

Лекції 5

Магнезіальні в'язучі речовини

5.1. Умови отримання активного MgO і його гідратація

Під активним MgO розуміють продукт помірного випалювання осадових магнезіальних порід – магнезиту MgCO_3 , доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, бруситу $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який при нормальній температурі здатний хімічно взаємодіяти з водою і утворювати гідроксид. Для отримання активного MgO температура випалу вихідних матеріалів повинна бути достатньою лише для розкладання відповідних магнезіальних мінералів. Така температура зазвичай не перевищує 700-800 °C. Оксид магнію, що виділяється при термічній дисоціації гідроксиду або карбонатів магнію, складається з дуже дрібних ($10^{-6} - 10^{-8}$ м) кристалів (кристалітів) MgO, які досить активні при взаємодії з водою.

При взаємодії з водою навколо часточок MgO повільно утворюється тонка оболонка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ теж низької розчинності (0,016 г/л). Така оболонка практично призупиняє процес поглиблення гідратації. Відомо, що солі-електроліти сприяють інтенсифікації процесу розчинення, тому логічним є використання в якості затворювача для магнезіальних в'язучих речовин розчинів таких солей, як сульфати та хлориди магнію. При замішуванні MgO водним розчином таких солей відбувається його інтенсивне тверднення, що і покладено в основу застосування магнезіальних в'язучих речовин. Найбільша міцність характерна для систем $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при густині розчину MgCl_2 1,15 – 1,20 г/см³. Підвищується інтенсивність тверднення MgO і при використанні розчинів MgSO_4 і FeSO_4 , проте міцність штучного каменю з застосуванням цих солей значно менша.

Для пояснення механізму тверднення магнезіальних в'язучих запропоновано дві основних теорії – оксихлоридна і гідратна. Прибічники першої теорії вважають основною причиною тверднення магнезіальних в'язучих утворення при його гідратації комплексних солей типу оксихлоридів $x\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Подібно оксихлоридам у результаті реакції між MgO і водним розчином MgSO_4 , утворюються оксисульфати.

Оксихлориди і оксисульфати магнезії за основними властивостями близькі, однак останні забезпечують меншу міцність штучного каменю і чутливість до дії підвищених температур.

Відповідно до гідратної теорії магнезіальних в'язучих О.О. Байкова вирішальну роль в їх твердненні грає гідратація оксиду магнезії з утворенням $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Більшість дослідників притримуються об'єднаної оксихлоридно-гідратної теорії тверднення магнезіальних в'язучих. Реакції комплексоутворення і гідратації MgO протікають паралельно. Отримані експериментальні дані, згідно яких при співвідношенні $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 \leq 5:1$ утворюється $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусит), при співвідношенні $5:1 = 2,5$ – брусит і оксихлорид, рівному або більшому $1,7$ – оксихлорид. Аналогічно при застосуванні як замішувача розчину MgSO_4 , в основному, утворюється брусит, а оксисульфат може виникнути при співвідношенні $\text{MgSO}_4 : \text{MgO} \geq 0,6$.

5.2. Технологія магнезіальних в'язучих

Технологічний процес отримання магнезіальних в'язучих речовин складається з випалювання сировини для отримання оксиду магнезії і приготування розчинів солей регламентованої концентрації. Виробництво каустичного магнезиту та каустичного доломіту не відрізняється від процесу отримання кальцієвого вапна і здійснюється в шахтних та обертових печах за параметрами, що визначені сировиною і регламентованими властивостями продуктів випалювання. З врахуванням необхідності здійснення м'якого випалу дуже важливим є постійний точний контроль температури в печі.

При промисловому випалюванні магнезіальних в'язучих речовин, яке відбувається в шахтних печах з винесеними топками або обертових печах, витрата умовного палива складає $10...15\%$ від маси готового продукту. Бажано, щоб сировина була монофракційною з розмірами кусків $40...60$ мм.

Для випалу каустичного доломіту, в якому вміст вільного СаО знаходиться в межах 1-2%, застосовують шахтні печі з рециркуляцією димових газів з концентрацією CO_2 25-30%, а також обертові печі. Введення добавок деяких солей дозволяє знизити температуру дисоціації магнезійної складової доломіту і майже не впливає на розпад CaCO_3 .

Після випалювання отриманий продукт підлягає помелу. Гідратаційна активність магнезійних в'язучих зростає при підвищенні дисперсності продукту випалювання. При просіюванні на ситі № 02 максимальний залишок залежно від марки в'язучих повинен знаходитись в межах 0 – 5%, № 008 – 15-25%. Для попередження агрегування окремих зерен при помелі його доцільно здійснювати в сепараторних млинах.

Технологія каустичного магнезиту і каустичного доломіту передбачає отримання розчинів солей для використання в якості змішувачів. Такі солі, як $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ одержують у вигляді кристалогідратів із ропи соляних озер. Хлористий магній отримують також як побічний продукт при виробництві хлористого калію з карналіту $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а також з розсолів природного мінералу – бішофіту шляхом випарювання і кристалізації. Хлорид і сульфат магнію можна отримати також в результаті взаємодії каустичного магнезиту відповідно з соляною та сірчаною кислотами. Розчини кислот 5...15%-ної концентрації застосовують і для безпосереднього замішування магнезійних в'язучих. В цьому випадку витрата кислот значно менша, ніж при проміжному виготовленні відповідних солей. В якості замішувачів для магнезійних в'язучих можуть використовуватися також відходи при вилученні броміду, штучний карналіт (карналіт, збагачений хлористим магнієм, при співвідношенні $\text{MgCl}_2:\text{KCl}=3:1$), та деякі інші промислові відходи.

Типовими складами магнезійних в'язучих, які застосовуються з врахуванням витрат солей-замішувачів (у перерахунку на безводні MgCl_2 і MgSO_4) можна вважати (без врахування CaCO_3 для каустичного доломіту):

- $\text{MgO} - 62...67 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 33...38$
- $\text{MgO} - 80...84 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 16...20$

При комплексному застосуванні хлористого магнезиту ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) і залізного купоросу ($\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) знижується гігроскопічність і підвищується водостійкість виробів. Дещо меншу міцність, але більшу водостійкість в'язучі мають при замішуванні розчином сульфату магнезиту.

5.3. Властивості. Сфера застосування

Визначаються технічними умовами виробника (ТУ), що є його інтелектуальною власністю. Замишані розчином хлористого магнезиту густиною $1,15 \dots 1,20 \text{ г/см}^3$, в'язучі є швидкотверднучими, нормально тужавіючими. Початок тужавлення каустичного магнезиту настає не раніше 20 хв., кінець – не пізніше 6 год від початку замішування. Каустичний доломіт тужавіє повільніше магнезиту: початок його тужавлення може наступати через 3 год. і пізніше.

Марки каустичного магнезиту при випробуванні на міцність при стиску на зразках розчинів 1:3 (в'язуче : кварцовий пісок), що тверднули 28 діб в повітряно-сухих умовах – М400, М500 і М600. При високій якості магнезіальної сировини розчини на каустичному магнезиті можуть досягати через 28 діб міцності при стиску $80 \dots 100 \text{ МПа}$. При цьому через 1 добу міцність зразків складає $30 \dots 50\%$, 7 діб – $60 \dots 90\%$ 28-добової міцності при твердненні у повітряно-сухих умовах. Характерною особливістю каустичного магнезиту є більш високе співвідношення міцності на розтяг або згин до міцності на стиск, що можна пояснити мікроармуючою дією голкоподібних кристалів оксихлоридів.

Міцність магнезіальних в'язучих змінюється пропорційно вмісту активного MgO . На **рис. 65** наведені експериментальні дані В.Рамачандрана, отримані для розчину, який містить, % за масою, 15% тирси, 5% пігменту, 20% крупного кварцового піску при різному вмісті MgO в складі продукту випалу. При зменшенні кількості MgO в склад розчину додавався у відповідній кількості кварцовий пісок, що супроводжувалося зменшенням міцності.

Магнезіальні в'яжучі є типовими повітряними в'яжучими речовинами, які тверднуть і зберігають фізико-механічні властивості в повітряно-сухих умовах. Замішуванням їх сульфатом магнезії, введенням добавки залізного купоросу можна дещо підвищити їх водостійкість. Розроблено ряд більш радикальних способів підвищення водостійкості каустичних магнезиту та доломіту і, таким чином, розширення області їх застосування. Значний ефект дає введення полімерних добавок. Захист виробів з магнезіальних в'яжучих від дії води досягається просочуванням їх різними гідрофобізуючими речовинами: розплавленою сіркою, парафіном, полімерними розчинами.

Значно підвищують водостійкість та механічну міцність магнезіальних в'яжучих, за даними Є.І. Ведя, алюмофосфатні добавки при співвідношенні Al_2O_3 до $P_2O_5 = 1:4$, надає магнезіальним в'яжучим гідравлічних властивостей. Традиційно каустичний магнезит і каустичний доломіт застосовують для виготовлення матеріалів, у яких використовуються деревинні заповнювачі чи інші волокнисті органічні матеріали. Висока адгезія до органічних заповнювачів магнезіальних в'яжучих пояснюється нейтральним середовищем при їх гідратації і мінералізуючою дією сольового замішувача. Типовими матеріалами цього типу є композиційні матеріали – ксилоліт ("дерево-камінь", грец.), і фіброліт («волокнистий камінь», грец.), де в якості заповнювачів застосовують відповідно деревинну тирсу і стружку. Ксилоліт як матеріал для підлог характеризується міцністю, пружністю, низькою тепло- і звукопровідністю, стійкістю до біопшкоджень, дії масел, органічних розчинників, низькою стираністю. Магнезіальний фіброліт – плитний матеріал, який не потребує спеціальної мінералізації деревної стружки розчинами солей і має більш високу міцність ніж цементний.

Промисловістю засвоєне виробництво бішофітового бруса («екобрусу») – біостійкого матеріалу на основі магнезіального в'яжучого, деревних відходів і бішофіту – технічного хлориду магнезії. Бішофітний брус має густину 900...1000 кг/м³, міцність при стиску не менше 8 МПа, стійкість до згоряння.

Брус отримують способом екструзії з розкроюванням на заготовки необхідної довжини.

Із застосуванням магнезійних в'язучих виготовляють опоряджувальні розчини і вироби. Серед них – ксилолітоволокнисті (скломагнезитові) плити – матеріал на основі суміші магнезійного в'язучого і деревинної стружки, армованого с обох сторін склотканиною. Для ксилолітоволокнистих плит характерні висока гнучкість, міцність, вогнестійкість, водостійкість. Вони призначені для влаштування міжкімнатних перегородок, каркасних стінових панелей, підвісних стель, опалубки, в якості опоряджувального матеріал. За фізико-механічними показниками скломагнезитові плити перевершують гіпсоволокнисті листи: їх міцність при згині може досягати 16 МПа. Існує досвід отримання теплоізоляційних матеріалів – піно- і газомagneзиту шляхом замішування каустичного магнезиту розчинами хлориду чи сульфату магнію з введенням піно- або газоутворюючих речовин.

Враховуючи підвищений вміст хімічно зв'язаної води в продуктах гідратації магнезійних в'язучих речовин доцільне їх використання у бетонах, призначених для біологічного захисту від гама – і нейтронного випромінювань.