

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

Митина Н.А., Лотов В.А., Кабанова В.В., Сухушина А.В.

ФГБОУ ВПО «Томский политехнический университет», Томск, e-mail: mitinana@tpu.ru

В данной статье показана возможность перевода магнезиального цемента из разряда воздушных вяжущих материалов в гидравлические. В основе повышения водостойкости лежит замена традиционных затворителей – растворов хлоридов и сульфатов магния на раствор бикарбоната магния. При затворении магнезиального цемента раствором бикарбоната магния происходит образование нерастворимых в воде соединений, за счет которых вяжущее твердеет как на воздухе, так и в воде. Исследование процесса гидратации магнезиального вяжущего проводилось при фиксировании тепловыделения при гидратации с помощью дифференциального калориметра. Установлено, что при обжиге бруситовой породы при температуре 600 °С порошок магнезиального цемента имеет наибольшую активность. При использовании в качестве затворителя раствора бикарбоната магния процессы гидратации магнезиального вяжущего протекают более равномерно, что способствует образованию монолитной структуры образцов.

Ключевые слова: магнезиальный цемент, гидравлическое вяжущее, гидратация, тепловыделение при гидратации, затворитель, бикарбонат магния

FEATURES OF HYDRATION OF THE MAGNESIA CEMENT

Mitina N.A., Lotov V.A., Kabanova V.V., Sukhusshina A.V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: mitinana@tpu.ru

The possibility of transferring magnesia cement from the discharge of air in the hydraulic binders is shown in this article. The increase of the values of water-resistance was achieved by the replacement of traditional grouting fluid – solutions of chlorides and sulfates of magnesium, by the magnesium bicarbonate solution. The insoluble compounds formed when mixing magnesia cement with magnesium bicarbonate solution provide the hardening of the binder both on air and water. The investigation of the process of magnesia binder hydration was conducted by fixing the heat release during hydration by means of a differential calorimeter. It is established that the magnesium cement powder has the highest activity during the firing of brucite rocks at the temperature of 600 °C. When the solution of sodium bicarbonate is used as a gaging fluid, the process of a magnesium binder hydration proceeds more uniformly, this facilitates the formation of the monolithic structure samples.

Keywords: magnesia cement, hydraulic binder, hydration, release of heat during hydration, grouting fluid, magnesium bicarbonate

Традиционно магнезиальный цемент получают смешиванием предварительно прокаленного до 800 °С оксида магния с водными растворами солей хлоридов и сульфатов магния. Вследствие образования полимерной структуры из атомов магния, связанных друг с другом посредством гидроксильных групп, молекул воды и ионов хлора либо сульфоионов, смесь через несколько часов отвердевает, образуя плотный, прочный и легко полирующийся цементный камень. При получении изделий на основе магнезиального вяжущего необходимо соблюдение достаточно жесткого соотношения в его составе между каустическим магнезитом и затворителем. При затворении водным раствором хлорида магния состав содержит 62–67% MgO и 33–38% MgCl₂·6H₂O, а при затворении раствором сульфата магния состав содержит 80–84% MgO и 16–20% MgSO₄ [1, 2]. При отклонении от этих соотношений прочность изделий падает. Другие известные составы магнезиальных цементов, как правило, содержат различные виды наполнителей (диоксид, серпентинит, тремолит и др.) при сохранении постоянства соотношения между MgO и солью.

Магнезиальное вяжущее из каустического магнезита, затворяемого раство-

рами солей магния, является воздушным вяжущим веществом с низким коэффициентом водостойкости вследствие образования водорастворимых продуктов гидратации и твердения – тригидроксихлоридов (3Mg(OH)₂·MgCl₂·7H₂O) или тригидроксисульфатов (3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O) магния. В воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает. Поэтому сфера применения изделий из традиционного магнезиального вяжущего ограничена вследствие их низкой водостойкости.

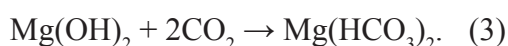
Образование водорастворимых соединений обусловлено применением в традиционных составах магнезиальных вяжущих в качестве затворителей растворов солей хлоридов и сульфатов магния. Возникает вопрос о возможности использования затворителя, который был бы активен по отношению к MgO и образовывал бы продукты гидратации, нерастворимые в воде и обеспечивающие формирование структуры изделий с прочностью, не уступающей прочности изделий из классического магнезиального цемента.

С целью повышения водостойкости материалов на основе магнезиального цемента

та нами предложен принципиально новый состав жидкости затворения, в основе которого лежит раствор бикарбоната магния, при этом соотношение компонентов вяжущего следующее: каустический магнезит – 60–75%, водный раствор $Mg(HCO_3)_2$ – 25–40% [4]. Раствор бикарбоната магния (БКМ) получают путем растворения в воде магнезита при повышенном давлении.



с образованием гидрата гидрокарбоната магния и диоксида углерода, который вступая во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образует вторичный БКМ:



Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния по реакции (2) с образованием новой порции гидрата гидрокарбоната магния, который вместе с гидроксидом магния образует первичные продукты гидратации магнезиального цемента, обеспечивающих его твердение в процессе перекристаллизации первичных коллоидных продуктов в кристаллическое состояние.

Таким образом, в результате последовательного и циклического протекания реакций (1), (2), (3) в цементном камне образуются две основные кристаллические фазы – гидроксид магния и гидрат гидрокарбоната магния, количественное соотношение между которыми предопределяется содержанием бикарбоната магния в жидкости затворения. Отсутствие растворимых соединений в цементном камне из

нии. Концентрация раствора составляет 10–13 г/л.

При взаимодействии каустического магнезита с водным раствором $Mg(HCO_3)_2$ сначала протекает реакция гидратации



Образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с БКМ по реакции:

такого вяжущего предопределяет его повышенную водостойкость с коэффициентом водостойкости более 1, и такой цементный камень твердеет с увеличением прочности не только в воздушной среде с относительной влажностью более 75%, но и в воде после предварительного твердения на воздухе в течение 3 суток [4].

Рентгенофазовый анализ полученных образцов, представленный на рис. 1, подтверждает наличие нерастворимых новообразований в продуктах гидратации магнезиального вяжущего, затворенного водным раствором бикарбоната магния. Так, фазовый состав новообразований представлен в основном следующими фазами: $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ и $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot (0,5-3)H_2O$. На рентгенограмме гидрат гидрокарбоната магния фиксируется как устойчивое кристаллическое соединение с 0,5 молекулами воды. $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, образующийся в результате протекания химической реакции (2) при взаимодействии гидроксида магния с бикарбонатом магния, фиксируется в цементном камне в ранние сроки твердения [5].

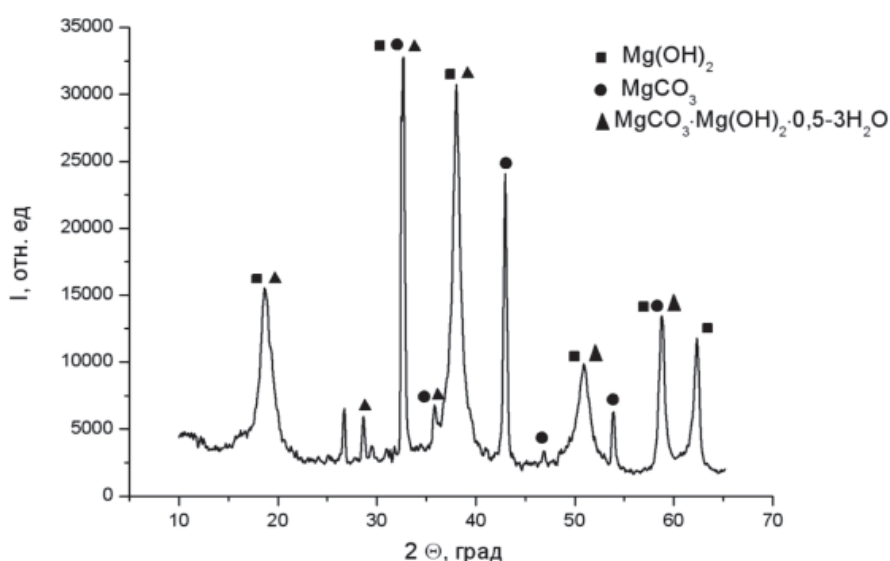


Рис. 1. Рентгенограмма образцов магнезиального вяжущего, затворенного раствором бикарбоната магния

Существенным преимуществом такого вяжущего является возможность использования лежалого каустического магнезита с содержанием активного оксида магния более 40%. Порошок лежалого магнезита может содержать в своем составе кроме MgO также $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, образующихся при взаимодействии MgO с влагой и углекислотой воздуха. Примеси $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$ не снижают активности взаимодействия порошка лежалого магнезита с раствором бикарбоната магния, так как взаимодействие $Mg(OH)_2$ с $Mg(HCO_3)_2$ протекает по реакции (2, 3), а $MgCO_3$ взаимодействует с диоксидом углерода, образующимся при протекании реакции (2), по реакции:



и получаемый бикарбонат магния далее взаимодействует с $Mg(OH)_2$ по реакции (2).

Для детального изучения закономерностей процесса гидратации магнезиального вяжущего с различными жидкостями затворения и установления максимальной гидравлической активности магнезиального сырья термообработанного при разных температурах (от 200 до 1200°C) использовали калориметрический метод измерения тепловыделения при гидратации. Данный метод позволяет зафиксировать энергетические изменения в системе цемент-затворитель по изменению ее температуры.

Для этой цели использовали дифференциальный микрокалориметр, содержащий две калориметрические ячейки, между которыми исключается возможность теплообмена за счет размещения их в индивидуальных теплоизолирующих сосудах; обе ячейки снабжены единичными датчиками температуры, которые подключены через аналоговый цифровой преобразователь к компьютеру [3].

Интенсивное выделение тепла при контакте цемента с жидкостью затворения объясняется уменьшением свободной поверхностной энергии твердой фазы, избыток этой энергии повышает температуру системы. Тепловыделение при смачивании стимулирует процессы – взаимодействия MgO с жидкостью затворения. Движущей силой взаимодействия магнезиального цемента с затворителем является разность (ΔQ) теплоты гидратации и диспергирования магнезиального вяжущего:

$$\Delta Q = Q_r + (-Q_d).$$

В экстремальной точке кривой тепловыделения значения этих теплот становятся равными, после чего начинают преобладать процессы диспергирования, и все тепло,

запасенное системой, а также тепло, выделяемое бруситом при продолжающейся гидратации, расходуется на диспергирование исходных частиц.

Образование высокодисперсных продуктов гидратации в этот период и особенно в индукционном периоде сопровождается увеличением полной свободной поверхностной энергии U_F :

$$U_F = \Delta H - P\Delta V - T\Delta S = \Delta\sigma + q_F,$$

где $\Delta\sigma$ – прирост свободной поверхностной энергии при образовании единицы новой поверхности; q_F – тепло, поглощенное при образовании новой поверхности, или скрытая теплота образования поверхности.

Постоянство температуры системы в индукционном периоде объясняется достижением подвижного состояния равновесия между гидратацией и диспергированием каустического магнезита ($\Delta G = 0$) и равенством между энтальпийным (теплота гидратации) и энтропийным (теплота диспергирования) факторами системы ($\Delta H = T\Delta S$).

После заполнения исходного порового пространства системы магнезиальный цемент-затворитель нанодисперсными продуктами гидратации возникает стесненное состояние и внутривпоровое избыточное давление, которое стимулирует вследствие ограниченности свободного пространства развитие перекристаллизации первичных продуктов гидратации в более компактное, закристаллизованное состояние. Кристаллизация сопровождается выделением тепла, уменьшением объема твердой фазы, образованием нового свободного объема и выделением свободной воды, которая вновь вступает в топохимическое взаимодействие с негидратированной частью зерен цемента и диспергирует их поверхность, поглощая при этом часть накопленной энергии системы [6].

На рис. 2 и 3 представлены результаты исследований вяжущих систем MgO-вода и MgO-раствор бикарбонат магния. При этом MgO – это измельченная и обожженная при разных температурах бруситовая порода. Температура термообработки бруситовой породы составляла 200, 400, 600, 800, 1200°C. Установлено, что при обжиге молотой породы удельная поверхность, а, следовательно, и поверхностная энергия, повышается за счет повышения дефектности кристаллической решетки брусита и диспергирования, при этом максимальное значение удельной поверхности соответствует температуре 600°C, что говорит о повышенной активности высокодисперсного материала. Это подтверждают и дан-

ные калориметрического анализа, представленные на рис. 2. При обжиге брусита при 1200°C отмечается низкая гидравлическая

активность периклаза, что хорошо видно на графиках независимо от вида жидкости затворения.

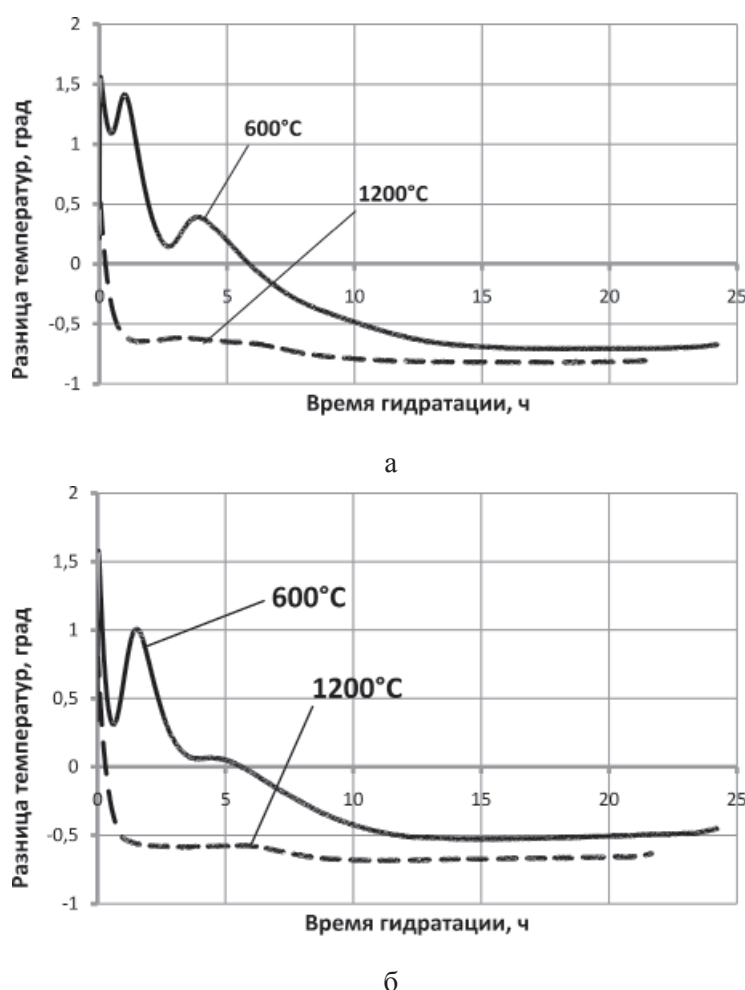


Рис. 2. Кинетика тепловыделения при гидратации магниального цемента на основе брусита при разных температурах обжига:
а – жидкость затворения – вода; б – жидкость затворения – раствор бикарбоната магния

При анализе графических зависимостей графиков на рис. 3 установлено, что при гидратации обожженного при 600°C брусита изменение тепловыделения носит волнообразный характер. Второй пик максимума, соответствующий выделению тепла кристаллизации первичных продуктов гидратации, располагается в области ранних сроков твердения до 5 часов, что является показателем быстрого схватывания и твердения магниального вяжущего. При этом при затворении водой в течение 5-часового срока твердения отмечаются два коротких пика кристаллизации. Использование раствора бикарбоната магния дает также пик кристаллизации в ранний период, но более мощный и протяженный, что свидетельствует о протекании этого

процесса более равномерно и эффективнее и не дает напряжений в твердеющей структуре.

Таким образом, в результате исследований установлено, что использование принципиально новой жидкости затворения позволяет перевести магниальные вяжущие вещества из группы воздушных вяжущих в группу гидравлических вяжущих веществ, которые, наряду с портландцементом, найдут широкое применение при производстве различных строительных изделий. Исследование процесса гидратации магниального вяжущего при затворении водой и раствором бикарбонатом магния показало, что при обжиге бруситовой породы при температуре 600°C порошок магниального цемента имеет наибольшую

активность. При использовании в качестве затворителя раствора бикарбоната магния процессы гидратации магниального це-

мента протекают более равномерно, что способствует образованию прочных образцов с монолитной структурой.

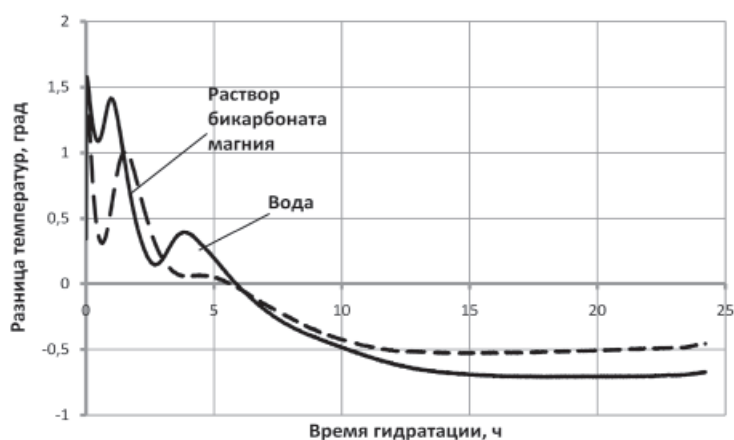


Рис. 3. Кинетика тепловыделения при гидратации магниального порошка на основе брусита обожженного при 600 °С при использовании разной жидкости затворения

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. — М.: Высшая школа, 1980. — 472 с.
2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. — Рига: Изд-во «ЗИНАТНЕ», 1971. — 331 с.
3. Иванов Ю.А., Лотов В.А. Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения // Патент Россия № 2475714.2013. Бюл. № 5.
4. Лотов В.А., Лотова Л.Г. Магнезиальное вяжущее // Патент Россия № 2404144. 2010. Бюл. № 32.
5. Лотов В.А., Митина Н.А. Получение водостойкого магниального вяжущего. // Техника и технология силикатов. — 2010 — Т. 17, — № 3. — С. 19–22.
6. Лотов В.А., Сударев Е.А., Иванов Ю.А. Тепловыделение в системе цемент-вода при гидратации и твердении // Строительные материалы. — 2011. — № 11. — С. 35–37.

References

1. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Himicheskaja tehnologija vjazhushhijh materialov (Chemical technology of binders). Moskau, Vysshajashkola Publ. 1980. 472 p.

nology of binders). Moskau, Vysshajashkola Publ. 1980. 472 p.

2. Vajvad A.Ja. Magnezial'nye vjazhushhie veshhestva (Magnesia binders). Riga, Zinatne Publ. 1971. 331 p.
3. Ivanov Ju.A., Lotov V.A. Differencial'nyj mikrokalorimetr i sposob izmerenija teplovydelenija // Patent RU 2475714. 2013. Bul. no. 5.
4. Lotov V.A., Lotova L.G., Magnezial'noe vjazhushhee // Patent RU 2404144. 2010. Bul. no. 32.
5. Lotov V.A., Mitina N.A. Tehnika I tehnologija silikatov, 2010, no. 3, pp. 19–22. 35–37.
6. Lotov V.A., Sudarev E.A., Ivanov Yu.A. Stroitel'nye materialy. 2011, no. 11, pp. 35–37.

Рецензенты:

Казьмина О.В., д.т.н., доцент, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, г. Томск;
Капаница Н.О., д.т.н., профессор кафедры СМиТТГАСУ, г. Томск.
Работа поступила в редакцию 01.07.2013.