



УДК 691.544:666.941.2

Н.С. Ступень

УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

В статье выполнено научное обобщение данных по вопросам получения и использования устойчивого композиционного магнезиального цемента. Производство магнезиального цемента на основе каустического доломита дает возможность получить экологически чистый современный строительный материал. Установлено, что безводные силикаты магния, так же как и гидросиликаты в тонкодисперсном состоянии при взаимодействии с водой затвердевают. Выявлена возможность использования безводных силикатов магния в качестве техногенного сырья и активной структурирующей добавки в различные виды вяжущих материалов

Строительная промышленность и ее база – производство строительных материалов – потребляют огромное количество минерального сырья различного состава и свойств. В формировании эксплуатационных свойств многих строительных материалов главная роль принадлежит гидросиликатам кальция, обладающих высокими техническими свойствами. Но с ростом промышленного и жилого строительства необходим поиск нового строительного сырья, отвечающего требованиям современного строительства.

Одним из перспективных компонентов для производства строительных материалов является магнезиальный цемент. Он обладает многими ценными свойствами: негорюч, долговечен, экологически чистый, обладает одновременно высокими конструктивными способностями и теплоизолирующими свойствами, достаточными декоративными свойствами. Магнезиальный цемент быстро твердеет, отличается высокой прочностью, способностью связывать органические и неорганические заполнители. Вещества органического происхождения (опилки, стружки) длительное время не корродируют в среде магнезиальных вяжущих в отличие от портландцементных и известковых композиций. Кроме этого, магнезиальный цемент может быть получен из минерального сырья и является конкурентоспособным в сравнении с узкопрофильными материалами-аналогами. На основе магнезиальных вяжущих получают камнеподобные материалы под общим названием «магнолит».

Изделия из магнезиальных композиций являются биологически инертными, то есть экологически безопасными. Основным сырьем для получения магнезиальных вяжущих служит горная порода магнезит $MgCO_3$. Ограниченное распространение магнезита обуславливает более высокую себестоимость изделий по сравнению с изделиями из других вяжущих материалов. Расширить производство магнезиального вяжущего можно путем получения его из более распространенного природного сырья. Сырьем для получения магнезиального цемента может служить природный доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ [1].

Доломит – это осадочная порода, на 90% и более состоящая из минерала доломита. При содержании доломита 50–90% породу называют известковым доломитом, а при меньшем содержании доломита – доломитизированным известняком. Самой обычной примесью является кальцит, нередко ангидрит или гипс, иногда аутигенный кремнезем (кварц и кремнезем).

Одной из важных областей применения доломита является производство каустического доломита и изготовления из него магнезиального вяжущего.



Каустический доломит – продукт тонкого помола обожженного природного доломита при температуре 650–720°C. Полуобожженный доломит содержит в своем составе 20–28% активного оксида магния и инертное вещество в количестве 60–70% CaCO₃.

Доломит, обожженный при температуре выше 900°C, можно затворять водой и применять для приготовления растворов для кладки и штукатурки. Для приготовления вяжущего полуобжиговой доломит, как и каустический магнезит, затворяют растворами солей электролитов: MgCl₂·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, FeSO₄·5H₂O и т.д.

Доломитовый цемент можно рассматривать как естественную композицию магнезиального цемента с карбонатным наполнителем. Оксид магния, образующийся при термической диссоциации карбоната магния, равномерно распределен в среде микронаполнителя карбоната кальция [1].

Выявлена техническая возможность применения в качестве заполнителей для бетонов на каустическом доломите промышленных отходов (древесная мука, золошлаковые смеси, бумажные и пластиковые отходы, отходы переработки автомобильных шин) при частичном или полном замещении ими природного заполнителя – строительного песка.

Бетоны на каустическом доломите можно использовать для устройства двухслойных полов для обеспечения и повышения тепло- и звукоизоляции. Верхний слой должен обладать повышенной устойчивостью к действию воды, агрессивных сред и может быть изготовлен из композиционного доломитового цемента с добавками микрокремнезема, который обеспечит эти качества [2; 3].

Анализ результатов определения прочности бетонов, полученных на основе каустического доломита, измельченного по различным режимам, показывает, что для этого вяжущего увеличение дисперсности является эффективным средством повышения прочности бетона [4]. В частности, увеличение удельной поверхности каустического доломита с 1320 до 5500 см²/г обеспечивает существенный рост прочности бетона (более чем в 2 раза) во все сроки твердения. Дальнейшее увеличение тонкости помола в пределах до 8500 см²/г технически нецелесообразно, так как повышает прочностные характеристики всего на 10–15%, а энергетические затраты на помол не компенсируются.

Обеспечивая высокие прочностные характеристики бетонов (до 60–80 МПа и более), применение каустического доломита в то же время связано с такими технологическими и техническими недостатками, как ускоренное структурообразование и схватывание бетонных смесей, значительные собственные деформации расширения, превышающие границы уровня безопасности, а также низкую водостойкость бетона.

С целью регулирования строительно-технических свойств вяжущего на основе каустического доломита изучено влияние различных химических добавок на сохранность бетонных смесей на его основе, а также на физико-механические свойства и долговечность бетонов (темпы твердения, прочность, собственные деформации, водостойкость, морозостойкость и водонепроницаемость, стойкость в агрессивных средах). В качестве модификаторов могут быть использованы алюмофосфатная, фосфатная, боратная добавки и их сочетания. Добавки вводили на стадии помола полуобожженного доломита. Установлено, что при использовании комплексных фосфатно-боратных добавок существенно нормализуются процессы структурообразования и твердения бетонов на основе каустического доломита и улучшаются их свойства: достигается устойчивый рост прочности, снижаются собственные деформации расширения, уменьшается опасность развития деструктивных процессов (образование трещин) и т.д. Так, например, введение указанных добавок в количестве 1–3,2% массы каусти-



ческого доломита в магнезиально-доломитовые бетонные смеси значительно повышает их сохраняемость. Механизм действия этих добавок как замедлителей схватывания связан, по-видимому, с осаждением и формированием фосфатно-боратных комплексов [4]. Мелкие частицы труднорастворимых добавок адсорбируются при помоле на частицах активного оксида магния, затрудняя доступ к ним затворителя. Затем в растворе образуются хелатные комплексы, влияющие на прочность и структуру цементного камня.

Еще одним из существенных недостатков магнезиальных вяжущих на доломитовом сырье является их низкая водостойкость и атмосферостойкость. Кроме этого, на поверхности доломитовых изделий могут появляться высолы хлорид-ионов. Такой недостаток существенным образом сужает область применения данного вяжущего.

Среди большого количества гидравлических добавок, влияющих на процессы твердения каустического доломита, обращают на себя внимание кремнесодержащие и фосфорсодержащие материалы. Действие их основывается на связывании легкорастворимых продуктов твердения в водонерастворимые формы.

Но наличие среди продуктов твердения труднорастворимых соединений не в полной мере устраняет причину низкой водостойкости магнезиального доломитового цемента. В присутствии хлорид-ионов гидроксид магния, а также оксохлориды магния обладают повышенной растворимостью. Кроме того, одной из проблем получения качественных изделий из магнезиального цемента является устранение высолов $MgCl_2$ на их поверхности, появление которых связано с избыточной концентрацией хлорид-ионов при получении литых или вибрированных изделий. Однако уменьшение количественного содержания хлорид-ионов путем снижения концентрации $MgCl_2$ в растворе затворения приводит к снижению прочности и водостойкости изделий (концентрация $MgCl_2$ должна быть не менее 15%). Если эту концентрацию сохранить и одновременно уменьшить количество раствора хлорида магния в смеси, то возможность образования высолов уменьшается. Но с уменьшением количества жидкости затворения ухудшается удобоукладываемость формовочной смеси. В этом случае необходимы более интенсивные способы уплотнения, в частности, прессование.

Таким образом, модифицирование магнезиального цемента кремнеземсодержащими добавками и уплотнение формовочной смеси прессованием высокими давлениями позволяет получить изделия повышенной прочности, водостойкости и атмосферостойкости, предназначенные для эксплуатации в помещениях с повышенной влажностью.

Одной из перспективных добавок в доломитовый цемент является силика – побочный продукт производства кремниевых и феррокремниевых сплавов, представляющей собой высокодисперсную пыль SiO_2 . Если содержание SiO_2 не менее 85%, то добавка относится к пуццолановым добавкам с высокой активностью.

Тонкодисперстный кремнезем способствует уменьшению открытой пористости и снижению водопоглощения. При прессовании формируется более плотная упаковка материала, при этом увеличивается суммарная контактная поверхность, что обуславливает повышение прочности и водостойкости. Можно предположить, что уплотнение формовочных смесей прессованием создает предпосылки для контактно-конденсационного твердения, способствующего возникновению истинных фазовых контактов. Это объясняется тем, что тонкодисперстные системы обладают избыточной поверхностной энергией. Для них характерно самопроизвольное образование пространственных структур, что является одним из факторов улучшения структурно-механических свойств материала.



Повышение прочности и водостойкости также идет за счет образования гидроалюминатов и гидроалюмосиликатов магния в присутствии добавок, содержащих наряду с активным кремнеземом и активный глинозем [5].

Одним из важных технологических факторов производства прессованных доломитовых изделий является правильно подобранное соотношение $MgCl_2/MgO$. Это соотношение можно регулировать концентрацией раствора хлорида магния (бишофита), который применяется при затворении доломитовых композиционных вяжущих [6; 7].

Экспериментальные данные показали, что при увеличении концентрации раствора $MgCl_2$ с 10 до 30% механические свойства прессованных изделий улучшаются. Дальнейшее увеличение концентрации жидкости затворения не оказывает какого-либо влияния на прочность и долговечность доломитовых изделий. Но применение бишофита 20–30% концентрации для доломитового вяжущего без гидравлических добавок приводит к появлению высолов даже на прессованных изделиях в виде белых пленок. В тоже время в составах, содержащих добавку микрокремнезема (10–15 %), несмотря на меньшее содержание в них оксида магния, высолы не появляются даже при концентрации затворителя 35%. Это свидетельствует о том, что в присутствии активных гидравлических добавок имеет место связывание хлорида магния в новые гидратные формы. При этом он, видимо, входит в состав комплексных соединений с участием гидроксида магния и активного оксида кремния. Образующиеся гидросиликаты магния и их комплексы с хлоридом магния имеют объем несколько больший, чем исходные вещества, в результате чего заполняют часть капиллярных пор. Это подтверждается данными о водопоглощении образцов: с увеличением концентрации затворителя водопоглощение затвердевшего цементного камня понижается. Такой характер изменения водопоглощения (по-существу капиллярной пористости) может быть объяснен появлением в структуре стабильных оксохлоридов магния, а также комплексов гидросиликатов магния с его хлоридом [6; 7]. При этом коэффициент размягчения образцов с добавкой микрокремнезема 10% при увеличении концентрации бишофита с 15% до 30% возрастает с 0,57 до 0,86. Можно предположить, что определенное содержание хлорида магния в композиционном вяжущем увеличивает скорость образования труднорастворимых гидросиликатов магния [8].

Экспериментально определено, что при твердении доломитового цемента с добавкой дисперсного SiO_2 образуются гидросиликаты магния типа серпентина $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и сепиолита $8MgO \cdot 12SiO_2 \cdot nH_2O$. Затвердевший модифицированный цемент на основе доломита обладает повышенной прочностью и водостойкостью при содержании SiO_2 10–20%. Прессование как способ уплотнения позволяет более чем в 2 раза сократить содержание $MgCl_2$, что обеспечит снижение растворимости оксохлоридов и гидроксида магния. Достигается повышение водостойкости затвердевшего цементного камня и исключается возможность высолообразования (прессующее давление – 30–40 МПа). Добавка SiO_2 увеличивает воздухостойкость доломитовых изделий. Сочетание прессования и модифицирования доломитовых вяжущих гидравлическими добавками позволяет улучшить структуру затвердевшего цементного камня, а также обеспечивает образование труднорастворимых соединений, что поддерживает водостойкость таких композиций.

Модифицированные доломитовые вяжущие рекомендуются для производства прессованных строительных изделий, эксплуатируемых в помещениях с влажностью более 60%.



Динамика промышленного производства вынуждает вести добычу не только осадочных, но и изверженных горных пород ультраосновного состава (попутных продуктов добычи полезных ископаемых и обогащения), содержащих силикаты магния в значительных количествах. На территории стран СНГ запасы этого сырья велики.

Силикаты магния и их разновидности имеют разнообразные типы кристаллических структур: островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, листочные и каркасные.

Гидратация оксида магния при комнатной температуре идет медленно. Растворимость оксида магния зависит от удельной поверхности, ориентации кристаллитов, концентрации дефектов, температуры и pH растворов. В свою очередь скорость растворения зависит от скорости диффузии растворенных молекул оксида магния через слой насыщенного раствора. Это связано с тем, что на поверхности мелкодисперсного оксида при соприкосновении с влагой воздуха оксид магния покрывается тонкой пленкой аморфного коллоидного $Mg(OH)_2$. Присутствие аморфного кремнезема способствует увеличению скорости гидратации оксида магния.

Скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре в значительной степени зависит от дисперсности SiO_2 . Установлено, что если кварцевые частицы имеют размеры меньше 20–30 мк, то они довольно быстро взаимодействуют с гидроксидом магния, образуя гидросиликаты. Это, в частности, обусловлено тем, что скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре увеличивается с повышением концентрации силановых групп (-Si-OH), которая в свою очередь связана с дисперсностью кварцевого порошка. При помолу кварца происходит частичное разрушение связи -Si-O-Si- с образованием связи -O-Si-, которая с влагой воздуха легко образует на поверхности зерен кварца силановые связи -Si-OH.

Гидросиликаты магния образуются первоначально в виде гелевидных пленок, которые значительно устойчивее пленок $Mg(OH)_2$. Эти выводы были получены путем измерения электропроводности жидкой фазы.

К существенным кинетическим факторам относятся степень соприкосновения фаз, находящаяся под влиянием тонкости помола, времени выдержки, применение различных модификаций. Эти факторы существенным образом влияют на термодинамические константы исходных материалов, следовательно, и на ожидаемый результат взаимодействия. Однако в отдельных случаях кинетические факторы можно ограничить. Это касается и силикатных систем. В подобных случаях скорости реакций определяются диффузионными процессами, связанными с транспортом структурных единиц компонентов, участвующих в реакции, к соответствующим границам фаз.

Термодинамические расчеты реакций образования гидросиликатов были выполнены Е.И. Ведем и Б.Ф. Блудовым [1]. Известно, что значение pH является важным фактором образования гидросиликатов магния [9]. При гидратации оксида магния в системе образуется гидроксид магния:



Этот процесс термодинамически выгоден:



$$Kp = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]}{[MgO][H_2O]},$$

поскольку $[Mg^{2+}] = 2[OH^-]$ $[MgO] = [H_2O] = 1 \text{ моль/л;}$



$$Kp = \frac{2[\text{OH}^-][\text{OH}^-]^2}{1} = 2[\text{OH}^-]^3;$$

заменяя $[\text{OH}^-]$ на $\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$, получаем

$$Kp = \lg 2 + \lg \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]^3} = 3pH - 41,7$$

$$3538 - 6,32 = 3pH - 41,7; \quad pH = 11,78.$$

Установлено, что гидросиликаты магния могут образовываться уже при комнатной температуре, причем наиболее предпочтительным гидросиликатом является сепиолит – $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}]\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Было доказано также, что хризотил, имеющий волокнистую структуру, является менее устойчивой формой серпентина ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) по сравнению с его другой формой – антигоритом, имеющим пластинчатую структуру.

Подтверждена также возможность превращения талька в антофиллит и керолит, что соответствует экспериментальным исследованиям Келли и Кинга.

Как известно, скорость и полнота образования сложных полимерных структур зависит от совокупности многих факторов. Поэтому целесообразно изучить совместное влияние основных факторов на скорость образования гидросиликатов магния. Целью работы явилось изучение фазового и минералогического состава системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при различных соотношениях компонентов системы и различном значении pH растворов. Для комплексного изучения системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ она была искусственно смоделирована с различным соотношением компонентов MgO и SiO_2 .

Образование сложных полимерных гидросиликатных структур магния доказано экспериментально при изучении твердения композиционных магнезиальных вяжущих. Именно эти соединения придают повышенную водостойкость и воздухостойкость строительным материалам на основе магнезиальных вяжущих, что существенным образом расширяет область их применения.

Следует отметить, что многие безводные силикаты магния имеют совершенную кристаллическую структуру с достаточно устойчивыми ионно-ковалентными связями. Они отличаются высокими техническими свойствами: плотностью, твердостью, жаростойкостью, химической инертностью. Такие технические характеристики объясняются полимерным строением силикатов. Выявлено более 100 разновидностей силикатов магния (оливин, диопсид, серпентин и др.), которые обладают меньшей устойчивостью, чем безводные силикаты магния.

Силикаты магния могут иметь различное происхождение: магматическое, метасоматическое и контактно-метасоматическое. При магматическом генезисе происходит дифференциация магмы и образование многих видов кремнекислородных радикалов разной кислотности. Магний кристаллизуется из магмы и образует сначала периклаз (MgO), а затем быстро превращаются в форстерит, при наличии железа – оливин. При охлаждении магмы образуются цепочечные разновидности силикатов магния (диопсид, авгит и др.), затем кристаллизуются биотит и другие силикаты.

Генезис менее устойчивых листовых, кольцевых, каркасных силикатов магния преимущественно метасоматический (серпентин, тремолит) или контактно-метасоматический (некоторые виды пироксенов, кальцифитов). Для образования этих силикатов необходимы высокие температуры, давление парагазовой среды.



Силикаты магния по сравнению с силикатами кальция имеют более плотную упаковку, меньшее координационное число, а это, в свою очередь, является причиной их большей устойчивости и долговечности. Это объясняется тем, что ион магния имеет меньший радиус ($r = 0,078$ нм), чем ион кальция ($r = 0,104$ нм).

Для силикатов магния характерна склонность к многочисленным и разнообразным замещениям (изовалентным и гетеровалентным) катиона магния на катионы железа, кальция, кобальта, никеля и др. Поэтому в природе большое количество разнообразных сложных силикатов магния.

Обобщение данных по распространенности, генетическим особенностям, их кристаллизации послужили теоретическими предпосылками для постановки исследований возможности использовать силикаты магния как новую сырьевую базу строительной промышленности.

По генезису, кристаллохимическим особенностям и физико-механическим свойствам магнийсодержащие силикаты, с позиций их промышленной переработки в полезный продукт, можно классифицировать на следующие три группы:

- 1) силикаты магния;
- 2) кальциево-магниевые, железисто-магниевые, алюминиево-магниевые силикаты;
- 3) комплексные силикаты сложного химического состава – алюмосиликаты магния [2].

Решающим фактором в организации исследований проблемы силикатов послужило то, что при разработке многих месторождений полезных ископаемых (железа, хрома, никеля и др.) техногенное сырье в виде измельченных минеральных масс (порошков, песков, щебня) изверженных горных пород не требуется организации геологической разведки и добычи. Использование техногенного сырья имеет экономическое и экологическое значение.

С учетом физико-механических свойств силикатов магния и склонности их к ионному обмену в определенных условиях можно предположить возможность получения из них искусственных строительных материалов.

По аналогии со свойствами силикатов магния строительные материалы на их основе должны обладать ценными свойствами: повышенной устойчивостью к высоким температурам, агрессивным средам, поглощающей способностью к нейтронному излучению, долговечностью, должны быть эффективны и экономически целесообразны.

В настоящее время выполнено научное обобщение имеющихся данных по вопросам распространенности, генезиса, структуры и синтеза силикатов магния. Установлено, что критерием возможного применения продуктов обогащения руд, содержащих силикаты магния в качестве заполнителей, является их гранулометрический состав (щебень – 5–70 мм, песок – 5–0,14 мм), их механическая прочность и повышенная механохимическая активность на контакте с матрицей цементных и полиминеральных вяжущих [2].

Для экспериментальных исследований искусственно смоделировали систему CaO-MgO-SiO₂ из химически чистых оксидов магния и кальция, а также тонкоизмельченного кварцевого песка. Исследования проводили на образцах-кубиках 2x2x2 см. Размеры образцов приняты из соображений возможности в короткие сроки получить исследуемые зависимости. После распалубки (через сутки) образцы подвергали автоклавной обработке. Содержание ионов кальция и магния определяли кинетическим методом.

В результате комплексных исследований (термического, петрографического, аналитического) выявлены продукты новообразования. Фазовые превращения в таких комплексных силикатных системах очень сложны, особенно если присутствуют приме-



си оксидов фосфора, железа, хрома. Можно предположить, что при гидротермальном синтезе происходят сложные процессы образования новых химических фаз гидросиликатов кальция и магния. Образуются соединения сходные по своей структуре с форстеритом, вюститом. Они обладают достаточно высокой водостойкостью и придают такому материалу механическую прочность.

Таким образом, безводные силикаты магния в тонкоизмельченном состоянии при затворении с водой затвердевают. Особенно заметны вяжущие свойства при автоклавной обработке. Проявление оливин-диопсидовыми материалами вяжущих свойств и наблюдение самопроизвольного затвердевания попутных продуктов (хвостов), их содержащих, по-видимому, происходит (по аналогии с серпентиновым цементом) в результате нарушения координации иона магния при механохимических и термических воздействиях. Исследования показали, что безводные силикаты магния можно использовать для получения строительной керамики, при производстве глазурей, газобетона [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вельд, Е.И. Термодинамические расчеты образования силикатов магния / Е.И. Вельд, Б.Ф. Блудов // Архитектура и строительство, М., 1969. – С. 58–102.
2. Боженков, П.И. Пироксен-оливинитовые породы Ковдорского месторождения – сырье для производства строительных материалов / П.И. Боженков, В.С. Сальникова, В.В. Прокофьева. – М. : Наука, 1975. – С.111–115.
3. Прокофьева, В.В. Цементы на основе магнийсодержащих хвостов обогащения руд / В.В. Прокофьева, П.И. Боженков. – М. : НИИЦемент, 1982. – С. 42.
4. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М. : Наука, 1972. – 215 с.
5. Ступень, Н.С. Прессованные вяжущие на основе каустического доломита Полесья / Н.С. Ступень // Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы равіцця: зб. навук. прац : у 2 т. / рэдкал.: М.В. Міхальчук (адк. рэд.). – Брест : Альтернатыва, 2008. – Т. 1. – С. 180–183.
6. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М. : Наука, 1981. – 256 с.
7. Ступень, Н.С. Строительные материалы на базе силикатов магния / Н.С. Ступень // Веснік Брэсцкага універсітэта. – 2005 г. – № 3 (24). – С. 75–78.
8. Зиберкас, Б.Л. К вопросу использования доломитов Литовской ССР в производстве ксилолита / Б.Л. Зиберкас. – Каунас, 1974. – 178 с.

N.S. Stupen. Conditions for Formation of Magnesium Composition Cement

The article reviews the synthesis of magnesium cement. The production of magnesia cement based on caustic dolomite will allow producing ecologically safe and valuable building material. It quickly becomes solid, and has the ability to bind organic and non-organic fillings. The introduction of 10-20% of silica will allow raising hydraulics, atmosphere resistance and water-repellence of magnesia cement. Magnesium silicates are building materials with good properties. Press-dolomite is the modern building materials for damp premises.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 13.09.2010