

ОВК пенообразующих смесей. Оптимальными для вспенивания являются смеси, попадающие в область высоких значений ОВК (более 650) и ОВП (более – 30) либо в область низких значений ОВК (менее 650) и ОВП (менее – 30).

ЛИТЕРАТУРА

1. Демидович Б. К. Производство и применение пеностекла. – Минск: Наука и техника, 1972. – 304 с.
2. Шилл Ф. Пеностекло. – М.: Стройиздат, 1965. – 307 с.
3. Казьмина О. В., Кузнецова Н. А., Верещагин В. И. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Изв. Томского политех. ун-та. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 52–56.
4. Виды брака в производстве стекла / Х. Бах, Г. К. Баукке, Г. Брюкнер [и др.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 648 с.
5. Павлушкин М. И. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
6. Казьмина О. В. Влияние компонентного состава и окислительно-восстановительных характеристик шихт на процессы вспенивания пиропластичных силикатных масс // Стекло и керамика. – 2010. – № 4. – С. 13–17.

ПРЕИМУЩЕСТВА СМЕШАННЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

О. А. Мирюк (*mirola_1107@mail.ru*), Рудненский индустриальный институт, г. Рудный, Казахстан

Ключевые слова: смешанное магнезиальное вяжущее, отходы обогащения скарно-магнетитовых руд, хлорид магния, гидратация, твердение

Key words: mixed magnesium binding, waster of scorn-magnetite ores, magnesium chloride, hydratation, hardening

Магнезиальные вяжущие, затворенные соевым раствором, отличаются интенсивным твердением, высокой прочностью и износостойкостью. Каустический магнезит вкупе с раствором хлорида магния активизирует кремнеземсодержащие, алюмосиликатные и другие природные и техногенные вещества. Эта способность каустического магнезита реализована в разработках смешанных магнезиальных вяжущих [1, 2]. Обширная минерально-сырьевая база, низкая энергоемкость производства, высокие технические характеристики свидетельствуют о перспективности магнезиальных композиций. Смешанные магнезиальные вяжущие – сравнительно новые и малоизученные материалы. Важно выявить факторы, определяющие особенности твердения таких вяжущих.

Нашими исследованиями показана эффективность использования отходов обогащения скарно-магнетитовых руд в составе магнезиальных композиций [3]. Минеральную основу отходов образуют силикаты, различающиеся генезисом, структурой и химической активностью (пироксены, амфиболы, полевые шпаты, хлориты, гранаты, эпидот, скаполит).

Цель работы – исследование состава камня вяжущего с учетом особенностей приготовления и условий твердения. Объект исследования – смешанное вяжущее из каустического магнезита (30%) и отходов обогащения скарно-магнетитовых руд (70%). При проведении экспериментов использовали каустический магнезит ПМК-87, растворы $MgCl_2$ различной плотности, минералы из геологических коллекций. Физико-механические характеристики вяжущих определяли на образцах размером 20x20x20 мм, изготовленных из теста нормальной густоты. Фазовый состав затвердевших материалов оценивали с помощью дифрактометрического анализа и электронной микроскопии.

Сравнительный анализ характеристик вяжущих (табл. 1) дает основание утверждать, что техногенный компонент способствует снижению водопотребности, замедлению схватывания и раннего твердения композиции, обеспечивая сопоставимые показатели прочности камня в возрасте 28 сут и в более поздние сроки. Магнезиальная составляющая активизирует гидратационную способность техногенного компонента, вовлекая его в процессы структурообразования. Смешанные вяжущие по техническим характеристикам не уступают каустическому магнезиту и при этом отличаются повышенной водостойкостью.

Свойства магниальных вяжущих различного состава

Содержание техногенного компонента, %	Расход затворителя, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа			
				на воздухе		во влажной среде	в воде
		начало	конец	3 сут	28 сут	14 сут	
–	51,1	25	50	62	74	30	Разрушение 38
70	28,5	80	145	51	73	52	

Интенсивность твердения смешанного вяжущего определяется гидратационной способностью каустического магнезита и концентрацией соли в затворителе. Скорость гидратации оксида магния, в свою очередь, существенно зависит от размера кристаллов и режима обжига магнезита. Однако не менее важны факторы, регулирующие способность MgO к гидратации на стадии применения вяжущего вещества. Повышение плотности раствора $MgCl_2$ в пределах $1,15$ – $1,40$ г/см³ для каустического магнезита (рис. 1) ограничивает или полностью исключает образование $Mg(OH)_2$ и приводит к росту содержания пентагидрооксихлорида магния $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$, который преобладает в составе кристаллогидратов при использовании растворов плотностью $1,25$ – $1,40$ г/см³. Значительная доля пентагидрооксихлорида магния образуется в ранние сроки, обеспечивая высокие темпы твердения камня.

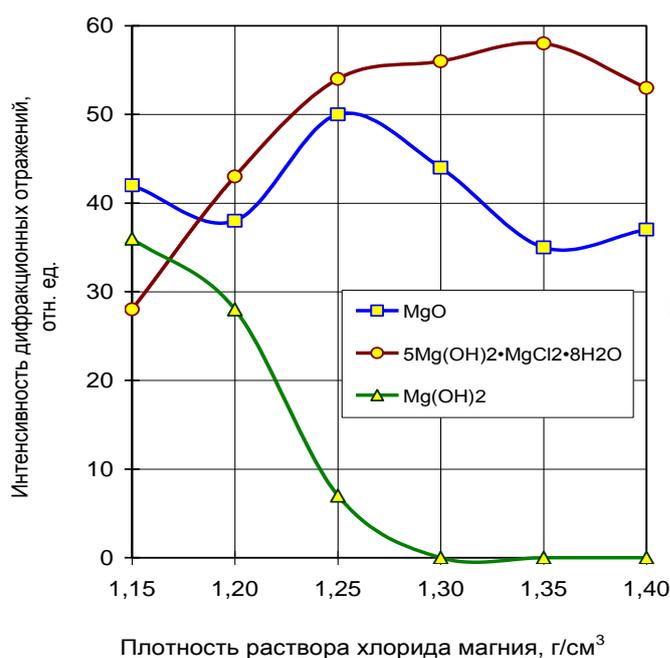


Рис. 1. Влияние плотности затворителя на фазовый состав камня каустического магнезита (7 сут)

В составе вяжущего, затворенного растворами повышенной плотности ($1,35$ и $1,40$ г/см³), идентифицирован гидрат, более насыщенный хлоридом магния: тригидрооксихлорид магния $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$, образующийся при перекристаллизации небольшой части пентагидрооксихлорида магния. Отсутствие четкой связи между концентрацией раствора $MgCl_2$ и степенью гидратации MgO указывает на зависимость активности оксида магния от состава и морфологических характеристик гидратных новообразований.

Концентрация $MgCl_2$ в затворителе определяет также активность воздействия каустического магнезита на твердение техногенного компонента вяжущего. Изменение плотности затворителя практически не отражается на водопотребности смешанного вяжущего, но влияет на сроки схватывания. Увеличение плотности раствора $MgCl_2$ с $1,10$ до $1,22$ г/см³ замедляет схватывание теста. Дальнейшее повышение концентрации соли в растворе сопровождается ускорением потери пластичности массы. При этом период схватывания для всех составов практически одинаков.

Влияние плотности затворителя на прочность смешанного вяжущего наиболее выразительно в ранние сроки твердения. Прочностные показатели, достигнутые при минимальном и максимальном значениях концентрации $MgCl_2$, различаются между собой в 7–8 раз. Наибольшая активизация отходов обогащения достигается при использовании раствора хлорида магния плотностью 1,18–1,30 г/см³ (рис. 2).

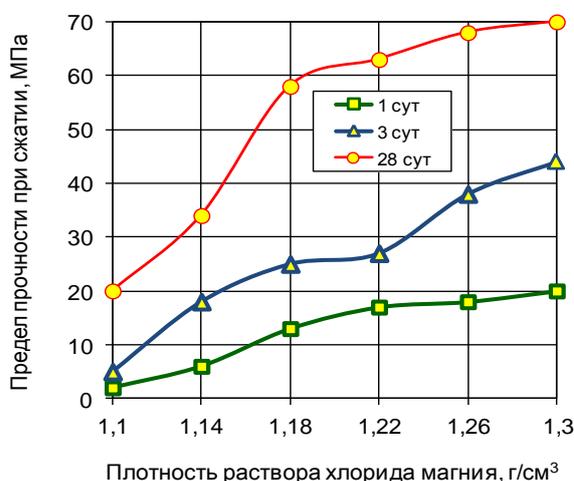


Рис. 2. Влияние плотности затворителя на прочность камня смешанного магниального вяжущего

По данным дифрактометрического анализа, основа фазового состава камня смешанного вяжущего представлена гидратами, характерными для магниального вяжущего оксихлоридного твердения. Определены особенности гидратообразования смешанного магниального вяжущего: повышение активности MgO и увеличение степени его преобразования в гидрооксихлориды магния; преобладание в составе кристаллогидратов пентагидрооксихлорида магния $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$, способствующего интенсивному твердению вяжущего и достижению высокой прочности камня; минимизация содержания брусита за счет связывания его в гидрооксихлориды магния и гидраты на основе природных минералов; возможность раннего образования гидрооксихлоркарбоната магния $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$. Выявлено, что гидрооксихлоркарбонат магния формируется при ограниченном содержании MgO и увеличении плотности раствора $MgCl_2$ (рис. 3). Процессы образования пентагидрооксихлорида и гидрооксихлоркарбоната магния исключают одновременное увеличение содержания гидратных комплексов и предполагают их взаимные превращения. При использовании раствора $MgCl_2$ плотностью 1,24 г/см³ и более возможен переход, степень которого возрастает при уменьшении доли MgO : $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$. Образование гидрооксихлоркарбоната магния не ухудшает прочностных свойств камня, однако вяжущий потенциал данного гидрата не столь высок, как у гидрооксихлоридов магния. Увеличение концентрации хлорида магния в затворителе обеспечивает формирование гидрооксихлоридных комплексов, интенсивно упрочняющих камень вяжущего. Микроконгломератная структура камня смешанного вяжущего формируется на основе сростка из кристаллов гидрооксихлоридов магния и частиц минералов (рис. 4).

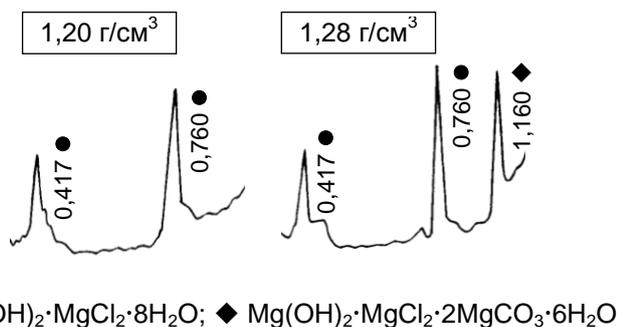


Рис. 3. Дифрактограммы камня смешанного магниального вяжущего, затворенного раствором хлорида магния различной плотности (7 сут)

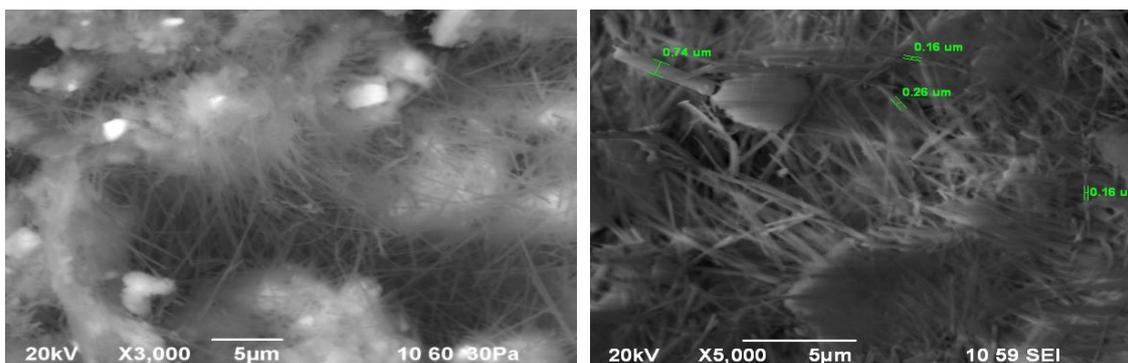


Рис. 4. Микроструктура камня смешанного магниального вяжущего (7 сут)

Техногенный компонент смешанного вяжущего имеет сложный минеральный состав. Исследованы модельные вяжущие на основе каустического магнезита (35%) и одного из минералов-силикатов (65%), затворенные раствором хлорида магния плотностью 1,22 г/см³ (табл. 2). Результаты показали, что наибольшая степень преобразования оксида магния характерна для композиций, содержащих силикаты островной структуры (андрадит и эпидот), которые более склонны к гидролитическому распаду в растворе хлорида магния.

Т а б л и ц а 2

Влияние вида минерала на состав и прочность камня смешанных магниальных вяжущих

Минерал	Предел прочности при сжатии, МПа		Интенсивность дифракционных отражений фаз, отн. ед.					
			MgO (0,210 нм)		Mg(OH) ₂ (0,157 нм)		5Mg(OH) ₂ ·MgCl ₂ ·8H ₂ O (0,750 нм)	
	7 сут	90 сут	7 сут	90 сут	7 сут	90 сут	7 сут	90 сут
–	49	62	100	90	100	93	100	96
Андрадит	42	70	29	24	29	30	60	65
Эпидот	38	60	35	29	33	33	72	73
Альбит	36	59	45	32	–	–	91	104
Диопсид	42	58	43	35	23	25	59	64

Затворитель активизирует обе составляющие смешанного вяжущего, что предполагает возможность влияния способа приготовления на гидратообразование и прочностные свойства композиции. В эксперименте использованы три способа затворения вяжущего: 1 – традиционный, предусматривающий введение раствора хлорида магния в смесь компонентов; 2 – первичный контакт раствора хлорида магния с каустическим магнезитом; 3 – первичный контакт раствора хлорида магния с минеральным компонентом. Характер влияния способа приготовления определяется составом вяжущего и плотностью затворителя. Например, для интенсивного твердения магниального вяжущего, содержащего андрадит, целесообразно затворение смеси компонентов, обеспечивающее максимальное количество гидроксихлоридов магния. Результаты дифрактометрического анализа указывают на сокращение доли негидратированного оксида магния при реализации второго способа на 9 и 35% по сравнению с первым и третьим способами соответственно. Содержание 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, зависящее от вещественного состава вяжущего, в данной композиции максимально при затворении смеси компонентов. С увеличением концентрации MgCl₂ чувствительность композиции к особенностям приготовления снижается. Наибольшее упрочнение вяжущего при использовании раствора MgCl₂ плотностью 1,25 г/см³ отмечается при затворении смеси компонентов. Между степенью гидратации MgO и активностью вяжущего, а также между концентрацией раствора MgCl₂ и количеством гидратированного MgO не наблюдается четкой зависимости.

Важный показатель активности вяжущего – характер гидратации при длительном твердении. Исследованы смешанные вяжущие, затворенные раствором MgCl₂ плотностью 1,25 г/см³ и твердевшие в различных средах в течение пяти лет. Прочностные свойства сме-

шанного магнезиального вяжущего проявляют чувствительность к технологии затворения на протяжении длительного периода твердения. Первичный контакт каустического магнезита с затворителем способствует ускорению твердения и повышению прочностных показателей на 40% (1 сут) и на 11% (5 лет). Сравнительный анализ дифрактограмм композиций различного приготовления выявил, что в составе камня вяжущего на основе активированного каустического магнезита (второй способ) содержится повышенное количество магниевых кристаллогидратов. Это коррелируется с характером изменения содержания несвязанного оксида магния, которое в составе такого вяжущего почти на 12% меньше, чем в составе вяжущего традиционного приготовления. Однако при использовании традиционного способа повышенную активность проявляет техногенный компонент. Очевидно, что предварительная активизация части каустического магнезита раствором хлорида магния инициирует процесс формирования гидроксихлоридов магния, обеспечивающих высокую раннюю прочность камня.

Стабильное увеличение прочности материала воздушного твердения свидетельствует о продолжающихся во времени процессах формирования структуры. По данным дифрактометрического анализа, кристаллическую основу камня образуют гидроксихлоридные комплексы, сформированные на начальных этапах гидратации. Наибольшая интенсивность дифракционных отражений характерна для пентагидроксихлорида магния $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В меньшем количестве затвердевший камень содержит другие новообразования: тригидроксихлорид магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и гидроксихлоркарбонат магния $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5). Наличие до 20% свободного MgO указывает на неполную реализацию вяжущих свойств компонента, который следует рассматривать как ресурс для возможного дальнейшего гидратообразования.

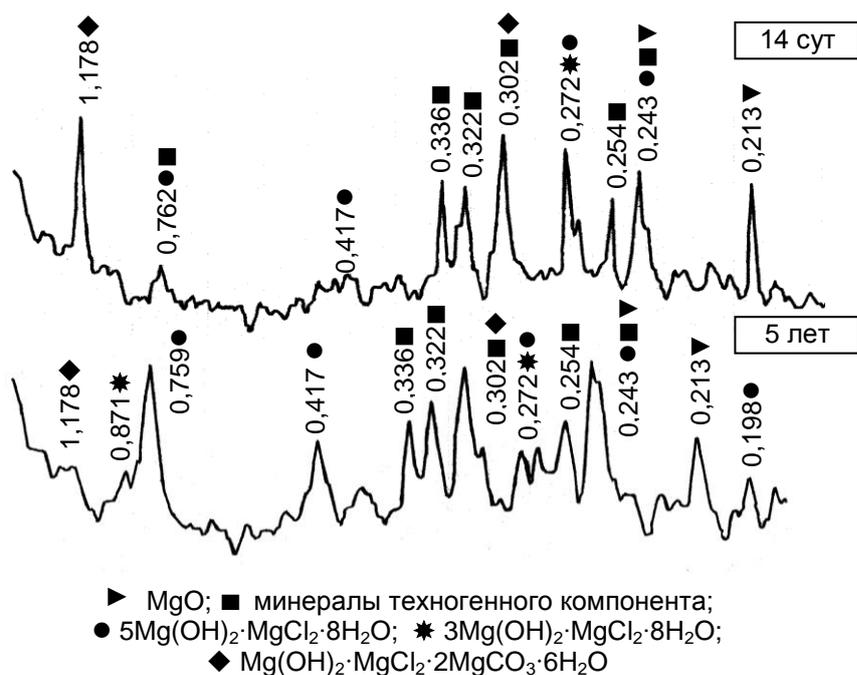


Рис. 5. Дифрактограммы камня смешанного магнезиального вяжущего различных сроков воздушного твердения

Прочность образцов длительного водного твердения составляет 30% от прочности образцов, твердевших на воздухе в течение 28 сут. В камне содержится $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образовавшийся при распаде большого количества гидратных комплексов; сохраняется до 5–10% исходного MgO (рис. 6). Появление дифракционных отражений $d = 0,222, 0,246, 0,350, 0,371$ нм позволяет сделать вывод о присутствии гидросиликатов магния. Устойчивость пентагидроксихлорида магния в водной среде зависит от состава вяжущего и затворителя, а также от длительности воздействия воды. Значительное содержание пентагидроксихлорида магния при отсутствии или ограниченном количестве слабозакристаллизованных и аморфных образований повышает уязвимость кристаллической структуры камня к воздействию воды.

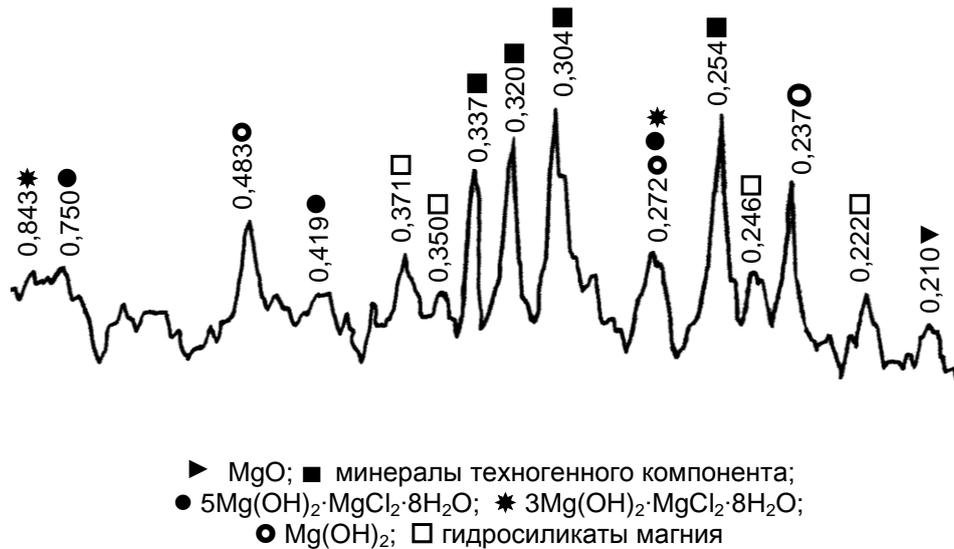


Рис. 6. Дифрактограмма камня смешанного магнезиального вяжущего длительного водного твердения (5 лет)

Стабильность пентагидрооксихлорида магния характерна и для камня более длительного твердения (рис. 7). Данные дифрактометрического анализа вяжущих, твердевших в течение девяти лет, показывают, что кристаллическую основу камня образует пентагидрооксихлорид магния. Структура камня смешанного вяжущего долгосрочного твердения отличается конгломератным строением и более плотной упаковкой составляющих (рис. 8). На основе полиминерального техногенного компонента образуются преимущественно аморфные гидраты, которые создают матрицу камня вяжущего, обеспечивают его упрочнение и устойчивость к деструктивным процессам.

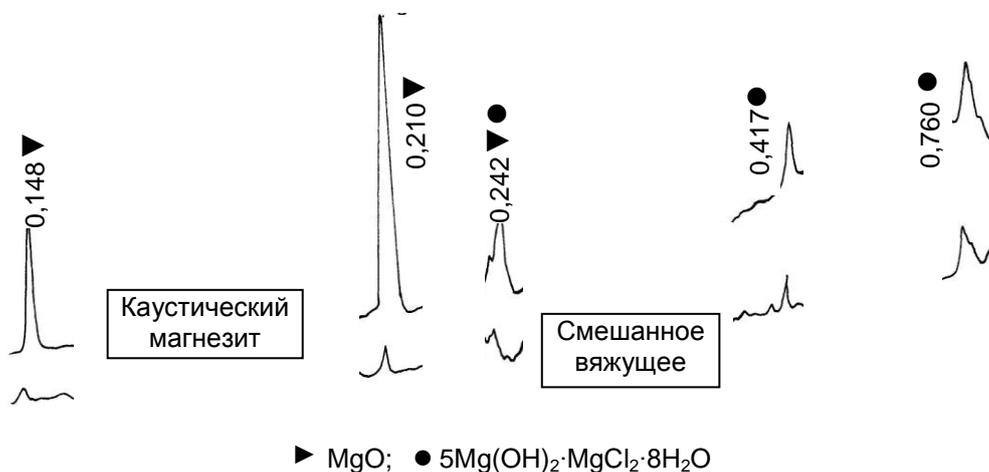


Рис. 7. Дифрактограммы камня магнезиальных вяжущих длительного твердения (9 лет)

В камне вяжущих длительного твердения сохраняется негидратированный оксид магния, содержание которого значительно в каустическом магнезите. Следовательно, в магнезиальных вяжущих не реализуется часть химически активного и дефицитного компонента. Это свидетельствует о необходимости поиска способов более полного вовлечения магнезиальной составляющей в процессы гидратации, что обеспечит упрочнение структуры материала.

Композиции из каустического магнезита и техногенного компонента расширяют ассортимент магнезиальных вяжущих, эффективно используемых для получения строительных материалов различной структуры. Назначение смешанных вяжущих определяется свойствами минерального компонента. Разработанные вяжущие на основе отходов обогащения скарново-

магнетитовых руд целесообразно применять при изготовлении материалов плотного строения в сочетании с древесным или другим заполнителем. Например, композиции, содержащие 45–50% смешанного вяжущего, 5–15% древесных опилок, 0–35% кварцевого песка, характеризуются средней плотностью 1400–2100 кг/м³, а их прочность при изгибе к 28 сут достигает 15–19 МПа, при сжатии – 45–70 МПа. Повышенная плотность и весьма пестрый минеральный состав техногенного компонента, а также значительная доля аморфных гидратов в затвердевшем камне затрудняют получение эффективных теплоизоляционных пенобетонов из смешанного вяжущего.

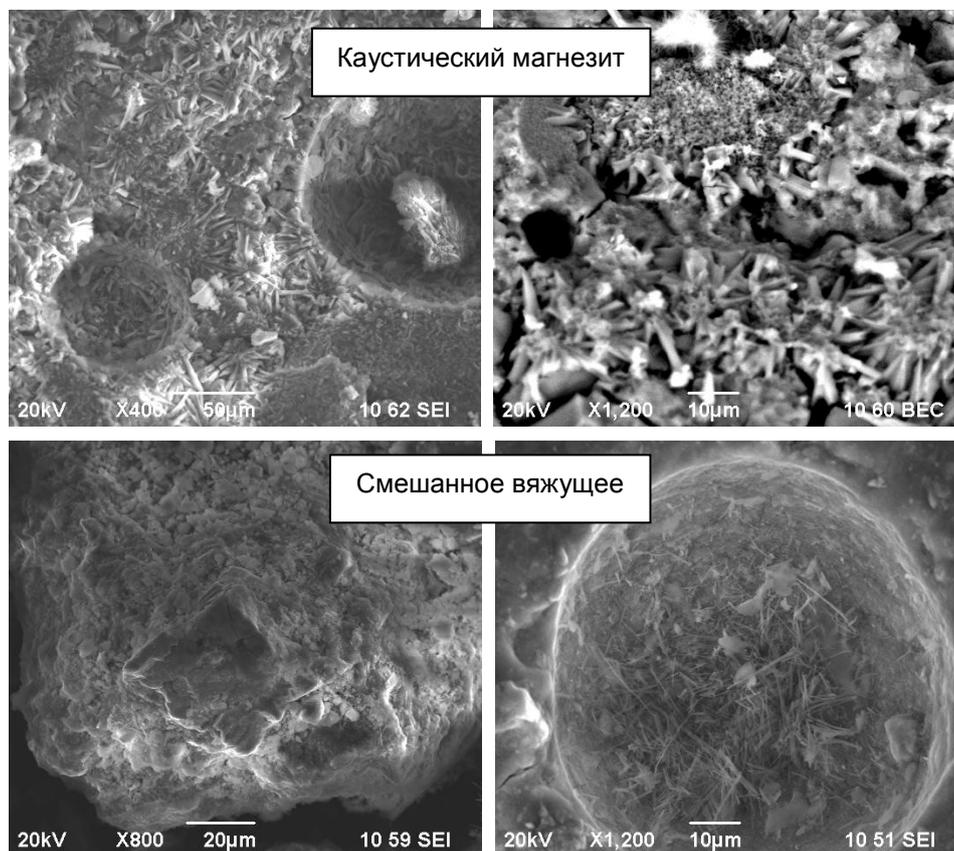


Рис. 8. Микроструктура камня магниезальных вяжущих длительного твердения (9 лет)

Каустический магнезит представляет собой малоэнергоёмкое вяжущее благодаря невысокой температуре разложения магниезальных карбонатных пород. Преимущество технологии получения смешанного магниезального вяжущего заключается в минимизации содержания обжигового компонента. Замена 70% каустического магнезита отходами обогащения скарново-магнетитовых руд обеспечивает экономию 64 кг усл. топлива на 1 т вяжущего. Это предотвращает выбросы в атмосферу немалых объемов вредных продуктов сгорания топлива [4]. Снижение расхода карбонатного сырья способствует сокращению выбросов технологического CO₂ на 0,7 кг/кг вяжущего. Эффективность смешанного магниезального вяжущего определяется возможностью получения высококачественного малоэнергоёмкого бесцементного материала на основе многотоннажных техногенных отходов.

Выводы

Магниезальная оксихлоридная активизация техногенного полиминерального материала позволяет получать смешанное вяжущее, не уступающее по основным показателям каустическому магнезиту. Усложнение состава магниезального вяжущего вследствие введения дополнительного компонента обеспечивает следующие преимущества:

- ◆ повышение реализации вяжущих свойств каустического магнезита за счет увеличения гидратационной активности оксида магния и степени его преобразования в гидрооксихлоридные комплексы;
- ◆ уплотнение структуры камня вяжущего, формируемой при участии кристаллических и аморфных гидратов, различающихся по составу и строению;
- ◆ расширение возможностей регулирования гидратообразования и свойств материала ввиду повышенной чувствительности многокомпонентного вяжущего к изменению состава и способа приготовления;
- ◆ ресурсосбережение при производстве и применении вяжущего в результате замены значительной части дефицитного каустического магнезита техногенным материалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верещагин В. И., Смирнская В. Н., Эрдман С. В. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // Стекло и керамика. – 1997. – № 11. – С. 33–37.
2. Козлова В. К., Свит Т. Ф., Гришина М. Н. Фазовый состав водостойкого магнезиального камня // Резервы производства строительных материалов: Материалы междунар. науч.-техн. конф. – Барнаул, 1997. – С. 27–31.
3. Мирюк О. А., Ахметов И. С. Вяжущие вещества из техногенного сырья. – Рудный: Рудненский индустр. ин-т, 2002. – 250 с.
4. Росляков П. В., Ионкин И. Л., Егорова Л. Е. Система непрерывного мониторинга и контроля вредных выбросов ТЭС в атмосферу. – М.: МЭИ, 2000. – 158 с.

ШЛИКЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

***М. А. Семин (semin@inbox.ru), А. А. Егоров, П. Н. Новоселова,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва***

Ключевые слова: высокопористые ячеистые материалы, шликерная технология, стекло пироксенового состава, реологические свойства шликера

Key words: porous highcell ceramization material, slip forming technology, pyroxene glasses, flow properties of slip

Технический прогресс невозможен без создания материалов с заранее заданными физико-механическими свойствами. К таким материалам относятся высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ). Сочетание конструктивной прочности, высокой проницаемости, низкого гидравлического сопротивления и развитой удельной поверхности обуславливает эффективность их применения в химической, металлургической, медицинской промышленности и других областях [1].

Актуальная проблема современной науки и техники – изыскание экономичных ВПЯМ, характеризующихся улучшенными физико-химическими и механическими свойствами. Одно из перспективных направлений создания новых видов ВПЯМ предполагает получение их на основе стеклокристаллических композиций. Технология производства таких материалов может обеспечить их заданные характеристики при относительно низкой температуре обжига. Использование недорогого сырья способствует снижению себестоимости готовой продукции.

В РХТУ им. Д. И. Менделеева ведется разработка стеклокристаллических ВПЯМ пироксеновой системы.

Для синтеза новых стеклокристаллических ВПЯМ применяли хорошо зарекомендовавший себя метод дублирования полимерной матрицы, который заключается в нанесении порошка стекла на поверхность органической структурообразующей матрицы с последующим спеканием этого слоя и удалением матрицы путем термодеструкции (см. схему) [2]. В качестве органической структурообразующей матрицы использован пенополиуретан, структура которого представляет собой пространственный каркас, образованный перемычками, имеющи-