

05.23.05

3-623

На правах рукописи



Зимич Вита Васильевна

ЭФФЕКТИВНЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ С ПОНИЖЕННОЙ ГИГРОСКОПИЧНОСТЬЮ

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск 2010

Работа выполнена на кафедре «Строительные материалы» ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

Научный руководитель	Доктор технических наук, доцент Крамар Людмила Яковлевна
Официальные оппоненты	Доктор технических наук, профессор Прокофьева Валентина Васильевна Кандидат технических наук, ст. науч- ный сотрудник Абызов Александр Николаевич
Ведущая организация	ГОУ ВПО «Курганская государствен- ная сельскохозяйственная академия»

Защита состоится «12» мая 2010 г. в 9:00 на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, главный корпус, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

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, диссертационный совет ДМ 212.298.08, ученому секретарю Трофимову Б. Я.

Автореферат разослан «06» апреля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., проф., советник РААСН



Б.Я. Трофимов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Для современной российской промышленности строительных материалов и строительства в целом важной задачей является повышение качества материалов и изделий при снижении затрат на их производство.

В связи с ужесточением теплотехнических требований к стеновым конструкциям особенно востребованы высокоэффективные стеновые теплоизоляционные материалы. Чаще всего для производства таких изделий используют портландцемент и известково-кремнеземистое вяжущее, что требует увеличения затрат на дорогостоящее оборудование и энергию для проведения тепло-влажностной обработки. В отличие от материалов на основе этих вяжущих, магниезиальные изделия характеризуются быстрым набором прочности в естественных условиях. Поэтому большой интерес представляет использование магниезиальных вяжущих, позволяющих получать высокопрочные, экологичные и биостойкие материалы строительного назначения.

Одной из причин, сдерживающих широкое применение хлормagneзиальных вяжущих в промышленности строительных материалов, является их высокая гигроскопичность, что приводит к снижению эксплуатационных свойств получаемых материалов. Распространенным способом регулирования свойств магниезиальных вяжущих и материалов на их основе является использование добавок. Наиболее часто применяемыми добавками являются побочные продукты промышленности в виде шлака, шлама, золы-унос ТЭС, микрокремнезема, пиритных огарков и т.д. Однако их влияние на гигроскопичность магниезиальных композиций в настоящее время изучено недостаточно. В связи с этим возникает необходимость в поиске добавок, позволяющих целенаправленно формировать структуру магниезиального камня с низкими гигроскопичностью и усадкой при обеспечении высоких показателей по прочности, водостойкости и морозостойкости. Это позволит расширить номенклатуру вяжущих веществ, используемых в строительстве, создать новые эффективные магниезиальные материалы с высокой конкурентоспособностью и улучшить экологическую обстановку промышленных регионов.

Таким образом, получение высокоэффективного магниезиального камня и материалов на его основе с низкой гигроскопичностью путем модифицирования является актуальной научной и производственной задачей.

Работа выполнялась по заказу ООО «НПК «Фибролит», г. Сатка; ООО «Никомогнеупор», г. Нижний Тагил; ООО «Оренбургские минералы», г. Орск. Тематика исследований была поддержана Правительством Челябинской области в 2007 г.

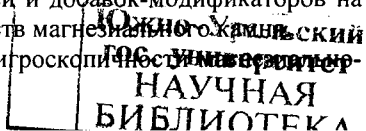
Цель работы и задачи исследования

Цель диссертационной работы:

Получить магниезиальный камень с низкой гигроскопичностью и разработать на его основе высокоэффективные теплоизоляционные и отделочные материалы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Установить причины высокой гигроскопичности магниезиального камня.
2. Исследовать влияние различных затворителей и добавок-модификаторов на формирование фазового состава, структуры и свойств магниезиального камня.
3. Выявить рациональные способы снижения гигроскопичности магниезиального камня.



4. Изучить влияние выбранных добавок на структуру и эксплуатационные характеристики хлормagneзиального камня в разные сроки твердения и определить их оптимальные дозировки.

5. Разработать магнезиальный газобетон и сухие строительные смеси на основе модифицированного хлормagneзиального вяжущего.

Научная новизна работы

1. Раскрыт механизм снижения гигроскопичности хлормagneзиального камня при модифицировании его структуры комплексными добавками, содержащими катионы двух- и трехвалентного железа одновременно. Катионы двухвалентного железа за счет встраивания в структуру оксигидрохлоридных фаз замещают эквивалентное количество катионов магния, а катионы трехвалентного железа адсорбируются на гидратных фазах хлормagneзиального камня и снижают их поверхностный заряд.

2. Установлено, что кремнеземистая составляющая, присутствующая в промышленном отходе изопропилового спирта (ПОС) и в шлаке никелевого производства, способствует формированию в структуре труднорастворимых гидросиликатов магния и кальция соответственно и приводит к повышению водостойкости магнезиального камня при сохранении низкой гигроскопичности.

Практическая значимость работы и внедрение результатов

1. Разработан и внедрен на ООО «НПК «Фибролит» (г. Сатка, Челябинская обл.) способ повышения водостойкости и снижения гигроскопичности магнезиального фибролита путем затворения вяжущего раствором ПОС. Экономический эффект от производства фибролитовых плит на растворе ПОС составил 660 руб. на 1 м³.

2. Разработана и внедрена в производство на ООО «Никомогнеупор» (г. Н. Тагил, Свердловская обл.) технология вяжущего с оптимальным количеством модифицирующих добавок, позволяющих получить магнезиальный материал с пониженной гигроскопичностью.

3. Разработаны рецептуры и предложены технологические схемы производства конструкционного и конструкционно-теплоизоляционного магнезиального газобетона неавтоклавного твердения с маркой по плотности D 500...D 1000, а также сухих строительных смесей для наружного и внутреннего применения на основе модифицированного хлормagneзиального вяжущего, соответствующие требованиям стандартов. Экономический эффект от производства магнезиальной ССС составляет до 3200 руб. с 1 т.; себестоимость 1 м³ магнезиального газобетона с заполнителями снижается на 343,84...443,81 руб.

Автор защищает

1. Влияние особенностей фазового состава магнезиального камня на его гигроскопичность и другие свойства.

2. Способ повышения водостойкости сульфомagneзиального камня путем затворения вяжущего раствором ПОС.

3. Результаты исследований фазового состава, структуры и свойств магнезиального камня в присутствии добавок-модификаторов и различных затворителей.

4. Способ снижения гигроскопичности хлормagneзиального камня путем введения добавок, имеющих катионы двух- и трехвалентного железа одновременно.

5. Разработанную технологию производства магнезиальных изделий строительного назначения: конструкционного и конструкционно-теплоизоляционного маг-

незиального газобетона, сухих строительных смесей для наружного и внутреннего применения на основе модифицированного вяжущего.

Достоверность

Достоверность научных результатов и выводов по работе обеспечена использованием стандартных методов и поверенного оборудования при проведении испытаний, количеством и точностью повторных испытаний, обеспечивающих достоверную вероятность 0,95. Адекватность полученных математических моделей оценивали с помощью критерия Фишера. Структурные исследования фазового состава проводили с применением комплекса физико-химических методов анализа: дифференциально-термического, рентгенофазового, химического и электронной растровой микроскопии с локальным рентгеновским микроанализатором.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на ежегодных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ в 2008, 2009 г.г.; на региональной научно-практической конференции в г. Челябинске, 2008 г.; на Международных научно-технических конференциях в г. Уфе, 2009 г., г. Ростов-на-Дону в 2009 г.; на Международном совещании по химии и технологии цемента в г. Москве, 2009 г. Разработанный магнезиальный газобетон получил диплом на выставке «Стройэкспо. ЖКХ: Новые стандарты – 2008» в г. Челябинске.

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 15 работах, в том числе 2 – в рекомендованных ВАК журналах по направлению «Архитектура и строительство», один патент на изобретение: «Композиция на основе хлормагнезиального вяжущего» № 2380334 от 27.01.10. Подана заявка на изобретение «Сульформагнезиальное вяжущее» и получено решение о выдаче патента № 2008146804/03 (061159)».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов и 2 приложений; изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 33 таблицы; 48 рисунков; список используемой литературы из 178 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен аналитический обзор состояния вопроса. Рассмотрены особенности гидратации, структурообразования и формирования свойств магнезиального вяжущего и изделий на его основе при использовании различных затворителей.

Изучением закономерностей формирования структуры и свойств магнезиальных материалов занимались многие российские и зарубежные ученые: О. Б. Адомавичутте, А. А. Байков, П. И. Баженов, С. Р. Барри, Е. И. Вель, А. Я. Вайвад, В. И. Верещагин, И. П. Выродов, Б. П. Гончаров, Д. Е. Девис, Н. В. Зырянова, А. С. Каминаскас, И. С. Килессо, А. М. Кузнецов, Т. В. Кузнецова, Л. Я. Крамар, В. К. Козлова, О. Ларманн, Б. Маткович, О. П. Мчедлов-Петросян, Т. Мэдо, Н. И. Пивень, В. В. Прокофьева, В. С. Рамачандран, В. О. Робинзон, М. Сорель, Б.Я. Трофимов, Л. Б. Хорошавин, В. В. Шелягин, М. П. Элинз, С. В. Эрдман и другие. Работы этих исследователей направлены в основном на получение магнезиального вяжущего, изучение процессов его гидратации, повышение прочности магнезиального камня, увеличение его водостойкости и стойкости к трещинообра-

зованию при использовании различных затворителей (растворы хлорида магния, сульфата магния или железа и др.) и модифицирующих добавок. Однако вопросом снижения гигроскопичности практически никто не занимался. Поэтому для расширения ассортимента магнезиальной продукции строительного назначения необходимо выявить основные причины, вызывающие повышение гигроскопичности, увеличение влажности и теплопроводности, а также снижение прочности магнезиальных материалов в процессе их эксплуатации.

При постоянных условиях окружающей среды адсорбция паров воды на поверхности твердого тела протекает в три этапа.

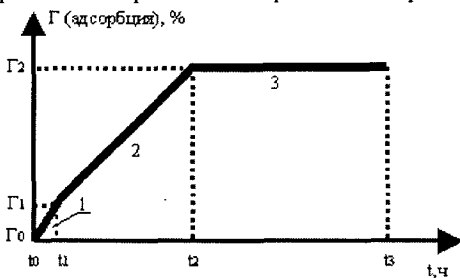


Рис. 1 – Изменение величины адсорбированной влаги при фиксированных условиях окружающей среды

Первый этап, отраженный на диаграмме участком $\Gamma_0\text{--}\Gamma_1\text{--}t_0\text{--}t_1$ (рис. 1), соответствует химической адсорбции, при которой пары воды адсорбируются на поверхности твердого тела слоем в одну молекулу. Величина химически адсорбированной влаги $\Gamma_0 - \Gamma_1$ зависит от особенностей фазового состава, структуры и пористости твердого тела, его удельной поверхности, а также наличия свободных связей на поверхности материала.

Второй участок диаграммы соответствует физической адсорбции, определяется поверхностным зарядом твердого тела и условиями окружающей среды. В зависимости от величины заряда на поверхности частиц может адсорбироваться разное количество слоев молекул воды.

Третий участок соответствует адсорбционному равновесию, которое наступает в результате полной нейтрализации поверхностного заряда, при этом величина адсорбции становится постоянной и соответствует Γ_2 . Адсорбционное равновесие, при изменении состояния окружающей среды, может сдвигаться в сторону увеличения или уменьшения количества адсорбированных на поверхности материала молекул воды. При этом толщина адсорбционного слоя в значительной мере зависит также от поверхностного заряда материала.

Известные в настоящее время способы снижения гигроскопичности были разработаны О. Б. Адомавичутте, С. В. Эрдман, М. П. Элинзом, А. М. Кузнецовым, которые видели решение этой проблемы в формировании фазового состава камня с низкой гигроскопичностью при использовании сульфатного затворителя. Но сульфомагнезиальный камень имеет прочность вдвое меньше оксихлоридного, что значительно сужает область его использования.

Исходя из этого, была выдвинута **рабочая гипотеза:**

Эффективным способом снижения гигроскопичности магнезиальных материалов может стать нейтрализация заряда поверхности гидратных новообразований путем введения в структуру противоположно заряженных ионов. Учитывая, что структурообразующие фазы хлормагнезиального камня заряжены отрицательно, то для нейтрализации его поверхности необходимы добавки, способные к диссоциации при гидролизе с образованием положительно заряженных ионов двух- и трех-

валентных металлов, таких как железо, цинк, алюминий.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов и описаны методы комплексного исследования свойств и структуры магнезиального камня и изделий на его основе.

Для проведения исследований и разработки составов применяли материалы:

– магнезиальное вяжущее – ПМК-75 (ОАО «Комбинат «Магнезит», г. Сатка), по ГОСТ 1216-87, ТУ 5745-004-70828456-2005;

– модифицирующие добавки, содержащие катионы двух- и трехвалентных металлов (сульфат железа (II), оксид железа (III), гидроксид железа (III), сульфат цинка (II) марок ЧДА; оксид алюминия (III) технический (Г-00) ОАО «Ачинский глиноземный комбинат»; железорудный конгломерат ООО «Бакальские рудники»; шлак от производства никеля (далее шлак) ОАО «УфалейНикель»);

– затворители: хлорид магния по ГОСТ 7759-73, сульфат магния по ГОСТ 4523-77, продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитоммагнезитом в производстве изопропилового спирта (ПОС) согласно ТУ 2141-003-46754744-2007.

– заполнители: пески Калачевского и Белоносовского месторождения фр. 0...0,315 мм (ГОСТ 8736-93), мраморная крошка фр. 0...1,25 мм (ГОСТ 22856-89) производства ОАО «КоелгаМрамор»; вспученный вермикулит фр. 0...1,25 мм (ГОСТ 9757-90) производства ЗАО «Уралграфит»;

– газообразователь: 30 %-ная перекись водорода по ГОСТ 177-88.

Образцы до испытаний твердели в естественных условиях при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$. Изучение свойств магнезиальных композитов осуществляли в соответствии с требованиями действующих государственных стандартов и технических условий. Исследования структуры и фазового состава магнезиального камня проводили с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового методов анализа, электронной микроскопии и локального рентгеновского микроанализатора. С целью создания математических моделей исследуемых процессов и их статистического анализа использовали математическое планирование эксперимента. Адекватность полученных моделей оценивали с помощью критерия Фишера.

В третьей главе рассмотрены два способа снижения гигроскопичности магнезиального камня и приведены результаты исследований влияния затворителей и добавок-модификаторов на процессы структурообразования и свойств полученного камня.

В качестве затворителей применяли водные растворы хлорида, сульфата магния а также сульфатсодержащий отход промышленности ПОС. Модифицирующие добавки вводили в количестве 5 % от массы вяжущего.

Первый способ снижения гигроскопичности заключается в замене хлоридного затворителя на сульфатный. При изучении процесса гидратации и свойств сульфомагнезиального камня установили, что с повышением плотности затворителя от 1,14 до 1,22 г/см³ наблюдаются следующие изменения:

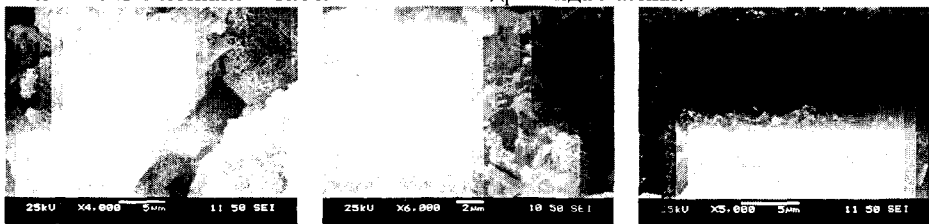
1) прочность камня в возрасте 28 суток увеличивается почти вдвое;

2) водостойкость повышается в 1,5 раза вследствие снижения количества гидроксида магния с 30 до 20 % и увеличения доли малорастворимых оксигидросульфатов магния: $(\text{Mg}_4\text{O}_3\text{SO}_4) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; $(\text{Mg}_6(\text{OH})_{10}\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $3\text{MgO} \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;

3) величина гигроскопичности снижается в 3 раза (с 3,4 до 1%);

4) удельная поверхность структурообразующих фаз снижается почти в полтора раза (с 36 ± 2 до 23 ± 2 м²/г).

Изучение сульфомагнезиального камня с помощью электронной микроскопии (рис. 2) показало, что камень, полученный при затворении вяжущего водным раствором $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ плотностью 1,14...1,16 г/см³, в марочном возрасте (28 суток) имеет неоднородную структуру, состоящую из сростков тончайших пластинок гидроксида магния, напоминающих соты. Это свидетельствует о том, что низкая водостойкость и прочность, а также повышенная гигроскопичность сульфомагнезиального камня связаны с высокой пористостью исследуемой структуры и преобладанием в ней гидроксида магния. При повышенных плотностях затворителя (1,18...1,22 г/см³) структура магнезиального камня представлена в основном плотными сростками гидрооксисульфата и гидросульфатов магния, способных блокировать в объеме гидроксид магния. В результате формируется плотный и однородный камень с пониженным количеством гидроксида магния.



плотность 1,14 г/см³

плотность 1,18 г/см³

плотность 1,22 г/см³

Рис. 2 – Структура поверхности скола сульфомагнезиального камня в 28 суток

Таким образом, для максимального снижения гигроскопичности сульфомагнезиального камня необходимо формировать структуру из гидрооксисульфатных фаз, обладающих низким поверхностным зарядом и небольшой удельной поверхностью, что возможно при затворении вяжущего раствором сульфата магния с плотностью 1,18...1,22 г/см³. Однако прочность сульфомагнезиального камня почти вдвое ниже хлормагнезиального, при этом сульфат магния в 1,5 раза дороже хлорида магния. Поэтому для повышения эксплуатационных характеристик магнезиальных материалов и снижения затрат на их производство использовали в качестве затворителя для сульфомагнезиального вяжущего раствор ПОС (табл. 1).

В результате исследований выявлено, что применение ПОС в качестве затворителя позволяет получать магнезиальный камень с низкой гигроскопичностью и способствует повышению водостойкости до 0,73. Это вызвано изменениями фазового состава. По данным РФА, структура такого камня содержит значительное количество труднорастворимых гидросиликатов магния, образовавшихся в результате взаимодействия MgO с силикатным гелем ПОС. Следовательно, для получения низкогигроскопичного магнезиального материала, не требующего высокой прочности, вяжущее целесообразно затворять отходом производства, например, ПОС.

Для повышения прочности магнезиальных материалов рационально использовать второй способ снижения гигроскопичности, который заключается во введении добавок-модификаторов в состав вяжущего при затворении полученной смеси раствором хлорида магния. С целью снижения гигроскопичности хлормагнезиального вяжущего проводили исследования влияния различных добавок на свойства и

структуру камня.

Влияние добавок на свойства магнезиального камня определяется:

1) их способностью к диссоциации при взаимодействии с водным раствором соли магния;

2) величиной заряда катионов добавки и их ионным радиусом;

3) возможным участием в процессах структурообразования камня.

Кроме этого установлено, что добавки, не способные к диссоциации на катионы и анионы в растворах хлорида магния (табл. 1), не участвуют в процессах гидратации и структурообразования, а лишь неравномерно распределяются на поверхности гидратных фаз. Это приводит к формированию неоднородной структуры камня, не позволяет снизить его гигроскопичность, которая при введении нерастворимых добавок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ практически не меняется в сравнении с камнем без добавок. Фазовый состав камней с такими добавками представлен в основном пентаоксигидрохлоридом и гидроксидом магния, при этом комплексные алюминий- или железосодержащие гидратные фазы не образуются. В результате этого поверхностный заряд камня практически не изменяется (рис. 3 а). Изучение сколов поверхностей камней в отраженных электронах показало (рис. 4 а, б, в), что эти добавки распределяются по поверхности структурообразующих минералов, без встраивания в них. Это также подтверждается данными локального рентгеновского анализа, показывающего, что практически вся добавка беспорядочно распределяется на поверхности гидратных фаз.

Табл. 1 – Свойства модифицированного магнезиального камня в зависимости от вида затворителя и особенностей различных добавок

Затворитель	Вид добавки	Валентность катиона	Рас-творимость	Ионный радиус, Å	Гигро-скопичность, %	Водо-стойкость	Прочность в 28 сутки, МПа
ПОС	-	-	-	-	1,94	0,73	30,1
Хлорид магния, $\rho=1,24$ г/см ³	-	-	-	-	8,00	0,60	57,5
	Оксид алюминия	Al^{3+}	Н*	0,57	7,70	0,65	47,8
	Оксид железа (III)	Fe^{3+}	Н*	0,7	7,80	0,70	50,5
	Гидроксид железа (III)	Fe^{3+}	Н*	0,7	7,90	0,71	53,9
	Железорудный конгломерат	Fe^{2+} , Fe^{3+}	Р*	0,7-0,8	1,74	0,77	73,6
	Шлак от производства никеля	Fe^{2+} , Fe^{3+}	Р*	0,7-0,8	2,57	0,78	70,4
	Сульфат железа (II)	Fe^{2+}	Р*	0,8	3,20	0,77	64,9
Сульфат цинка (II)	Zn^{2+}	Р*	0,83	3,00	0,78	45,3	

* Р – растворимые; Н – нерастворимые

Добавки, легко диссоциируемые на простые ионы при гидролизе, обладают высокой адсорбционной способностью. Так, сульфат цинка и железа, образующие двухвалентные катионы, снижают гигроскопичность и повышают водостойкость модифицированного камня. Добавки шлака и железорудного конгломерата, содержащих катионы двух- и трехвалентного железа, позволяют повысить водостой-

кость и в большей степени снизить гигроскопичность камня. При введении этих добавок катионы двухвалентного железа, замещая часть катионов магния, встраиваются в структуру оксигидрохлоридов и образуют новые нерастворимые железосодержащие соединения. При этом катионы трехвалентного железа в оптимальном количестве адсорбируются на поверхности гидратных фаз камня, блокируя ее и нейтрализуя отрицательный заряд ионов хлора, в результате чего гигроскопичность магнезиального камня снижается (рис. 3 б). Это подтверждает выдвинутую гипотезу о влиянии катионов металлов на изменение поверхностного заряда.

Повышенное содержание катионов железа в составе вяжущего приводит к увеличению гигроскопичности камня вследствие притягивания избыточными катионами значительного количества диполей воды и разрыхления структуры гидроксидом железа (рис. 3 в).

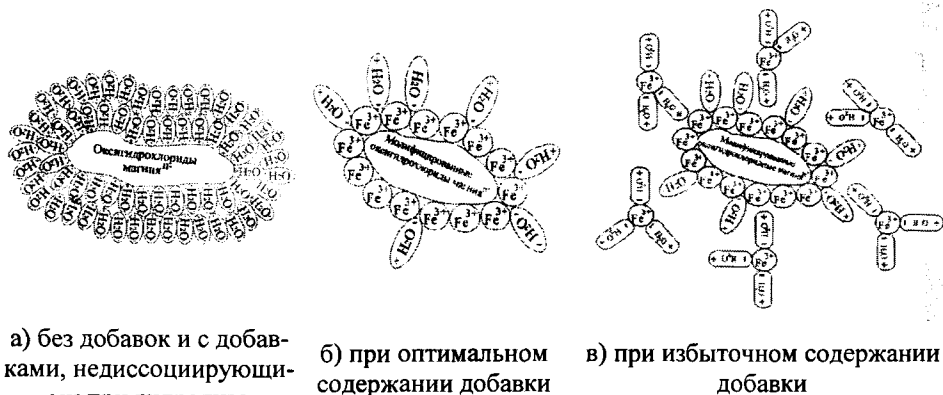


Рис. 3 – Модели адсорбции воды и катионов металлов на поверхности гидратных фаз (на примере катионов железа) хлормagneзиального камня

Рассмотренные добавки также оказывают влияние на прочность хлормagneзиального камня, ускоряя процесс гидратации вяжущего за счет активизации пережога MgO и уплотняя структуру камня. Это подтверждается его фазовым составом и структурой (рис. 4 д, е, ж, з).

Структура камня, модифицированного железорудным конгломератом, представлена кроме пентаоксигидрохлорида и гидроксида магния, новыми образованиями, такими как $Mg_7 \cdot Fe_4 O_{13} \cdot 10H_2O$, $(Mg,Fe)(OH)_2$ и $\gamma-FeO(OH)$. Причем межплоскостные расстояния пентаоксигидрохлорида магния и оксигидроферрита, а также гидроксида магния и амакинита близки, что подтверждает встраивание катионов в структуру гидратов. При гидратации вяжущего с добавкой шлака структура камня дополнительно включает, помимо перечисленных фаз, низкоосновные гидросиликаты кальция типа конотлита ($6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$); тоберморита ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$) и гиролита ($2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$). Камень с сульфатом железа дополнительно содержит гидросульфат и гидрохлорид оксида железа. В случае введения сульфата цинка в хлормagneзиальном камне помимо основных гидратных фаз образуются ещё гидрохлорид оксида цинка.

Исследования сколов магнезиального камня с помощью локального рентгенов-

сого анализа показали присутствие в пентаоксигидрохлориде магния некоторого количества железа (2,24...2,65 %). Это подтверждает способность катионов двухвалентного железа замещать катионы магния с образованием минералов, обладающих большей прочностью и меньшей гигроскопичностью. Катионы цинка в количестве 2,5 % также встраиваются в структуру оксигидрохлорида магния, но это приводит к формированию менее прочных гидратных образований (табл. 1). Структура камня в присутствии добавок железа формируется новообразованиями пластинчатого габитуса, плотно расположенных друг к другу. Кроме того отмечено, что существующие в камне поры и трещины в процессе твердения постепенно зарастают новообразованиями из пентаоксигидрохлорида магния без включения катионов железа и цинка. Это позволяет утверждать, что внедрение катионов железа и цинка в структуру гидратов происходит в начальный период твердения вяжущего, через раствор, т.е. при формировании зародышей кристаллов.

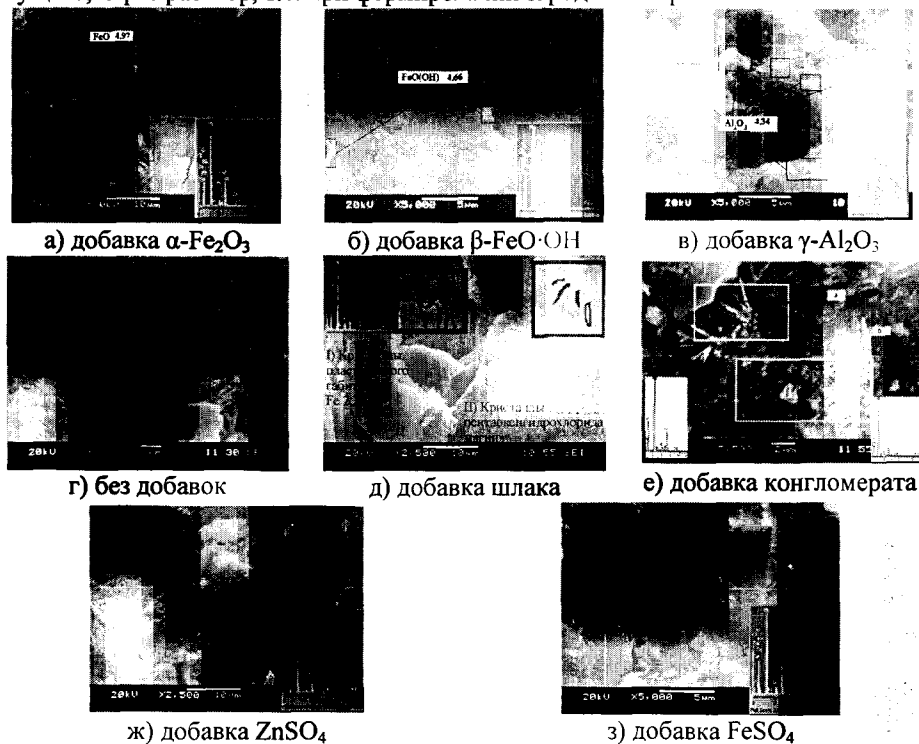


Рис. 4 – Сколы поверхности модифицированного камня

Таким образом, камень на растворе ПОС обладает повышенной водостойкостью (0,73) за счет формирования труднорастворимых гидросиликатов магния, образовавшихся в результате взаимодействия вяжущего с силикатным гелем ПОС, низкой гигроскопичностью (1,94 %), но его прочность остается на уровне сульфомagneзиального камня без добавок. Способ снижения гигроскопичности и повышения водостойкости сульфомagneзиальных композиций на основе ПОС внедрен в производство фибролитовых плит на ООО «НПК «Фибролит», г. Сатка.

Максимальному снижению гигроскопичности хлормagneзиального камня способствует использование в качестве модификатора для вяжущего добавок типа железорудного конгломерата или шлака от производства никеля, содержащих в своем составе катионы двух- и трехвалентного железа одновременно. Полученный камень имеет прочность при сжатии в 28 суток не менее 64 МПа, водостойкость не менее 0,77 и гигроскопичность в пределах 1,74...3,2 %. Способ модифицирования магнезиального вяжущего добавками, содержащими катионы двух- и трехвалентного железа, внедрен в производство вяжущего на ООО «Никомогнеупор».

В четвертой главе приведены исследования по выявлению оптимальных дозировок добавок железорудного конгломерата и шлака в хлормagneзиальном камне для получения материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

Перспективным направлением для получения высокоэффективного хлормagneзиального камня с низкой гигроскопичностью и высокими показателями по прочности и водостойкости является модифицирование вяжущего добавками типа железорудного конгломерата или шлака, содержащими катионы двух- и трехвалентного железа одновременно. Для установления общих закономерностей влияния добавок на свойства магнезиального теста и формируемого камня, а также определения оптимальных дозировок добавок, были спланированы и реализованы два двухфакторных эксперимента, в которых значимыми факторами служили: X_1 – плотность водного раствора хлорида магния, от 1,20 до 1,24 г/см³; X_2 – количество добавки, от 0 до 20 % от массы вяжущего.

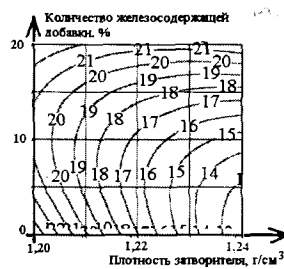
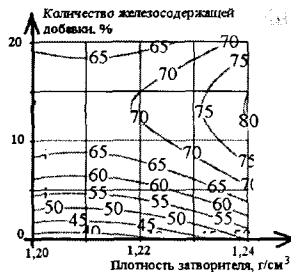
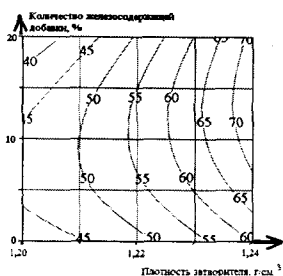
Интервалы варьирования плотности затворителя и добавки были выбраны, исходя из предварительно проведенных исследований.

В качестве откликов были приняты: нормальная густота и сроки схватывания магнезиального теста; прочность магнезиального камня при сжатии в разные сроки твердения; гигроскопичность, открытая пористость, водостойкость, стойкость к трещинообразованию, деформации усадок и морозостойкость камня; количественное содержание гидратных фаз камня.

Основные свойства хлормagneзиального камня, содержащего железорудный конгломерат, показаны на рис. 5. Из приведенных данных следует, что увеличение плотности затворителя и введение железорудного конгломерата позволяет повысить прочность камня на 18...25 % по сравнению с прочностью камня без добавок. Этот эффект объясняется увеличением в структуре доли оксигидрохлоридов магния и модифицированных железом гидратных фаз.

Изучение фазового состава показало, что увеличение доли оксигидрохлоридов магния в структуре способствует уменьшению открытой пористости до 5,5 % и гигроскопичности камня до 1,73 % (рис. 7), а также повышению его прочности (рис. 5 а) и водостойкости до 0,77. При повышении плотности затворителя структура бездобавочного камня формируется в основном пентаоксигидрохлоридом магния и некоторым количеством $Mg(OH)_2$ (рис. 5 б, в).

Введение железорудного конгломерата в количестве 10...20 % в состав вяжущего и затворение его хлоридом магния с плотностью от 1,22 до 1,24 г/см³ способствует кажущемуся увеличению в составе гидратных фаз доли гидроксида магния. При проведении ДТА установили, что это связано с образованием смешанных гидроксидов, типа Fe, Mg (OH)₂ и γ -FeO(OH), температурный интервал разложения которых совпадает с температурой разложения гидроксида магния.



а) прочность в 28 суток, МПа
 $F_{\text{расч}}^* = 0,704 < F_{\text{табл}}^{**} = 4,5$

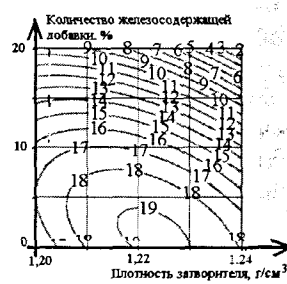
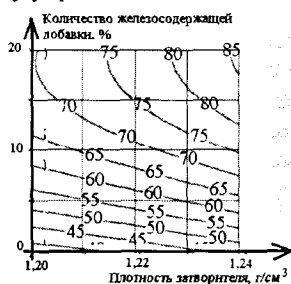
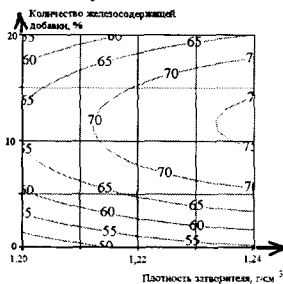
б) Количество пентаокси-
 гидрохлорида магния, %
 $F_{\text{расч}} = 2,42 < F_{\text{табл}} = 4,5$

в) Количество $\text{Mg}(\text{OH})_2$, %
 $F_{\text{расч}} = 0,78 < F_{\text{табл}} = 4,5$

Здесь и далее $F_{\text{расч}}^*$ – расчетный критерий Фишера; $F_{\text{табл}}^{**}$ – табличное значение критерия Фишера

Рис. 5 – Влияние варьируемых факторов на изменение нормальной густоты и количественного содержания гидратных фаз модифицированного камня при введении железорудного конгломерата

Изучение свойств хлормagneзиального камня, модифицированного шлаком, показало, что его прочность в 28 суток также зависит от плотности затворителя и дозировки шлака в вяжущем (рис. 6 а). Введение шлака позволяет значительно повысить прочность камня, т.к. шлаковые минералы, растворяясь в кислой среде, выделяют в раствор соединения железа, которые диссоциируют на ионы. Двухвалентные катионы железа внедряются в структуру формирующихся минералов с образованием труднорастворимых железосодержащих фаз, а силикатная составляющая гидратирует с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, которые способствуют дополнительному упрочнению камня.



а) прочность в 28 суток, МПа
 $F_{\text{расч}} = 1,3 < F_{\text{табл}} = 4,5$

б) Количество пентаокси-
 гидрохлорида магния
 $F_{\text{расч}} = 0,96 < F_{\text{табл}} = 5,3$

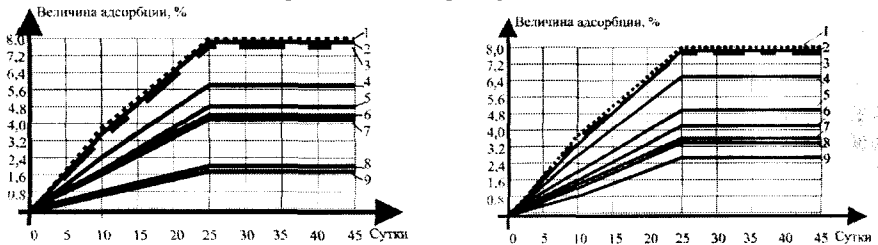
в) Количество $\text{Mg}(\text{OH})_2$
 $F_{\text{расч}} = 1,97 < F_{\text{табл}} = 5,3$

Рис. 6 – Влияние варьируемых факторов на нормальную густоту и количественное содержание гидратных фаз модифицированного камня при введении шлака

Прочность камня, как правило, связана с его фазовым составом. Так, рост прочности камня с повышением плотности затворителя до $1,24 \text{ г/см}^3$ и содержанием шлака до 20 % связан с увеличением пентаоксигидрохлорида магния до 85 %

(рис. 6 б) при одновременном снижении содержания $Mg(OH)_2$ (рис. 6 в).

Изучение влияния добавок на гигроскопичность магнезиального камня показывает, что наиболее эффективным модификатором структуры камня является 5...10 % железорудного конгломерата и шлака при плотности затворителя 1,22...1,24 г/см³ (рис. 7 а, б). Это можно объяснить уменьшением величины отрицательного заряда оксигидрохлоридов магния за счет внедрения в них катионов двухвалентного железа и адсорбцией трехвалентного железа, распределенного мономолекулярным слоем на гидратных новообразованиях, что способствует дополнительному уменьшению их поверхностного заряда и гигроскопичности в целом. Таким образом, гигроскопичность модифицированного магнезиального камня в зависимости от вида добавки и плотности затворителя и может быть снижена относительно бездобавочного образца в 2...10 раз (рис. 7).



1 – без добавок, $\rho=1,20$ г/см³; 2 – без добавок, $\rho=1,22$ г/см³; 3 – без добавок, $\rho=1,24$ г/см³; 4 – 20%, $\rho=1,20$ г/см³; 5 – 20%, $\rho=1,22$ г/см³; 6 – 20%, $\rho=1,24$ г/см³; 7 – 10%, $\rho=1,20$ г/см³; 8 – 10%, $\rho=1,22$ г/см³; 9 – 10%, $\rho=1,24$ г/см³

а) с добавкой железорудного конгломерата

б) с добавкой шлака

Рис. 7 – Динамика адсорбции молекул воды хлормагнезиальным камнем

Кроме того, введение добавок позволяет исключить неравномерность изменения объема магнезиального камня (ГОСТ 310.3) и повысить морозостойкость до 100...150 циклов, а также снизить деформации усадки с - 1,25 мм/м до 0 мм/м.

Полученные данные о свойствах хлормагнезиального камня, модифицированного железорудным конгломератом и шлаком, позволяют сделать вывод, что такое вяжущее можно использовать в производстве строительных стеновых и теплоизоляционных материалов, таких как ячеистый пено- и газобетон, сухие строительные смеси (ССС) и др.

В пятой главе разработаны рецептуры и технологические схемы производства магнезиальных ячеистых бетонов и ССС на основе модифицированного хлормагнезиального вяжущего; представлены результаты комплексного исследования свойств ячеистых бетонов.

На основе ранее полученной композиции магнезиального вяжущего, модифицированного железорудным конгломератом, разработаны новые строительные материалы – магнезиальный, магнезиально-кремнеземистый и магнезиально-вермикулитовый газобетоны, не уступающие по своим эксплуатационным характеристикам выпускаемым в настоящее время строительной промышленностью ячеистым газобетонам автоклавного и неавтоклавного твердения (табл. 2 и 3). Магнезиальный газобетон оптимального состава содержит: магнезиальное вяжущее, модифицирующие добавки – железорудный конгломерат и лимонную кисло-

ту; затворитель – водный раствор хлорида магния плотностью 1,22 г/см³; газообразователь – 30 %-ную перекись водорода. Разработана технология магниезиального газобетона, преимуществом которой, перед технологией традиционного ячеистого бетона на цементном или смешанном вяжущих, является отсутствие автоклавной обработки.

Табл. 2 – Соответствие свойств магниезиального и магниезиально-вермикулитового газобетона на основе модифицированного вяжущего требованиям стандартов

Свойства	ГОСТ 31359-2007 Цементный автоклавный газобетон на песке	ГОСТ 25845-89 Цементный неавтоклавный газобетон на песке	Магниезиальный газобетон		
			без заполнителей	с вермикулитом	
Средняя плотность, кг/м ³	-	-	566	450	560
Марка по плотности	D 400...D 700	D 600...D 900	D 600	D 500	D 600
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сутки	1	-	-	1,5	1,6
	3	-	-	1,96	1,9
	14	-	-	2,1	2,2
	28	-	-	2,54	2,8
Класс по прочности при сжатии	не ниже В 1,5	не ниже В 1...В 5	В 2,5	В 2,5	В 2,5
Марка по морозостойкости	F 15...F 100	F 15...F 75	F 35	F 35	
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	не более 0,096...0,17	не более 0,14...0,24	0,156	0,128	0,135
Коэффициент паропроницаемости, мг/(м·ч·Па)	не менее 0,23...0,15	не менее 0,17...0,12	0,162	0,167	0,157
Усадки при высыхании, мм/м	не более 0,5	не более 3,0	0,093	0,18...0,28	
Сорбционная влажность (гигроскопичность), %	-	не более 12...15	1,9	7,5	7,9
Открытая пористость, %	-	-	19,9	21,2	27,4
Водостойкость (коэффициент размягчения)	-	-	0,67	0,75	0,75
Истинная плотность, г/см ³	-	-	2517	2400	
Общая пористость, %	-	-	78,8	81,25	78,62

Табл. 3 – Соответствие свойств магниезиально-кремнеземистого газобетона на основе модифицированного вяжущего требованиям современных стандартов

Свойства	ГОСТ 31359-2007 Цементный автоклавный газобетон на песке	ГОСТ 25845-89 Цементный неавтоклавный газобетон на песке	Конструкционный магниезиально-кремнеземистый газобетон		
			4	5	6
1	2	3	4	5	6
Средняя плотность, кг/м ³	-	-	750	845	926
Марка по плотности	D 700...D 1200	D 600...D 900	D 800	D 900	D 1000

Окончание табл. 3

1		2	3	4	5	6
Прочность при сжатии, МПа, су-тки	1	-	-	2,4	2,5	2,6
	3	-	-	3,5	3,4	3,6
	14	-	-	4,0	4,4	4,5
	28	-	-	4,4	5,5	6,1
Класс по прочности при сжа-тии	не ниже В 3,5		В 1...В 5	В 3,5	В 3,5	В 5,0
Марка по морозостойкости	F 15...F 100		F 15...F 75	F 50		
Коэффициент теплопровод-ности, Вт/(м·°С)	не более 0,17...0,28		не более 0,14...0,24	0,189	0,198	0,211
Коэффициент паропрони-цаемости, мг/(м·ч·Па)	не менее 0,15...0,09		не менее 0,17...0,12	0,134	0,123	0,112
Усадки при высыхании, мм/м	не более 0,5		не более 3,0	0,11	0,11	0,10
Коэффициент паропрони-цаемости, мг/(м·ч·Па)	не менее 0,15...0,09		не менее 0,17...0,12	0,134	0,123	0,112
Усадки при высыхании, мм/м	не более 0,5		не более 3,0	0,11	0,11	0,10
Сорбционная влажность (гигроскопичность), %	-		не более 12...15	3,4	2,8	2,65
Открытая пористость, %	-		-	21	24,51	26,85
Водостойкость (коэффици-ент размягчения)	-		-	0,85	0,86	0,88
Истинная плотность, г/см ³	-		-	2393		
Общая пористость, %	-		-	66,9	64,7	60,3

Кроме этого на основе модифицированного магниального вяжущего разрабо-таны сухие строительные смеси для внутреннего и наружного применения (табл.4), пригодные для отделки разработанного газобетона. Для создания наружной штука-турной смеси в качестве заполнителя применяли вермикулит с целью получения раствора с низкой теплопроводностью и высокой паропроницаемостью, а для внутренней смеси мраморную крошку (отход производства мраморных плит).

Табл. 4 – Соответствие свойств магниальных штукатурных смесей и растворов требованиям стандарта

Свойства	ГОСТ 31357-2007 ССС на цементном вяжущем	На магниальном вяжущем	
		Для на-ружной отделки	Для внут-ренней отделки
1	2	3	4
Марка по подвижности		П _{к2}	П _{к3}
Водоудерживающая способность	не менее 90...95	97,33	96,83
Плотность растворной смеси кг/м ³		1467	1830

Окончание табл. 4

1		2	3	4
Расслаиваемость, %		не более 10	2,3	3,2
Деформации усадки, мм/м			-0,22	-0,23
Прочность при сжатии, МПа, сутки	1		10,2	25,2
	7		15,4	30,0
	14		19,3	34,4
	28		24,0	34,8
Марка по прочности при сжатии в 7 сутки			М 150	М 300
Плотность раствора, кг/м ³ , в возрасте, сут.	7		1416	1793
	28		1410	1751
Прочность сцепления в 7 сутки, МПа	для наружных	не менее 0,4	1,07	1,49
	для внутренних	не менее 0,25		
Прочность сцепления в 28 сутки, МПа			1,54	1,6
Марка по морозостойкости			F 75	не требуется
Максимальная гигроскопичность, %			7,3	3,0
Минимальная водостойкость			0,75	0,87
Водопоглощение, % по массе		не более 15	10,1	8,5
Открытая пористость, %			14,3	18,1
Водопоглощение по капиллярному под- сосу, кг/(м ² ·ч ^{0,5})		не более 0,4	0,37	0,032
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·С)			0,222	не требуется
Коэффициент паропроницаемости, г/(м·ч·П)			0,124	0,092

Экономический эффект от производства магниальной ССС составляет до 3200 руб. с 1 т.; себестоимость 1 м³ магниального газобетона с заполнителями снижается на 343,84...443,81 руб. за счет уменьшения затрат на дорогостоящее оборудование и проведение ТВО.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработан способ снижения гигроскопичности хлормагниального вяжущего за счет введения в его состав добавки, содержащей катионы двух- и трехвалентного железа одновременно, и получены эффективный газобетон и сухие строительные смеси для наружного и внутреннего применения на его основе, отвечающие требованиям современных стандартов.

2. Установлено, что катионы двухвалентного железа встраиваются в структуру новообразований в начальный период гидратации, снижая при этом растворимость формирующихся оксигидрохлоридов магния, а катионы трехвалентного железа адсорбируются на поверхности гидратных фаз, нейтрализуя их отрицательный заряд, снижая электростатическое притяжение диполей воды, способствуя комплексному уменьшению гигроскопичности магниального камня.

3. Для получения теплоизоляционных изделий на основе низкогигроскопичного сульфомагниального камня необходимо применять затворитель с плотностью в пределах 1,18...1,22 г/см³. Это позволит получить камень с плотной структурой,

представленной в основном различными видами оксигидросульфатов магния ($Mg_4O_3SO_4 \cdot 11H_2O$; $(Mg_6(OH)_{10}SO_4)_3 \cdot H_2O$; $3MgO \cdot 2MgSO_4 \cdot 8H_2O$, способствующих повышению водостойкости до 0,67 и снижению гигроскопичности до 1 %.

4. Эффективной заменой дорогостоящего сульфата магния является производственный отход изопропилового спирта. Он позволяет получить сульфомагнезиальный камень с низкой гигроскопичностью (не более 2 %), при повышении водостойкости до 0,73, за счет изменений фазового состава, представленного труднорастворимыми гидросиликатами магния, образовавшимися в результате взаимодействия вяжущего с силикатным гелем ПОС. Такой материал можно использовать при производстве теплоизоляционных материалов, не требующих высоких показателей по прочности (например, фибролит).

5. Эффективными модификаторами, позволяющими снизить гигроскопичность и уменьшить расход затворителя, ускорить гидратацию вяжущего за счет активизации пережога, исключить неравномерность изменения объема, уменьшить деформации усадки, повысить прочность, водо- и морозостойкость хлормagneзиального камня, являются растворимые железосодержащие добавки, способные диссоциировать в затворителях на простые ионы.

6. Наиболее перспективными добавками для хлормagneзиального камня являются железорудный конгломерат и шлак от производства никеля (в количестве 5...10 % от массы вяжущего при плотности затворителя $1,22...1,24 \text{ г/см}^3$), содержащие магнетит ($\gamma\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_4$), и способствующие формированию модифицированной структуры камня в виде тонких пластин, плотно прилегающих друг к другу. Введение железорудного конгломерата в вяжущее приводит к формированию камня из $Mg_7\text{-Fe}_4O_{13} \cdot 10H_2O$, $(Mg,Fe)(OH)_2$ и $\gamma\text{-FeO(OH)}$. Гидратные фазы камня со шлаком дополнительно содержат низкоосновные гидросиликаты кальция типа $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$; $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$; $2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$, что способствует повышению прочности и водостойкости.

7. Разработанные приемы снижения гигроскопичности и повышения водостойкости внедрены на ООО «Никомогнеупор» и ООО «НПК «Фибролит». Экономический эффект от производства фибролитовых плит на растворе ПОС составил 660 рублей на 1 м^3 .

8. Экономический эффект от производства магнезиальной ССС составляет до 3200 руб. с 1 т ; себестоимость 1 м^3 магнезиального газобетона с заполнителями снижается на 343,84...443,81 руб. за счет уменьшения затрат на дорогостоящее оборудование и проведение ТВО.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Зимич, В. В. Эффективный стеновой материал – фибролит с повышенными эксплуатационными характеристиками на магнезиальном вяжущем / В.В. Зимич // Конкурс грантов студентов, аспирантов и молодых учёных вузов Челябинской области: сб. тр. науч.-иссл. работ студентов - Челябинск: Издательство ЮУрГУ, 2007. – С. 189-190.

2. Зимич, В. В. Исследование влияния сульфатного затворителя на фазовый состав и свойства магнезиального камня. / В.В. Зимич, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Т. Н. Черных // Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве: Междунар. сб. науч. тр. - Новосибирск: Стройсиб, 2008. – С. 29-32.

3. Зимич, В. В. О гигроскопичности магнезиальных материалов / В.В. Зимич, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов // Актуальные проблемы строительной отрасли: Всерос. 65-я науч.-технич. конф. НГАСУ. – Новосибирск: Сибстрин, 2008. – С. 20.

4. Зимич, В. В. Влияние различных видов затворителей на гигроскопичность магнезиального камня / В. В. Зимич, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2008. – Вып. 6. – №12 (112). – С. 13-15.

5. Зимич, В. В. Использование порошков магнезиальных каустических в производстве строительных материалов / В.В. Зимич // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса: сб. науч. статей областной науч.-практич. конф. – Челябинск: Цицера, 2008. – С. 120-122.

6. Зимич, В. В. Магнезиальный газобетон / В.В. Зимич // Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: сб. статей Междунар. науч.-технич. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2008. – С. 51-52.

7. Зимич, В. В. Применение отходов различных промышленности в производстве новых строительных материалов / В.В. Зимич // Использование отходов и местного сырья для производства строительных материалов и конструкций: Междунар. сб. науч. тр. – Новосибирск: НГАУ, 2008. – С. 98-100.

8. Зимич, В. В. Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормагнезиального камня путем введения трехвалентного железа / В.В. Зимич, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Т. Н. Черных // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 58-61.

9. Зимич, В. В. Модифицированное хлормагнезиальное вяжущее для производства теплоизоляционных материалов / В.В. Зимич, Л. Я. Крамар // Проблемы строительного комплекса России: материалы XIII Междунар. науч.-технич. конф. – Уфа: УГНТУ, 2009. – С. 107-109.

10. Зимич, В.В. Магнезиальный газобетон / В.В. Зимич, Л. Я. Крамар // Строительство – 2009: Материалы юбилейной Междунар. науч.-практич. конф. – Ростов н/Д: РГСУ, 2009 – С. 137-139.

11. Зимич В.В. Ячеистый бетон на магнезиальном вяжущем / В.В. Зимич // Наука ЮУрГУ: Материалы 61-й науч. конф. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009 – С. 100-103.

12. Зимич, В.В. Влияние железосодержащих добавок на формирование структуры и свойств хлормагнезиального камня. Научный поиск. / В.В. Зимич // Материалы первой науч. конф. аспирантов и докторантов. Технические науки. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009 – С. 72-78.

13. Зимич, В.В. Формирование структуры и свойств магнезиального камня, модифицированного соединениями двух- и трехвалентных металлов / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар // 3 (XI) Международное совещание по химии и технологии цемента: сб. докладов – М.: РХТУ им. Менделеева, 2009 – С. 93-97.

14. Пат 2380334 Российская Федерация МПК⁷ С 04 В 28/30. Композиция на основе хлормагнезиального вяжущего / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных. - № 2008146805/03; заявл. 26.11.08; опубл. 27.01.10 – 4 с.

15. Зимич В.В. Сухие строительные смеси на основе модифицированного хлор-