-

730 °С. Зразки після 28 діб тверднення характеризуються високою міцністю при стисканні: для бішофіту вона досягала 35-65 МПа, а для MgSO_4 – 20-40 МПа (в залежності від терміну твердіння). Таким чином, більш ефективним замішувачем для каустичного доломіту є бішофіт.

Зразки каустичного доломіту випаленого при 800-820 °С, при замішуванні нагрівалися і характеризувалися дуже великою водопотребою в межах 1,404-1,64, що суттєво впливало на кінцеву міцність зразків. На наш погляд, це пояснюється наявністю значної кількості CaO , який утворюється в каустичному доломіті, випаленому при даній температурі (рис. 2). При замішуванні розчинами солей магнію CaO реагує з ними, утворюючи хлористий або сірчаноокислий кальцій, що негативно відбивається на якості затверділого каустичного доломіту, але в цьому випадку більш ефективним розчинником стає

сульфат магнію, тому зразки на MgSO_4 характеризувалися дещо вищою міцністю, аніж на бішофіті.

З метою дослідження впливу концентрації замішувача на характеристики міцності магnezіального в'язучого були виготовлені зразки з використанням бішофіту та сульфату магнію з концентрацією змішувачів $1,20 \text{ г/см}^3$, $1,22 \text{ г/см}^3$ та $1,24 \text{ г/см}^3$. Як свідчать отримані результати, концентрація розчину істотно впливає на міцність в початковий період твердіння – 1–7-ма доба твердіння. Після 28 діб тверднення показники міцності зразків майже не відрізняються.

Оптимальною, на наш погляд, є концентрація замішувача $1,20 \text{ г/см}^3$, оскільки збільшення концентрації розчину більше цього значення не впливає істотно на кінцеву міцність зразків, а чим вища концентрація замішувача, тим вірогідніше поява на виробках тріщин, які супроводжуються виділенням надлишку солей у вигляді нальоту кристалів на поверхні.

Встановлено, що основними продуктами гідратації каустичного доломіту, замішаного розчином бішофіту за повітряних умов тверднення, є пентаоксигідрохлорид магнію $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ та гідроксид магнію. Саме пентаоксигідрохлорид магнію є головною і найбільш стабільною складовою магnezіального каменя, замішаного хлоридом магнію, що забезпечує його міцність та стійкість до розтріскування [5].

Була розроблена ксилолітова суміш, яка складалася з каустичного доломіту, тирси, кварцового піску у співвідношенні за об'ємом 1,7 : 1,4 : 1,6. Кварцовий пісок підвищує міцність та стійкість матеріалу до стирання.

Суша суміш замішувалася розчином бішофіту щільністю $1,2 \text{ г/см}^3$ або MgSO_4 щільністю $1,2 \text{ г/см}^3$. Зразки-кубики розміром $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$ пресувалися під тиском 30 МПа. Зразки зберігалися у повітряних умовах і піддавалися випробуванням у різні терміни твердіння. В табл. 1 наведено результати дослідження міцності отриманих будівельних матеріалів.

Таблиця 1

Результати досліджень границі міцності на стиск ксилоліту

Ксилоліт на основі замішувача	Границя міцності на стиск, МПа, у віці		
	3 доби	7 діб	28 діб
Бішофіт	30	42	50
Сульфат магнію	18	28	30

Як свідчать отримані дані, ксилоліт, замішений на бішофіті, має кращі результати у порівнянні із зразками на сульфаті магнію, його границя міцності на стиск у віці 28 діб складають 50 МПа.

Оскільки ксилоліт зазвичай використовується у промисловому та житловому будівництві для улаштування монолітних покриттів для підлоги, тобто там, де вони піддаються значним навантаженням, то до них висувуються високі вимоги до стирання. Дослідження отриманих зразків ксилоліту на здатність

до стирання здійснювалося згідно з методикою, викладеною в [6]. Результати дослідження наведено в табл. 2.

Отримані результати свідчать про те, що зразки, виготовлені на каустичному доломіті та відходах деревообробки, замішані бішофітом та MgSO_4 , мають високий коефіцієнт зносу та їх можна віднести до I-го сорту (для мостового клінкеру першого сорту коефіцієнт повинен бути не менше 18, а для третього сорту – не менше 14).

Результати випробування ксилоліту на здатність до стирання

Найменування матеріалу	Втрата ваги, г, після кожних 110 обертів круга				Повне стирання, г	Коефіцієнт зносу (стійкості до стирання)
	110	220	330	440		
Ксилоліт на бішофіті	262,5	262	261,4	261	2	19,4
Ксилоліт на сульфаті магнію	261,2	260,4	259	258	5	18,4

Таким чином, розроблено магнезіальні в'язучі на основі каустичного доломіту та природного бішофіту, що є основою для створення нових складів будівельних матеріалів, а саме ксилоліту, при отриманні якого використовують відходи обробки деревини. Застосування природного бішофіту та тирси хвойних порід дерев дозволяє суттєво знизити

собівартість будівельних матеріалів. Розроблений матеріал характеризується високою міцністю та стійкістю до стирання і може застосовуватися для влаштування безшовних покриттів для підлоги в житлових, громадських і виробничих приміщеннях, для заливання підлоги в залізничних вагонах, у приміщеннях з інтенсивним рухом.

Список літератури

1. Тараненкова, В.В. Перспективы получения магнезиальных вяжущих на основе минеральных ресурсов Украины [Текст] / В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова, А.Л. Смаль, Е.Д. Кузьменков // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: междунар. науч.-техн. конф., 22-23 ноября 2012 г.: сб. матер. в 2 ч. – Минск : БГТУ, 2012. – Ч. 1. – С. 31-34.
2. Термический анализ минералов и горных пород [Текст] / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
3. Куколев, Г.В. Рациональная технологическая классификация металлургических доломитов [Текст] / Г.В. Куколев, Л.П. Папкова, К.Н. Репенко. – Сталь, 1949. – № 2. – С. 5-7.
4. Толстой, В.Ф. Методические указания к лабораторной работе “Физико-механические испытания воздушной извести” по курсу “Общая технология силикатов” [Текст] / В.Ф. Толстой, В.С. Нитченко. – Харьков: ХПИ, 1991. – 8 с.
5. Шабанова, Г.М. Дослідження продуктів гідратації магнезіального в'язучого на основі каустичного доломіту [Текст] / Г.М. Шабанова, В.В. Тараненкова, Г.Л. Смаль, Є.Д. Кузьменков // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 32. – С. 184-188
6. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 495 с.

Ключові слова: каустичний доломіт, бішофіт, деревинна тирса, ксилоліт, міцність, стійкість до стирання.

Анотації

Розроблено ксилолітові матеріали на основі вітчизняної сировини – каустичного доломіту, кварцового піску, деревинної тирси та розчину природного мінералу бішофіту. Одержані матеріали характеризуються високою міцністю та стійкістю до стирання.

Разработаны ксилолитовые материалы на основе отечественного сырья – каустического доломита, кварцевого песка, древесных опилок и раствора природного минерала бишофита. Полученные материалы характеризуются высокой прочностью и стойкостью к истиранию.

Xylolite materials on the base of domestic raw – caustic dolomite, quartz sand, wood sawdust and natural mineral bischofite solution – are developed. Materials obtained characterized with high strength and abrasion resistance.