



УДК 577.13:543.424.7

Н. С. Ступень

канд. техн. наук, доц., доц. кафедры химии
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина
e-mail:chemskorp@yandex.ru

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНОЙ ФОСФАТ-КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ В МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ КАУСТИЧЕСКОГО ДОЛОМИТА

Представлены экспериментальные данные по разработке комплексной фосфатно-кремнеземсодержащей добавки в магнезиальный цемент на основе каустического доломита. На основе этой добавки получен магнезиальный композит с повышенной водостойкостью и атмосферостойкостью.

В настоящее время в группу магнезиальных бетонов входят 10 подгрупп, в каждую подгруппу – 10 видов, в каждый вид – 1 000 составов. Такая классификация дает возможность кодировать 100 тыс. составов [1]. Это свидетельствует о том, что данные вяжущие композиты очень разнообразны и находят широкое применение в промышленности.

По химико-минералогическому составу магнезиальные бетоны делятся на подгруппы:

- магнезиальноизвестковые (содержат оксид магния и оксид кальция);
- магнезиальношпинелидные (оксид магния и оксиды трехвалентных металлов, например, алюминия или хрома);
- магнезиально-углеродистые (оксид магния и углерод);
- магнезиальносиликатные (оксид магния и оксид кремния) и магнезиальноцирконистые (оксид магния и оксид циркония).

По открытой пористости магнезиальные заполнители подразделяют на высокоплотные (менее 10 % пор), плотные (1–15 %), повышенной плотности (16–20 %), обычной плотности (21–30 %), пониженной плотности (31–45 %) и низкой плотности (более 45 % пор).

Использование в качестве заполнителей волокнистых и игольчатых частиц углеродистого, высокоглиноземистого, корундового и магнезиального составов резко повышает термостойкость и износостойчивость магнезиальных бетонов.

Для изготовления магнезиальных бетонов используют различные виды вяжущих веществ, которые должны обеспечивать твердение бетона при низких температурах, сохранение прочности при средних температурах, формирование износостойчивой структуры бетона вплоть до высоких температур. В зависимости от своего состава вяжущие делятся на 5 видов: гидратационные, сульфатно-хлоридные, силикатные, фосфатные и органические [1–3].

Гидратационные вяжущие твердеют при смешивании с водой. К ним относятся следующие виды цементов:

- высокоглиноземистый,
- глиноземистый,
- барийалюминатный,
- периклазоалюминатный,



- алитопериклазовый,
- периклазовый.

Дисперсионной средой в сульфатно-хлоридных вяжущих являются растворы сульфатов и хлоридов магния, железа и алюминия, а также алюминаты натрия. Дисперсная фаза – различные магнезиальные цементы. Иногда в качестве жидкости затворения используют отходы производства – отработанные растворы травильных ванн.

Силикатные вяжущие – дисперсные системы, в которых дисперсная фаза (магнезиальный цемент) смешивается с щелочными силикатами (жидкое стекло). Используются также этилсиликат, кремнезоль и другие растворы, содержащие золь кремниевой кислоты.

В фосфатных вяжущих магнезиальный цемент смешивают с растворами фосфорной кислоты и ее кислыми солями. Наибольшее распространение в качестве жидкости затворения получили полифосфаты натрия, триполифосфат натрия и тринатрийфосфат. Используют также смеси ортофосфорной кислоты с периклазовым порошком, при этом получается магнийфосфатная связка, а с доломитом – доломитфосфатная. Для торкретирования применяют кальцийфосфатную, алюмохромфосфатную, цирконийфосфатную связки.

В органических вяжущих магнезиальные цементы смешивают с органическими веществами: смолами, пеками, отработанными техническими маслами, битумом, гудроном, лигносульфонатом и др.

По способам получения магнезиальные вяжущие делят на три группы: химические, механохимические и экзотермические.

Химические вяжущие – дисперсные системы, состоящие из огнеупорных цементов и химических (механохимических) связей, полученные простым смешиванием.

Механохимические вяжущие – дисперсные системы, состоящие из огнеупорных цементов и химических, механохимических связей, полученных при совместном помоле огнеупорных материалов, воды, растворов с добавками солей или без них. Твердеют они вследствие прохождения между ними процессов образования новых соединений, полимеризации или поликонденсации.

Экзотермические вяжущие – это дисперсные системы, состоящие из огнеупорных цементов, химических или механохимических связей и экзотермических добавок, полученные путем их простого смешивания или совместного помола и твердеющие вследствие прохождения между ними экзотермических процессов.

В зависимости от используемой жидкости затворения связки, так же, как и вяжущие, подразделяются на гидратационные, сульфатно-хлоридные, силикатные, фосфатные и органические. Добавки вводят в магнезиальные бетоны для корректировки их свойств. К добавкам, регулирующим реологические свойства, относятся пластифицирующие и разжижающие; к регулирующим сроки схватывания и твердения – ускорители и замедлители твердения, противоморозные добавки; к регулирующим структуру – противоусадочные, микрогазообразующие, эвтектические; регулирующие термомеханические свойства бетонов – повышающие термостойкость, плотность, шлакоустойчивость. Есть также добавки, регулирующие поверхностные свойства бетонных изделий, – органические покрытия, пропитывающие растворы, добавки, понижающие поверхностное натяжение; уменьшающие выгорание углерода (антиоксиданты).

Магнезиальные цементы на каустическом магнезите и доломите имеют ряд отрицательных качеств при схватывании и структурообразовании, а также низкую водостойкость. Выявлена техническая возможность применения в качестве заполнителей на



каустическом доломите промышленных отходов (древесная мука, золошлаковые смеси, бумажные и пластиковые отходы, отходы переработки автомобильных шин) [4; 5].

Основная причина низкой водостойкости магнезимального цемента на основе каустического доломита связана с тем, что при контакте с водой гидратируется непрореагировавший каустический доломит, который всегда содержится в искусственном камне, либо аморфный гидроксид магния. Также причиной может быть гидролиз триоксигидрохлорида магния [4; 5]. Поэтому все методы повышения водостойкости сводятся либо к обеспечению наибольшей реакционной способности каустического магнезита, либо к подавлению гидролиза гидроксохлоридов магния. Таким образом, многообразие подходов можно условно разделить на пять групп.

1. Изменение свойств каустического магнезита.
2. Изменение свойств затворителя.
3. Оптимизация состава цементной смеси.
4. Использование активных заполнителей.
5. Органические добавки.

Проведен анализ экологичности и на основании этого целесообразности использования добавок в магнезимальный цемент [1; 2].

1. Поливинилацетатная дисперсия (ПВА, ГОСТ 18922-80). Введение ПВА обеспечивает увеличение адгезии цементного теста и незначительное увеличение прочности. При деструкции в составе строительного материала возможна эмиссия токсичных органических соединений.

2. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Введение этой добавки обеспечивает увеличение прочности и трещиностойкости. Основой для получения данной добавки служит возобновляемое сырье (древесина). Однако в технологии производства используются токсичные хлорорганические соединения.

3. Щавелевая кислота (ГОСТ 22180-76). При стандартных условиях щавелевая кислота твердая, а потому работа с ней более технологична, чем с концентрированной фосфорной кислотой.

4. Хризотил-асбест, модифицированный концентрированной серной кислотой (ГОСТ 4204-77), оказывает структурирующее действие, приводящее к повышению прочности и водостойкости, но есть рекомендации избегать применения асбеста в строительных изделиях.

5. Микрокремнезем конденсированный уплотненный (МКУ-85) является добавкой полифункционального действия, улучшает прочность, стойкость к коррозии и водостойкость бетона, является побочным продуктом производства ферросилиция, нетоксичен.

Таким образом, для модифицирования каустического магнезита можно рекомендовать щавелевую кислоту, микрокремнезем, а для того чтобы соблюдать экологические нормы, следует избегать применения полимерных модифицирующих добавок. С определенной осторожностью можно использовать хризотел-асбест.

Многочисленные исследования позволили установить возможность использования отходов ферросплавного производства в качестве гидравлических добавок в вяжущие вещества. Использование отходов промышленных предприятий для получения разнообразных строительных материалов имеет значительный экономический и экологический эффект [4–6].

Анализ экспериментальных данных показал, что использование комплексной добавки микрокремнезема и стеклобоя достаточно эффективно. Следует отметить сни-



жение коэффициента размягчения и водопоглощения композиционного вяжущего в сравнении с данными показателями для вяжущего с микро кремнеземом и стеклобоем по отдельности. Особенно эффективна комплексная добавка с содержанием и 15 % микрокремнезема, и 10 % стеклобоя с размером частиц 10^{-3} мм.

Присутствие аморфного кремнезема способствует увеличению скорости гидратации оксида магния. Скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре в значительной степени зависит от дисперсности SiO_2 . Установлено, что если кварцевые частицы имеют размеры меньше 20–30 мк, то они довольно быстро взаимодействуют с гидроксидом магния, образуя гидросиликаты. Это, в частности, обусловлено тем, что скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре увеличивается с повышением концентрации силановых групп ($-\text{Si}-\text{OH}$), которая в свою очередь связана с дисперсностью кварцевого порошка. При помоле кварца происходит частичное разрушение связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ с образованием связи $-\text{O}-\text{Si}-$, которая с влагой воздуха легко образует на поверхности зерен кварца силановые связи $-\text{Si}-\text{OH}$ [7–9].

Экспериментально установлена возможность использования фосфатной добавки (фосфата алюминия и фосфата натрия) в магнезиальный цемент. Полученные данные показывают, что при введении фосфата алюминия и фосфата натрия достигается плотная структура цементного клинкера и поровое пространство значительно меньше, чем у образцов из магнезиального цемента без добавок. Установлено, что при использовании фосфатных добавок существенно нормализуются процессы структурообразования и твердения магнезиального цемента на основе каустического доломита и улучшаются его свойства: достигается устойчивый рост прочности, снижаются собственные деформации расширения, уменьшается опасность развития деструктивных процессов (образование трещин) и т. д. При введении фосфатных добавок в вяжущее более чем в 2 раза улучшился показатель пор, что способствовало увеличению прочности и водостойкости магнезиального цемента. Наилучшие показатели однородности пор получены для композиционного вяжущего с 15 % фосфата алюминия (добавка вводилась при помоле). Дальнейшее увеличение содержания фосфатной добавки, наоборот, привело к снижению прочности и водостойкости образцов из магнезиального цемента. Это связано с процессами деструкции за счет появления повышенного напряжения на зернах оксида магния, которое возникает из-за избыточного несвязанного фосфата алюминия [10].

Целью наших исследований является разработка состава комплексной фосфатно-кремнеземосодержащей добавки в магнезиальный цемент на основе каустического доломита.

Методика и объекты исследования

Для исследований использовали полуобжиговый доломит месторождения Руба (Витебская область, Республика Беларусь), раствор бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) с массовой долей MgCl_2 15 %, стеклобой бытовых отходов (размер частиц 0,001 мм), фосфат натрия (размер частиц 0,001 мм).

Для оценки влияния добавки измельченного стеклобоя и фосфата натрия в магнезиальное вяжущее на основе каустического доломита приготавливали композиционные смеси с содержанием стеклобоя и фосфата натрия от 0 до 25 % по массе. Исследование свойств композиционных вяжущих проводили на образцах-кубиках $2 \times 2 \times 2$ см, изготовленных из теста нормальной густоты литьевым способом. Стойкость образцов к попеременному увлажнению – высушиванию изучали следующим образом. Сначала образцы в течение 3 ч выдерживали в воде при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, а затем их вы-



сушивали в течение 15 ч при такой же температуре. После этого их высушивали в течение 6 ч в сушильном шкафу при температуре 60–65 °С. Указанные операции по водонасыщению и высушиванию принимали за один цикл испытаний. Принятую в опытах продолжительность выдерживания образцов в воде определяли из условия, что в течение этого времени их водонасыщение достигает примерно 85 % максимально возможного значения. После каждых 10 циклов для физико-механических испытаний отбирали по 10 образцов, половину которых испытывали в высушенном до постоянной массы состоянии, а остальные – в водонасыщенном. По показателям прочности образцов на сжатие определяли коэффициенты размягчения и воздухоустойкости. Последний вычисляли как частное от деления прочности высушенных до постоянной массы образцов, прошедших N циклов испытаний, к прочности контрольных образцов (при «нулевом» цикле испытаний). Считали, что материал выдерживает испытания, если коэффициент воздухоустойкости остается не менее 0,75.

В экспериментальных исследованиях использованы физико-химические методы исследования, определение показателей пористости образцов по кинетике водопоглощения.

Результаты и их обсуждение

Твердение композиционного магнезиального вяжущего на основе каустического доломита – сложный физико-химический процесс, который идет достаточно медленно. К существенным кинетическим факторам относятся степень соприкосновения фаз, находящаяся под влиянием тонкости помола, времени выдержки, применение различных модификаций. Эти факторы существенным образом влияют на термодинамические константы исходных материалов, а следовательно, и на ожидаемый результат взаимодействия. Однако в отдельных случаях кинетические факторы можно ограничить. Это касается и силикатных систем. В подобных случаях скорости реакций определяются диффузионными процессами, связанными с транспортом структурных единиц компонентов, участвующих в реакции, к соответствующим границам фаз.

Было установлено, что структурообразование при твердении магнезиального цемента не заканчивается после 28 суток воздушного твердения. Поэтому исследование композитов вели после 3-х месяцев твердения.

Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость коэффициентов размягчения, воздухоустойкости и водопоглощения от содержания стеклобоя и фосфата натрия (размер частиц 0,001 мм)

№ п/п состава	Содержание стеклобоя, %	Содержание фосфатной добавки, %	Коэффициент воздухоустойкости, (Кв)	Коэффициент размягчения, (Кр)	Водопоглощение по массе (W), %
1	0	0	0,58	0,55	19,9
2	0	25	0,68	0,62	17,1
3	5	20	0,70	0,68	14,5
4	10	15	0,76	0,71	12,1
5	15	10	0,78	0,75	10,9
6	20	15	0,79	0,76	10,4
7	25	0	0,74	0,70	13,6



Из данных, приведенных выше, видно, что введение в магнезиальный цемент и фосфата натрия (25 % по массе), и стеклобоя (25 % по массе) улучшает физико-механические показатели затвердевшего цементного камня: повышаются коэффициенты размягчения и воздухоустойчивости, а также уменьшается водопоглощение. Улучшение этих показателей свидетельствует о водостойкости изделий из таких композитов. Но более высокие показатели воздухоустойчивости и водостойкости достигаются при введении в магнезиальный цемент комплексной добавки, состоящей из стеклобоя и фосфата натрия, в количестве от 10 до 20 % по массе каждого из компонентов. Самые высокие показатели водостойкости характерны для образцов из 5 и 6 составов магнезиальных композитов (таблица 1).

С использованием комплекса физико-химических методов исследований изучены особенности процессов гидратации и структурообразования цементного камня на основе модифицированных каустических доломитов. Установлено, что при использовании комплексной фосфатно-кремнеземсодержащей добавки существенно нормализуются процессы структурообразования и твердения магнезиального цемента на основе каустического доломита и улучшаются его свойства: достигается устойчивый рост прочности, снижаются собственные деформации расширения, уменьшается опасность развития деструктивных процессов (образование трещин) и т. д. При введении комплексной добавки в вяжущее более чем в 2 раза улучшился показатель пор, что способствовало увеличению прочности и водостойкости магнезиального цемента. Наилучшие показатели однородности пор получены для композиционного вяжущего с 10–15 % фосфата натрия и стеклобоя (добавка вводилась при помолке). Дальнейшее увеличение содержания фосфата натрия и стеклобоя ведет к деструкции плотной структуры, что связано с процессами деструкции за счет появления повышенного напряжения на зернах оксида магния, которое возникает из-за избыточного несвязанного количества комплексной добавки. Установлено, что при избытке комплексной добавки хлорид магния (бишофит) в меньшей степени участвует в образовании труднорастворимых гидросиликатов и фосфатов магния и кальция и со временем на поверхности таких образцов появляются «высолы».

Сравнительный анализ шлифов показал, что введение в систему фосфатно-кремнеземсодержащей добавки приводит к уменьшению содержания в материале непрореагировавших зерен оксида магния, увеличивает долю аморфной и скрытокристаллической фаз, которые представлены не только бруситом $Mg(OH)_2$, но в небольшом количестве гидросиликатами магния, близкими по своей структуре к природным минералам сепиолиту и серпентину, присутствует смешанный труднорастворимый гидрофосфат кальция и магния. Увеличивается доля хорошо закристаллизованных оксохлоридов магния состава $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$, гидросиликата магния $(Mg_3(H_2O)_3[Si_4O_{11}]H_2O)$ ($3MgO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$) – сепиолита. Гидросиликаты магния образуются первоначально в виде гелевидных пленок, которые значительно устойчивее пленок $Mg(OH)_2$.

Выводы

1. Установлено положительное влияние комплексной добавки в магнезиальный цемент на основе каустического доломита, состоящей из фосфата натрия и мелкодисперсного стеклобоя в количестве 10–15 % по массе.
2. Комплексная добавка изменяет процесс твердения и фазовый состав продуктов твердения. Достигается плотная структура цементного клинкера за счет сочетания коагуляционной, аморфной и кристаллических структур, поровое пространство значительно меньше, чем у образцов из магнезиального цемента без добавок.



3. Разработанные составы композиционных вяжущих на основе каустического доломита могут быть рекомендованы для производства облицовочного материала повышенной водостойкости и воздухостойкости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головнев, С. Г. Высокоэффективные строительные технологии и материалы на основе магнезиального вяжущего / С. Г. Головнев, А. В. Киянец, К. В. Дьяков // Академ. вестн. УралНИИпроект РААСН. – 2009. – № 3. – С. 86–87.
2. Устинова, Ю. В. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих / Ю. В. Устинова, А. Е. Насонова, В. В. Козлов // Вестн. МГСУ, 2010. – Т. 3., № 4. – С. 123–127.
3. Козлов, В. В. Водостойкость материалов на основе каустического магнезита, модифицированного отходами асбоцементных производств / В. В. Козлов, Ю. В. Устинова, А. Е. Насонова // Вест. МГСУ. – 2011. – Т. 2., № 1. – С. 288–291.
4. Зимич, В. В. Особенности влияния добавки золя гидроксида железа на структуру и свойства магнезиального камня // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Строительство и архитектура. – 2011. – Вып. 13, № 35 (252). – С. 25–32.
5. Войтович, В. А. Полы на основе магнезиальных вяжущих веществ / В. А. Войтович, Г. В. Спирин // Строит. материалы. – 2003. – № 9. – С. 8–9.
6. Габибов, Н. Б. Исследование влияния различных добавок на физико-механические свойства плиточных материалов на основе каустического магнезита // Вестн. МГСУ. – Спецвыпуск № 1. – 2008. – С. 166–171.
7. Ступень, Н. С. Силикаты магния – перспективное сырье для производства современных строительных материалов / Н. С. Ступень // Менделеевские чтения 2016 : сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию. – Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина ; редкол.: Н. С. Ступень, В. В. Коваленко, В. А. Халецкий ; под общ. ред. Н. С. Ступень. – Брест : БрГУ, 2016. – С. 74–77.
8. Ступень, Н. С. Композиционные вяжущие на основе белорусских доломитов / Н. С. Ступень // Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця : тез. докл. IV Междунар. науч. конф. – Брест : Альтернатива, 2008. – С. 205.
9. Ступень, Н. С. Стекломагнезиальные композиции: экологические аспекты / Н. С. Ступень // Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця: зб. навук. прац / Палескі аграр.-экал. ін-т НАН Беларусі ; рэдкал. М. В. Міхальчук (гал. рэд.) [і інш.]. – Брэст : Альтернатива, 2018. – Вып. 11. – С. 98–100.
10. Ступень, Н. С. Композиционные магнезиальные вяжущие на основе кремнеземсодержащих твердых отходов. / Н. С. Ступень // Вучон. зап. Брэсц. дзярж. ун-та ім. А. С. Пушкіна. – Вып. 14, ч. 2. – 2018. – С. 66–72.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю

Stupen, N. S. Hydraulic Activity of the Complex Phosphate–Silica-Containing Additive in Magnesia Cement Based on Caustic

The article presents experimental data on the development of a complex phosphate-silica-containing additive to magnesia cement based on caustic dolomite. Based on this additive, a magnesia composite with increased water and weather resistance was obtained.