

На правах рукописи



Орлов Александр Анатольевич

**МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОБЖИГА ИЗ БРУСИТОВЫХ ПОРОД И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО
ОСНОВЕ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск 2012

Работа выполнена на кафедре строительных материалов ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор Трофимов Борис Яковлевич
Официальные оппоненты	Самченко Светлана Васильевна, доктор технических наук, профессор, декан факультета ТДП, Московская государственная академия коммунального хозяйства и строительства. Гурьева Виктория Александровна кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой ТСП, Оренбургский государственный университет.
Ведущая организация	Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита состоится «17» мая 2012 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 при ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) по адресу: 454080, г.Челябинск, пр. им. Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ), главный корпус, ауд. 1001 гл. корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ).

Отзывы на автореферат просим высылать в количестве двух экземпляров, заверенных печатью, по адресу: 454080, г.Челябинск, просп. им. В.И.Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ), диссертационный совет ДМ 212.298.08, ученому секретарю Трофимову Б.Я.

Автореферат разослан « 12 » апреля 2012 г.

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



Б.Я. Трофимов

Актуальность

В настоящее время отмечается тенденция к значительному ускорению темпов строительного производства при обеспечении высокого качества возводимого жилья и максимально возможном ресурсосбережении. В связи с этим строительная индустрия испытывает потребность в современных, экологических материалах с высокими физико-механическими свойствами. К ним можно отнести материалы на основе магнезиального вяжущего, имеющие высокую прочность в ранние сроки твердения в естественных условиях, что делает их более энергоэффективными по сравнению с цементными материалами за счет отказа от тепло-влажностной обработки. Кроме того, магнезиальные материалы препятствуют размножению бактерий и грибков, не искрят, не пылят, что делает их применение предпочтительным при внутренней отделке помещений. Актуальной научно-технической задачей является разработка элементов комплектной системы для внутренней отделки из стекломагнезиального листа и шпаклевки.

В это же время в нашей стране наблюдается дефицит качественного магнезиального вяжущего. Перспективным представляется получение магнезиального вяжущего из брусита, что обеспечивает однородность качества материала и позволяет снизить эмиссию углекислого газа в атмосферу, так как порообразующий минерал брусит ($Mg(OH)_2$) не выделяет при обжиге CO_2 в отличие от традиционного сырья – магнезита ($MgCO_3$). При этом особенную актуальность приобретает использование в производстве магнезиальных вяжущих серпентинизированных бруситовых пород третьего сорта, непригодных для производства огнеупоров и накапливающихся в отвалах. Это позволит расширить сырьевую базу для производства вяжущих, улучшить экологическую обстановку ряда промышленных регионов и приведет к снижению себестоимости конечной продукции. Основной проблемой, сдерживающей развитие производства магнезиального вяжущего из таких пород, является высокая энергоемкость его получения (около 8 ГДж/т) в связи с высокой температурой обжига – более 1000 °С. Это приводит к значительному расходу теплоносителя, частой замене футеровки печи, повышенному загрязнению атмосферы и ухудшению условий труда. Известно значительное количество исследований, посвященных вопросу снижения энергетических затрат при производстве портландцемента или извести, тогда как проблема экономии энергии при получении магнезиального вяжущего вещества мало изучена и в

настоящее время не имеет практического решения.

Настоящая работа посвящена вопросам повышения эффективности магниезиальных материалов путем снижения энергоемкости производства вяжущего из низкосортного бруситового сырья и направлена на разработку элементов комплектных отделочных систем из магниезиальных материалов, полученных из этого вяжущего.

Диссертационная работа выполнялась в рамках программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере 2009-2011 гг., при поддержке Правительства Челябинской области в рамках конкурса исследовательских проектов 2008 г.

Цель работы: Разработка магниезиального вяжущего низкотемпературного обжига из серпентинизированной бруситовой породы и строительных отделочных материалов на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать состав, структуру и свойства низкосортного брусита Кульдурского месторождения;
- изучить процессы, происходящие при термической обработке бруситового сырья без добавок и в присутствии добавок-интенсификаторов;
- выявить влияние различных добавок-интенсификаторов на технические характеристики получаемого вяжущего;
- разработать энергосберегающий способ получения магниезиального вяжущего с добавками-интенсификаторами и оценить его эффективность;
- разработать эффективные способы получения стекломгниезиального листа (СМЛ) и магниезиальной шпаклевки на основе магниезиального вяжущего низкотемпературного обжига, определить возможность совместной работы полученных материалов и разработать нормативную документацию, регламентирующую их производство.

Научная новизна

- Выявлено, что для снижения температуры получения магниезиального вяжущего из серпентинизированных бруситовых пород целесообразно использовать добавки-интенсификаторы способные, к образованию расплава в начале температурного интервала разложения минералов бруситовой породы

и/или способные к дестабилизации кристаллической решетки этих минералов;

- Установлен механизм действия добавок: наиболее эффективно снижают температуру обжига бруситовой породы добавки-интенсификаторы, способные образовывать расплав в температурном интервале дегидратации породы за счет расклинивания микротрещин и ускорения теплообмена в обжигаемом материале при одновременной дестабилизации кристаллических решеток минералов ионами добавки;
- Выявлено, что при одинаковом отношении «затворитель/вяжущее» определяющую роль в формировании физико-механических свойств шпаклевки на основе магнезиального вяжущего играет взаимодействие продуктов гидратации вяжущего с наполнителем в поверхностном слое с образованием новых соединений, в результате чего упрочняется зона контакта камня с наполнителем.

Практическая значимость

- Разработан способ получения магнезиального вяжущего из низкосортных бруситовых пород при снижении температуры обжига на 300 °С по сравнению с ранее известной технологией, что позволяет уменьшить затраты энергии с 7 до 3,4 ГДж/т. Полученное вяжущее удовлетворяет требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее. Технические условия»;
- Предложен способ двухступенчатого гранулирования шихты, позволяющий на первом этапе ввести в сырьевую смесь основную добавку-интенсификатор (бишофит), а на втором – получить гранулы требуемой прочности для обжига в производственных условиях во вращающейся печи за счет создания на поверхности гранул прочной пленки из жидкого стекла;
- На основе магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига впервые получены элементы комплектной системы из СМЛ и шпаклевки для внутренней отделки помещений с любым влажностным режимом, разработан проект технических условий, регламентирующих их производство.

Автор защищает

1. Результаты эксперимента по определению эффективности действия различных добавок-интенсификаторов;

2. Разработанный способ получения магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига из низкосортных бруситовых пород при двухступенчатом гранулировании шихты перед обжигом;

3. Установленные закономерности влияния температуры обжига, типа и дозировки добавки-интенсификатора на процессы разложения основных минералов серпентинизированных бруситовых пород;

4. Результаты исследования влияния добавок бишофита и натриевого жидкого стекла на физико-механические свойства получаемого вяжущего;

5. Разработанные рецептуры и технологии СМЛ и шпаклевки на основе магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига;

6. Результаты натурных испытания элементов комплектной системы из СМЛ и шпаклевки при натурных испытаниях.

Внедрение результатов

Способ низкотемпературного обжига бруситовой породы третьего сорта Кульдурского месторождения с добавками-интенсификаторами внедрен на ООО «Тагильский огнеупорный завод» (г. Нижний Тагил) при получении магнезиального вяжущего, соответствующего требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее. Технические условия». Опытная партия объемом 100 т выпущена 9.09.2009 г.

Способ двухступенчатого гранулирования и разработанный состав шихты внедрен на ООО «Тагильский огнеупорный завод» (г. Нижний Тагил) при производстве модифицированного магнезиального вяжущего. Опытная партия объемом 60 т выпущена 10.06.2011 г.

Состав смеси для производства СМЛ из магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига внедрен на ООО «Уралхим» (г. Челябинск), разработан проект ТУ. Опытная партия объемом 30 м² выпущена 20.09.2011 г.

Достоверность результатов работы

Достоверность научных выводов и результатов работы обеспечена применением стандартных методов и поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованной лаборатории, использованием адекватных математических моделей и их анализом, необходимым числом образцов в серии для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95. Исследования свойств и структуры магнезиального камня проведены с применением комплекса современных физико-химических методов анализа: дифференциально-термического (ДТА), рент-

генофазового (РФА), электронной растровой микроскопии. Соответствие свойств вяжущего, получаемого в лаборатории и на производстве, также подтверждает достоверность экспериментальных данных.

Апробация работы

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ (НИУ) в 2009...2011 гг, на Международной научно-практической конференции «Строительство-2009» в г. Ростов-на-Дону в 2009 г., на Международной научной конференции «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации» в г. Оренбург в 2010 г., на Международном строительном форуме «Бетон, цемент, сухие смеси» в г. Москва в 2010 г., на Международной научно-практической конференции «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов» в г. Белгород в 2010 г., на 68-ой научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов СПбГАСУ в г. Санкт-Петербург в 2011г., на Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения: энерго- и ресурсосбережение в строительстве» в г. Челябинск в 2011 г.

Публикации: основное содержание работы опубликовано в 5 статьях, 2 из которых в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, по результатам работы получено решение о выдаче 1 патента Российской Федерации на способ получения магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига (Заявка № 2010140168/03(057545), дата подачи 30.09.2010).

Структура работы. Диссертация состоит из 5 глав, основных выводов, библиографического списка из 116 наименований и 3 приложения. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 48 таблиц и 49 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе на основании проведенного литературного обзора рассмотрены преимущества и перспективы применения в строительстве материалов на основе магнезиального вяжущего. Выявлены основные причины,

сдерживающие производство и применение таких материалов. Рассмотрены особенности получения качественного магнезиального вяжущего из высокомагнезиального сырья. Выявлен наиболее перспективный путь снижения температуры обжига магнезиального сырья.

Большой вклад в развитие магнезиальных вяжущих и изделий из них в разное время внесли такие исследователи как П.П. Будников, А.Я. Вайвад, Х.С. Воробьев, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар, Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко, П.П. Смолин, В.В. Шелягин, Л.Б. Хорошавин, В.Н. Зырянова и др.

Магнезиальные строительные материалы являются одной из наиболее перспективных областей развития строительного материаловедения благодаря своим уникальным свойствам. Изделия из магнезиального вяжущего не требуют тепловой обработки при производстве, обладают высокими технико-эксплуатационными свойствами, обеспечивают надежную защиту органическим заполнителям от разложения и гниения в течение всего срока эксплуатации. Одним из наиболее перспективных магнезиальных материалов на органических заполнителях является стекломагнезиальный лист, отличающийся от гипсовых листовых материалов повышенной прочностью при изгибе и большей водостойкостью. Однако основная масса СМЛ, производящихся в настоящее время в России и Китае, не отличается высоким качеством. Это выражается в короблении продукции, изменении линейных размеров, откалывании углов, снижении прочности и растрескивании под воздействием воды или даже влаги воздуха. Также до настоящего времени на российском строительном рынке отсутствует шпаклевка, эффективно работающая с СМЛ, что затрудняет создание комплектных систем из магнезиальных материалов для внутренней отделки помещений. Установлено, что это связано с нестабильным качеством магнезиальных вяжущих.

Магнезит, как сырье, пригодное для производства таких вяжущих, практически в полном объеме используется в производстве более рентабельных огнеупорных материалов. Вместе с тем, перспективным представляется получение магнезиального вяжущего из брусита. Особой актуальностью отличается использование серпентинизированных бруситовых пород третьего сорта, непригодных для производства огнеупоров и накапливающихся в отвалах. Такие породы можно применять для получения магнезиального вяжущего, но это требует обжига при высоких температурах 1050...1150 °С, что нерационально с экономической и экологической точки зрения. Из исследо-

ваний, посвященных проблеме повышения энергоэффективности производства цемента и извести, известно, что снижение температуры обжига шихты возможно при введении в шихту добавок-интенсификаторов.

На основе проведенного литературного обзора выдвинута рабочая гипотеза о том, что добавки-интенсификаторы, способные образовывать при обжиге жидкую фазу или разрушать кристаллическую решетку минералов обжигаемого материала, будут ускорять процесс разложения бруситовой породы. Это позволит получить оксид магния с оптимальным размером кристаллов (50...55 нм) при меньших, по сравнению с немодифицированной шихтой, температурах и затратах тепловой энергии.

Во второй главе описаны методы исследования свойств и структуры магнезиального вяжущего и материалов на его основе, представлены характеристики применяемых материалов.

Для выявления возможности получения магнезиального вяжущего при температурах ниже 1150 °С в присутствии добавок-интенсификаторов была выбрана бруситовая порода третьего сорта Кульдурского месторождения. Данное месторождение является основным источником бруситовой породы на территории России, при этом третий сорт является забалансным и накапливается в отвалах. Бруситовая порода третьего сорта содержит значительное количество примесей, в т.ч. доломит, кальцит, промежуточные продукты серпентинизации брусита и серпентин (8...13 %). Серпентины и промежуточные продукты серпентинизации брусита полностью теряют воду при температуре, близкой к 1000°С. Полное удаление воды из брусита возможно только после дегидратации серпентинов, то есть оксид магния для получения качественного вяжущего из породы третьего сорта кристаллизуется при температуре, близкой к 1150°С и выше. Характеристики минерального состава проб, полученные с помощью рентгенографического, термогравиметрического и химического анализов представлены в табл. 1.

Табл. 1

Содержание основных минералов в бруситовой породе

Фракция, мм	Mg(OH) ₂ , %	CaMg(CO ₃) ₂ и CaCO ₃ , %	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O, %	Примеси, %
0...5	88...92	2,3...3,2	9,7...12,9	до 2,3
5...10	85...89	2,3...4,3	10,6...12,4	до 2,2
10...20	82...96	2,7...3,9	9,7...12,0	до 5,6
20...40	85...89	2,9...5,2	7,8...12,9	до 4,0
среднее	88	3,3	11,0	1,5

При выборе добавок-интенсификаторов основное внимание уделяли их температуре плавления. При выполнении исследований применяли усредненные пробы следующих материалов:

- натриевое жидкое стекло техническое по ГОСТ 13078-81 с плотностью $1,42 \text{ г/см}^3$, силикатный модуль – 3;
- хлорид натрия технический по ТУ 9192-002-00352816-2004;
- хлорид магния технический (бишофит) по ГОСТ 7759-73.

Также использовали химически чистые реактивы:

- сульфат железа семиводный (железный купорос) по ГОСТ 4148-78;
- ацетат цинка по ГОСТ 5823-78;
- ацетат меди по ГОСТ 5852-79.

При разработке СМЛ и шпаклевки на основе вяжущего низкотемпературного обжига применяли следующие материалы:

- опилки фракции до 2,5 мм, влажность $6 \pm 0,5\%$;
- перлит фракции до 2,5 мм по ГОСТ 25226-96;
- микрокальцит со средним диаметром частиц 50 мкм по ГОСТ 22856-89;
- песок Кичигинского карьера фракции до 0,315 мм по ГОСТ 8735-88;
- тальк со средним диаметром частиц 50 мкм по ГОСТ 21234-75;
- молотый магнезит со средним диаметром частиц 50 мкм;
- метилгидроксипропилцеллюлозу Mecelloce FMC 22501.

При исследовании свойств и структуры магниезиальных композиций применяли как стандартные методы испытаний, изложенные в ГОСТ 310.2-76, 1216-87, 23789-79, 5802-86, 10277-90, 51829-2001, 12852.6-77, 31356-2007, ТУ 5744-001-60779432-2009, так и современные методы физико-химического анализа: ДТА, РФА, электронную растровую микроскопию и рентгеновский микроанализ. С целью выявления зависимостей свойств магниезиального теста и камня от применяемых добавок и температуры обжига, а также для получения математических моделей исследуемых процессов и их статистического анализа использовали математическое планирование эксперимента. При этом рассчитывали необходимое количество повторов опытов для обеспечения достоверности получаемых результатов. Адекватность полученных математических моделей оценивали с помощью критерия Фишера.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния добавок-интенсификаторов на процессы, происходящие при обжиге бруситовой

породы. Выявлено влияние бишофита и натриевого жидкого стекла на свойства получаемого вяжущего. Получено вяжущее из серпентинизированного брусита с добавкой $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ при температуре 750...850 °С, удовлетворяющее требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009.

В соответствии с рабочей гипотезой, была исследована возможность снижения температуры обжига бруситовой породы для получения магнезимального вяжущего с помощью добавок-интенсификаторов. Для выбора и обоснования применения наиболее эффективного интенсификатора обжига бруситовой породы использовали добавки, представленные в табл. 2.

В процессе исследований был проведен предварительный эксперимент, в ходе которого сравнивалось действие добавок на бруситовую породу в одинаковых условиях. Полученные результаты приведены в табл. 2, для обеспечения достоверности каждый эксперимент проводился три раза.

Табл. 2

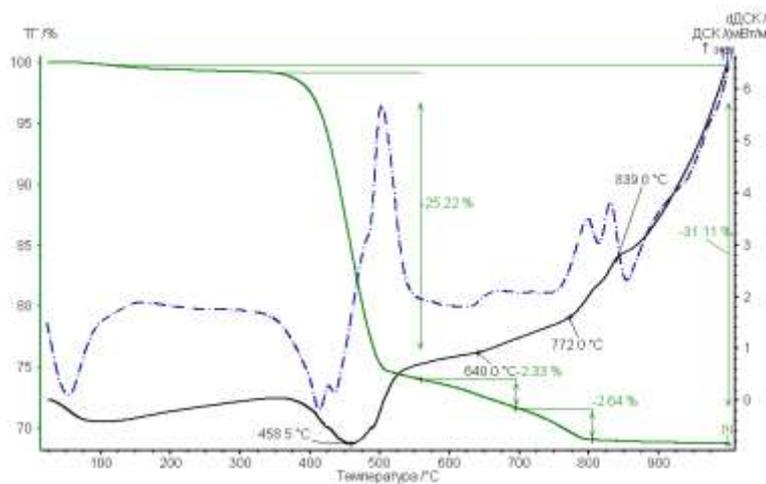
Зависимость температур разложения минералов бруситовой породы от вида добавки-интенсификатора при проведении предварительного эксперимента

Название добавки	Дозировка добавки, %	Диапазон температур дегидратации, °С			Температура плавления добавки, °С
		$Mg(OH)_2$	Продуктов серпентинизации брусита	Серпентинов	
–	–	380...560	560...700	700...810	–
хлорид магния шестиводный (бишофит)	4	330...460	460...600	600...750	716
жидкое стекло	10	320...450	520...680	660...740	810
хлорид натрия	4	380...480	580...650	650...730	833
ацетат цинка	4	310...430	430...640	640...800	220
ацетат меди	4	330...450	450...610	610...800	279
сульфат железа семи-водный	4	390...490	490...660	660...800	1565

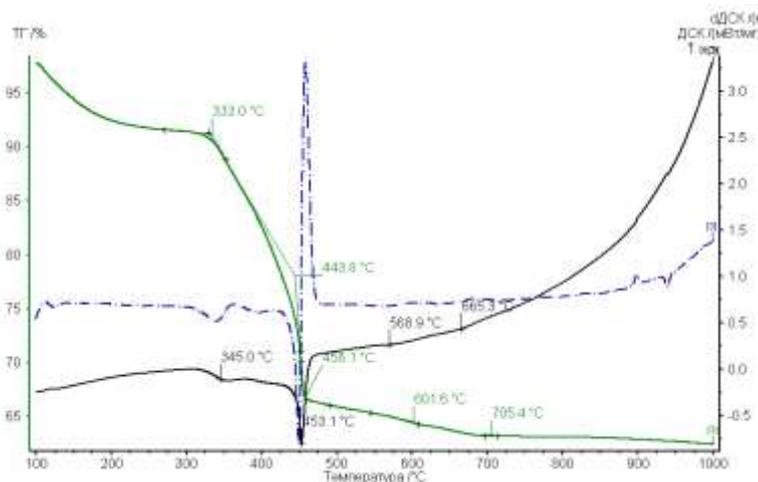
Все добавки, выбранные для проведения эксперимента, способствуют ускорению дегидратации гидроксида магния. Однако многие из них (ацетат цинка, ацетат меди, железный купорос) мало влияют на снижение температуры дегидратации серпентинов – основных примесных соединений, дегидратация которых при высоких температурах замедляет процесс кристаллизации оксида магния до необходимых размеров.

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что добавки-интенсификаторы, способные к образованию расплава, ускоряют процесс разложения минералов бруситовой породы. При этом, если плавление добавки происходит в период разложения какого-либо минерала, температура разложения такого минерала снижается значительно. Это объясняет более эффективное воздействие на процессы разложения брусита добавок ацетата ме-

ди и цинка, а серпентина – бишофита. Однако хлорид натрия и жидкое стекло значительно ускоряют процесс разложения всех минералов бруситовой породы, но при этом не образуют расплава. Вероятно, это объясняется дестабилизирующим воздействием ионов этих добавок на кристаллическую решетку минералов. Необходимо отметить, что бишофит эффективно воздействует на процессы разложения брусита и продуктов серпентинизации брусита без образования расплава, т.е. данная добавка обладает двойным механизмом действия.



а) без добавок



б) в присутствии бишофита

Рис. 3. Дериватограммы разложения бруситовой породы

Наиболее эффективной при интенсификации процесса разложения серпентинов является добавка бишофита. Это подтверждает выдвинутую гипотезу, так как температура ее плавления (716 °С) находится в начале диапазона разложения серпентинов (700-810 °С). Термический анализ показал, что в присутствии бишофита дегидратация брусита начинается раньше, чем без добавок. При температуре около 400 °С процесс значительно ускоряется, о чем свидетельствует перегиб кривой ТГ (рис. 3б). Такой эффект связан с дес-

табилизирующим воздействием ионов добавки бишофита на кристаллическую решетку минерала брусита. Наиболее важным является то, что в присутствии бишофита разложение серпентинов заканчивается при 705 °С, что на 100 °С ниже, чем в случае разложения бездобавочной шихты.

Таким образом, выявлено, что добавки-интенсификаторы могут снижать температуру обжига бруситовой породы в основном за счет плавления. Это ускоряет разложение минералов бруситовой породы, если происходит чуть раньше или в начале температурного диапазона этого процесса, за счет расклинивания микротрещин и ускорения теплообмена в обжигаемом материале. Вместе с тем, дестабилизация кристаллической решетки минералов электростатическими силами ионов также значительно активизирует разложение порообразующих минералов бруситовой породы.

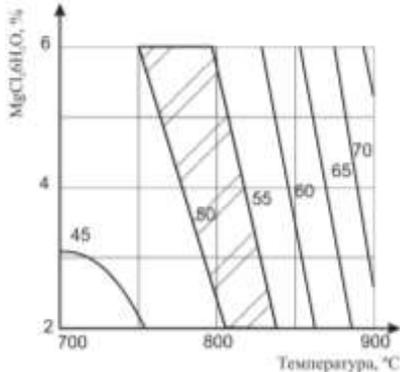
На основе предварительного эксперимента в качестве наиболее перспективной добавки-интенсификатора выбрана добавка бишофита. Также выбрали добавку жидкого стекла, так как она способна значительно снизить температуру обжига бруситовой породы и при этом обеспечить прочность гранул не менее 5...15 кгс/см², что достаточно для их обжига во вращающейся печи. С целью определения оптимальных дозировок добавок и их влияния на основные свойства получаемого вяжущего были спланированы и реализованы два двухфакторных эксперимента. В качестве варьируемых факторов были выбраны: в первом эксперименте «х» – температура обжига (700, 800, 900°С) и «у» – количество добавки MgCl₂·6H₂O (2, 4, 6 %); во втором эксперименте «х» – температура обжига (700, 800, 900°С), «у» – количество добавки жидкого стекла (10, 15, 20 %). Откликами приняты нормальная плотность и сроки схватывания магнезиального теста, предел прочности при сжатии магнезиального камня в возрасте 1, 3, 7 и 28 сутки, равномерность изменения объема, размер кристаллов оксида магния.

Для проведения эксперимента исходную бруситовую породу измельчали в лабораторной мельнице, смешивали с раствором добавки-интенсификатора, затем гранулировали. Полученные гранулы 2 часа выдерживали при заданных температурах в камерной печи, а затем измельчали в лабораторной мельнице.

Анализируя зависимости, полученные при использовании шестиводного хлорида магния, можно выделить области, в которых оксид магния характеризуется оптимальными значениями среднего размера кристаллов (рис. 4а),

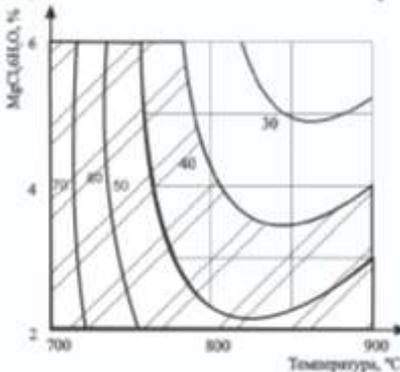
что способствует получению магнезиального вяжущего, которое равномерно изменяет объем при твердении (рис. 4б) и обладает высокой прочностью при сжатии (рис. 4в). Область допустимых значений равномерности изменения объема выявлена экспериментально. Пересечение этих областей определяет диапазоны оптимальных температур обжига и дозировок $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (рис. 4г).

$$F(x,y) = 52,7 + 13,15x + 3,102y + 6,61x^2 - 0,325y^2 + 0,84xy$$



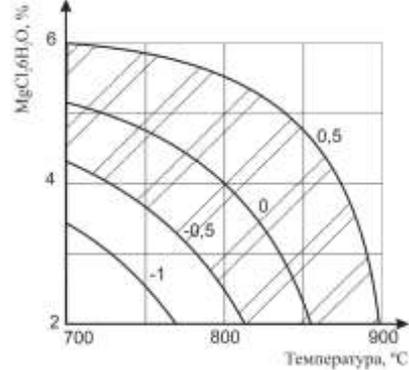
а) размер кристаллов MgO по направлению вектора 2-2-0, нм

$$F(x,y) = 25,294 - 12,464x - 10,141y + 21,087x^2 + 14,491y^2 - 9,823xy$$

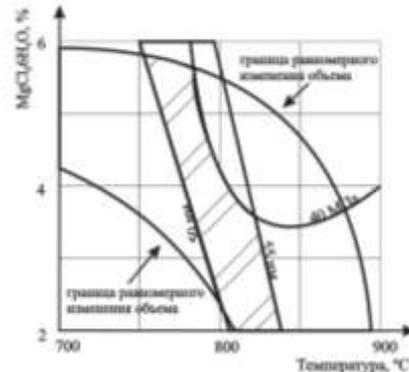


в) предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа

$$F(x,y) = 0,67x + 0,67y - 0,5xy$$



б) равномерность изменения объема, «-1» – сеть трещин, «0» – нет трещин, «1» – единичные сквозные или радиальные трещины, «-0,5» и «0,5» – границы равномерного изменения объема



г) область оптимальных значений дозировки добавки-интенсификатора и температуры обжига

Рис. 4. Зависимости характеристик вяжущего от температуры обжига и количества добавки шестиводного хлорида магния

Магнезиальный камень, полученный при твердении такого вяжущего, также характеризуется минимальным количеством непрореагировавшего оксида магния, не более 5 %.

При использовании в качестве добавки-интенсификатора натриевого жидкого стекла получены зависимости, принципиально отличающиеся от предыдущих, что связано с разными механизмами действия добавок (рис. 5).

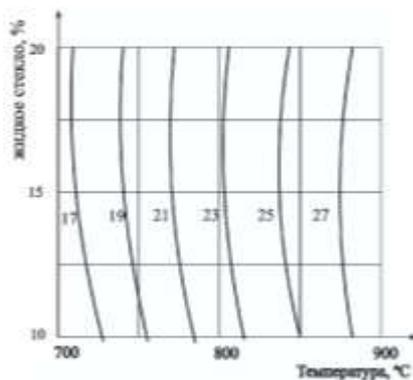
На рис. 5а видно, что во всем диапазоне варьирования факторов средние размеры кристаллов оксида магния меньше оптимальных в 1,5 – 2 раза.

Однако магнезиальное вяжущее, полученное при максимальной температуре более 800 °С с добавкой жидкого стекла, характеризуется равномерностью изменения объема (рис. 5б) и высокой прочностью, не менее 80 МПа (рис. 5в). Вероятно, такой эффект связан с растворением продуктов температурной обработки жидкого стекла при затворении вяжущего раствором бишофита и с последующим отверждением жидкого стекла хлоридом магния, что укрепляет контакты между блоками гидроксихлоридов и подтверждается быстрым загустеванием магнезиального теста.

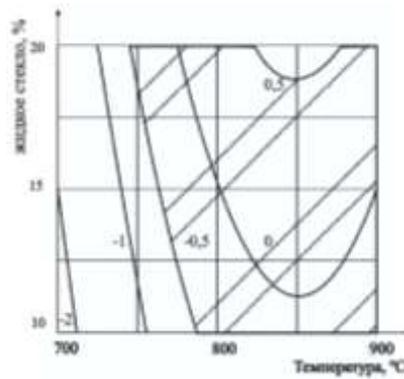
$$F(x,y) = 27,7 + 7x + 1,2y - 1,35x^2 - 0,75y^2 + 0,5xy$$

$$F(x,y) = x + 0,33y - x^2$$

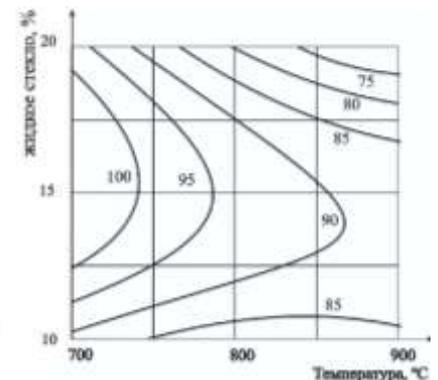
$$F(x,y) = 93,75 - 8,3x - 1,5y + 3,75x^2 - 12,75y^2 - 5,75xy$$



а) размер кристаллов MgO по направлению вектора 2-2-0, нм



б) равномерность изменения объема («-2» – разрушение на отдельные блоки, «-1» – сеть трещин, «0» – нет трещин, «1» – единичные сквозные или радиальные трещины, «2» – много сквозных трещин, «-0,5» и «0,5» - границы равномерного изменения объема)



в) предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа

Рис. 5. Зависимости характеристик вяжущего от температуры обжига и количества добавки натриевого жидкого стекла

При твердении вяжущего, полученного при 700...800 °С, формируется камень вяжущего, содержащий допустимое количество непрореагировавшего оксида магния, не более 5 %.

Таким образом, обжиг серпентинизированного бруситового сырья в присутствии бишофита позволяет получить качественное магнезиальное вяжущее при температурах 750...850 °С, т.е. на 300...350 °С ниже, чем при обжиге породы без добавок. Однако использование данной добавки-интенсификатора не позволяет получить гранулы с прочностью, достаточной для обжига их во вращающейся печи. При использовании жидкого стекла гранулы имеют высокую прочность, но получаемое в результате их обжига вяжущее имеет слишком короткие сроки схватывания (начало не позднее 12 минут), что нетехнологично. Поэтому для обеспечения прочности гранул при

сохранении требуемых характеристик вяжущего разработан способ двухступенчатого гранулирования, по которому первоначально формируется гранула из бруситовой породы с добавкой хлорида магния в оптимальном количестве, которая затем окатывается в жидком стекле. При этом гранулы приобретают достаточную прочность, не менее 47 кгс/см^2 . В связи с малым количеством жидкого стекла (4 % от массы бруситовой породы) оно не оказывает значительного влияния на свойства конечного продукта. Обжиг гранул при $800\text{...}900 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить вяжущее, несклонное к растрескиванию, обладающее прочностью не менее 50 МПа. В табл. 3 представлены свойства разработанного вяжущего и вяжущего полученного по традиционной технологии, прочность при сжатии и изгибе определяли на образцах-балочках в соответствии с ТУ 5744 – 001 – 60779432 – 2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».

Табл. 3

Требования ТУ и основные свойства разработанного вяжущего и полученного по традиционной технологии.

Показатель	Норма по ТУ 5744-001-60779432-2009	Разработанное вяжущее	Традиционное вяжущее
остаток на сите 0,09 мм	не более 15	10...12	10...12
насыпная плотность в вибрированном состоянии, кг/м^3	1150...1300	1200...1300	1200...1300
начало схватывания	не ранее 40 минут	1 час 15 минут	2 часа 10 минут
конец схватывания	не позднее 6 часов	2 часа 30 минут	2 часа 50 минут
прочность при сжатии			
через 1 сутки твердения, МПа	не менее 10	25,9	23,7
через 28 суток твердения, МПа	не менее 40	48,8	47,3
прочность при изгибе			
через 28 суток твердения, МПа	не менее 7	10,5	8,9

Для уточнения полученных результатов были проведены исследования свойств вяжущего, полученного обжигом бруситового сырья при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 часов без добавок-интенсификаторов. Подготовка шихты осуществлялась аналогично с предыдущими экспериментами. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 4

Табл. 4

Сравнение свойств вяжущих, полученных при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ с добавкой 4 % бишофита в корке жидкого стекла и без добавок-интенсификаторов

Вид добавки	Размер кристаллов, нм	Предел прочности при сжатии в 28 сут., МПа	Сроки схватывания, ч – мин		Равномерность изменения объема
			Начало	конец	
–	26,24	93	0 – 15	1 – 40	Сеть трещин
бишофит	53	47,3	0-50	5-10	Трещины отсутствуют

На основе данных, представленных в табл. 4, можно сделать вывод, что использование добавки-интенсификатора бишофита действительно позволяет получить вяжущее с требуемым средним размером кристаллов оксида магния, что обеспечивает его высокие технико-эксплуатационные характеристики.

В четвертой главе рассмотрено получение строительных материалов на основе магнезиального вяжущего, произведенного при низкотемпературном обжиге. Разработаны элементы комплектной системы для внутренней отделки помещений, включающей стекломagneзиальный лист и шпаклевку для выравнивания поверхности листов и стыков между ними. Изучены вопросы совместимости этих материалов и определены их физико-механические характеристики.

Дефицит качественного магнезиального вяжущего может быть устранен при использовании вяжущего низкотемпературного обжига из серпентинизированных бруситовых пород, обладающего равномерностью изменения объема и стабильно набирающего прочность. Также к основным недостаткам существующих СМЛ можно отнести высокую гигроскопичность продукции, что снижает ее эксплуатационные характеристики и плохую совместимость со шпаклевками на гипсовой и цементной основе.

Многолетними исследованиями, проводимыми на кафедре строительных материалов ЮУрГУ, доказано, что модифицирование магнезиального вяжущего добавкой трехвалентного оксида железа позволяет снизить гигроскопичность получаемых изделий. В связи с этим, для снижения гигроскопичности магнезиальных листов в смесь компонентов вводили добавку оксида трехвалентного железа в количестве 10%, в качестве затворителя использовали раствор бишофита плотностью 1,20 г/см³. При этом гигроскопичность изделий снизилась до 5...6% с 10...12% при изготовлении листов без добавки.

Для определения оптимального количества и вида заполнителя был спланирован и реализован эксперимент, варьируемыми факторами в котором являлись количество заполнителей: опилок и вспученного перлита. Согласно плану эксперимента, были изготовлены образцы магнезиального листа размером 4x1x16 см, после твердения которых в условиях естественной влажности воздуха (20 ± 2 °С при относительной влажности 65 ± 5 %) в возрасте 1, 7 и

28 суток были проведены испытания прочности при изгибе и средней плотности. В состав каждой смеси вводили оксид трехвалентного железа в количестве 10 % от массы вяжущего. В результате эксперимента получили закономерное снижение плотности и прочности при увеличении количества заполнителей, причем перлит снижает прочность в большей степени и при этом является более дорогим компонентом, чем опилки. По результатам эксперимента были выбраны листы двух составов, отличающихся низкой плотностью при достаточно высокой прочности. Свойства разработанных композиций представлены в табл. 5, для обеспечения достоверности опыты повторялись три раза.

Табл. 5

Состав сырьевых смесей для СМЛ и свойства полученных образцов

Состав сырьевых смесей по массе, %				Плотность, г/см ³ , в возрасте			Предел прочности при изгибе, МПа, в возрасте			Гигроскопичность, %
магнезиальное вяжущее	оксид железа	опилки	перлит	1 сутки	7 суток	28 суток	1 сутки	7 суток	28 суток	28 суток
60	10	30	-	0,98	0,94	0,91	3,2	6,1	6,5	4,6
50	10	20	20	1,15	1,08	1,05	3,0	6,0	6,5	4,7

Полученные составы листов применимы для производства, но лучшее соотношение между прочностью, плотностью и экономическими затратами имеет композиция, включающая только опилки. Смесь для формирования листов имеет достаточную подвижность (Пк3), что позволяет легко формировать магнезиальные листы без вибрационных воздействий путем прокатывания поверхности валиками. Из смеси оптимального состава, включающей разработанное магнезиальное вяжущее, добавку Fe₂O₃ и опилки, изготовили магнезиальные листы, армированные стеклосеткой, предел прочности при изгибе которых составлял не менее 10 МПа.

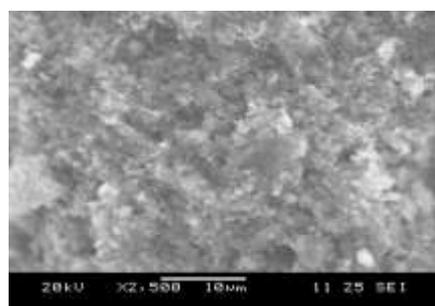
Для разработки магнезиальной шпаклевки, обладающей наиболее прочным сцеплением с СМЛ, были проведены исследования смесей с четырьмя наполнителями: молотый магнезит, кварцевый песок, микрокальцит и тальк. В качестве затворителя использовали раствор бишофита с плотностью 1,20 г/см³, подвижность растворной смеси составляла Пк 2. Составы с подобранным в ходе исследования оптимальным соотношением компонентов и результаты испытаний шпаклевок представлены в табл. 6, для обеспечения достоверности опыты повторялись три раза.

Табл. 6

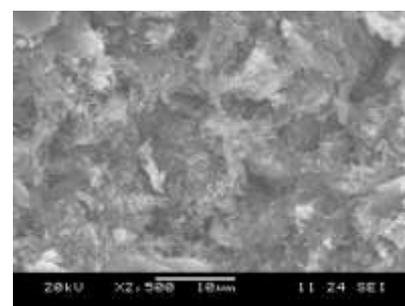
Характеристики шпаклевок в зависимости от вида наполнителя

№	Наполнитель	Отношение «затворитель/ вяжущее»	Внешний вид покрытия в тонком слое	Адгезия к СМЛ, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	
					1 сутки	7 сутки
1	магнезит	0,85	нет трещин	3,3	12,9	55,8
2	песок	0,83	растрескивание	1,7	7,2	38,2
3	микрокальцит	1,02	нет трещин	3,1	9,5	40,4
4	тальк	1,35	растрескивание	1,5	2,0	26,4

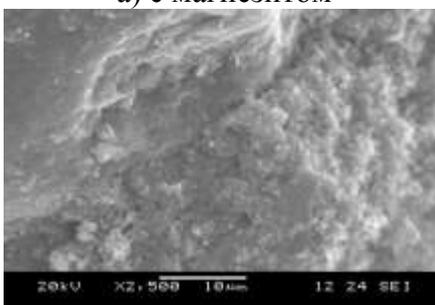
Было выявлено, что определяющую роль в прочности и адгезии шпаклевки к СМЛ, кроме отношения «затворитель/вяжущее», играет прочность сцепления наполнителя с магнезиальным камнем. Это свойство в большей степени определяется видом наполнителя. Наибольшую прочность из экспериментальных образцов имеют шпаклевки с магнезитом и микрокальцитом в качестве наполнителя, также они не растрескиваются в тонком слое. Этот эффект связан со способностью наполнителя и магнезиального вяжущего к химическому взаимодействию. Высокая однородность образцов шпаклевок с магнезитом и микрокальцитом (рис. 6а, 6б) может объясняться взаимодействием продуктов гидратации магнезиального вяжущего с магнезитом или кальцитом в поверхностном слое с образованием новых соединений, в результате чего упрочняется зона контакта камня с наполнителем. Подобный механизм описывается в работах Л.Б. Сватовской и ее научного коллектива.



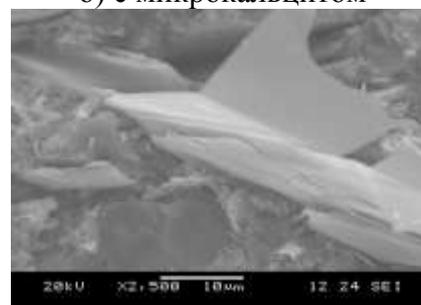
а) с магнезитом



б) с микрокальцитом



в) с песком



г) с тальком

Рис. 6. Фотографии шпаклевок с различными видами наполнителя, полученные в электронном микроскопе при увеличении в 2500 раз

Зерна песка хорошо различимы в структуре шпаклевки (рис. бв), на микрофотографиях четко видна граница между наполнителем и магнезиальным камнем, т.е. сцепление магнезиального камня с наполнителем обусловлено только силами трения. Структура шпаклевки с тальком (рис. бг) также отличается большой неоднородностью из-за слоистого строения и неправильной формы частиц наполнителя. Эти особенности приводят к повышению водопотребности смеси и снижению прочности шпаклевки.

Таким образом, наиболее эффективными наполнителями для магнезиальных шпаклевок являются магнезит или микрокальцит. При этом микрокальцит является товарным продуктом, имеющимся на рынке, т.е. доступен и имеет стабильное качество, поэтому дальнейшую оптимизацию проводили для состава шпаклевки, содержащего микрокальцит.

В процессе оптимизации установлен состав шпаклевки с наилучшими свойствами, которая состоит из магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига, микрокальцита, сухого бишофита в соотношении 1:2,5:0,6 и добавки метилгидрооксипропилцеллюлозы в количестве 0,1 % от массы сухой смеси. Добавка улучшает удобообрабатываемость смеси, повышает водоудерживающую способность и живучесть смеси, снижает расслаиваемость. Сухая смесь перед применением затворяется водой в количестве 20 % от массы смеси. Свойства шпаклевки приведены в табл. 7.

Табл. 7

Свойства магнезиальной шпаклевки

Свойство	Значение
внешний вид в тонком слое	белое ровное покрытие без трещин, хорошо поддается шлифовке
живучесть смеси	не менее 60 минут
водоудерживающая способность	не менее 99,7 %
марка растворной смеси по подвижности	Пк2
время, через которое можно работать с отвержденной поверхностью шпаклевки	24 часа
прочность сцепления с СМЛ в возрасте 7 суток	не менее 3 мпа

Из СМЛ и шпаклевки оптимальных составов изготовлены образцы системы комплектной отделки. СМЛ смонтировали на каркас из металлического профиля с помощью саморезов, после чего шпаклевкой выровняли стык между образцами листов. Шпаклевка не растрескивается, имеет ровную поверхность, легко наносится, не расслаивается. После отвердевания шпаклевки образцы комплектной системы находились 6 месяцев в воздушно-сухих условиях и при 100 % относительной влажности воздуха, после чего провели

визуальную оценку состояния образцов. По результатам осмотра выявлено: как при естественной, так и при 100% относительной влажности воздуха СМЛ сохранил форму и цвет, шпаклевка имеет ровную поверхность. Таким образом, элементы системы хорошо совместимы друг с другом, а сама комплектная система пригодна для применения при внутренней отделке помещений с любым влажностным режимом.

В пятой главе описаны разработанные технологии вяжущего низкотемпературного обжига из низкосортных бруситовых пород, а также СМЛ и шпаклевки на его основе, приведены результаты их внедрения.

Табл. 8

Расход энергии и топлива по традиционному и разработанному способам получения магнезиального вяжущего

Показатели		Брусит, обожженный при температуре 1100 °С, по традиционной технологии	Брусит, обожженный при температуре 800 °С, по разработанной технологии
Расход электроэнергии в сутки	кВт·ч/т	1098,4	1131,3
	кг усл.т./т	135	139
	ГДж/т	4	4,1
Расход природного газа	м ³ /т	142,4	50,5
	кг усл.т./т	162,8	57,7
	ГДж/т	4,8	1,7
Суммарный расход энергии	ГДж/т	8,8	5,8

Расчетный экономический эффект от производства магнезиального вяжущего низкотемпературного обжига составляет 211 руб./т, от производства СМЛ 129 руб./м², шпаклевки – 4 000 руб./т.

Основные выводы

1. Разработано магнезиальное вяжущее низкотемпературного обжига из серпентинизированной бруситовой породы, характеризующееся равномерностью изменения объема и пределом прочности при сжатии не менее 45 МПа, а также получена комплектная система для внутренней отделки помещений из СМЛ и шпаклевки на его основе.
2. Выявлено, что при обжиге бруситовой породы в присутствии добавок-интенсификаторов разложение порообразующих минералов происходит при пониженных температурах. Наиболее эффективными являются интенсификаторы с температурой плавления, близкой к началу интервала раз-

ложения минерала и/или способные к дестабилизации кристаллической решетки минералов.

3. Показано, что наиболее эффективной добавкой-интенсификатором является бишофит, позволяющий снизить температуру получения качественного магнезиального вяжущего на 300...350 °С. Однако его применение не обеспечивает требуемой прочности гранул для обжига во вращающейся печи.
4. Разработана энергосберегающая технология магнезиального вяжущего при 800...900 °С с двухступенчатым гранулированием шихты, позволяющим на первом этапе ввести в сырьевую смесь основную добавку-интенсификатор (бишофит), а на втором – получить гранулы требуемой прочности для обжига в производственных условиях во вращающейся печи за счет создания на поверхности гранул поверхностной пленки из жидкого стекла.
5. На основе полученного вяжущего разработан стекломagneзиальный лист с гигроскопичностью не более 5 % и пределом прочности при изгибе не менее 10 МПа. Для эффективной работы СМЛ в комплектной системе внутренней отделки разработана магнезиальная шпаклевка, обладающая высокой адгезией к листу – не менее 3 МПа.
6. Доказано, что определяющее влияние на прочность и адгезию шпаклевки оказывает взаимодействие частиц наполнителя и продуктов гидратации магнезиального вяжущего в контактной зоне, наиболее эффективными наполнителями являются карбонаты кальция и магния.
7. Проведенные натурные испытания показали, что комплектная система из разработанных СМЛ и шпаклевки пригодна для внутренней отделки помещений с любым влажностным режимом без прямого контакта с водой.
8. Показана экономическая эффективность разработанных материалов. Результаты работы прошли апробацию на ООО «Тагильский огнеупорный завод» (г. Нижний Тагил) и ООО «Уралхим» (г. Челябинск).

Список научных трудов, опубликованных по теме диссертации

1. Низкообжиговое магнезиальное вяжущее из бруситовых пород / А.А. Орлов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2010. – Вып. 11. – №33(209). – С. 25-28.

2. Энергосбережение при получении магнезиального вяжущего строительного назначения / А.А. Орлов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы. – 2011. – №8. – С.47-50.
3. Орлов, А.А. Влияние добавок-минерализаторов на свойства магнезиального вяжущего / А.А. Орлов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации: сб. докл. Междунар. науч. конф. – Оренбург: Изд-во ГОУ ОГУ, 2010. – С.160-163.
4. Утилизация магнезиально-силикатных отходов горнодобывающей промышленности в производстве строительных материалов / В.В. Прокофьева, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, А.А. Орлов // Сб. докл. 68-ой научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета. – СПб: СПбГАСУ, 2011. – С. 162-168.
5. Определение эффективности действия добавок-минерализаторов и пептизаторов на снижение температуры обжига бруситовой породы / А.А. Орлов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар и др. // Перспективы развития строительного материаловедения: энерго- и ресурсосбережение в строительстве: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Челябинск: Рекпол, 2011. – С. 94-97.

Орлов Александр Анатольевич

МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА ИЗ
БРУСИТОВЫХ ПОРОД И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 10.04.2012 г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 35

Отпечатано на ризографе в типографии «Верстак»

454000, г Челябинск, Сони Кривой, 83.