

УДК 666.941.2

Деревянко В.Н., доктор техн. наук, профессор;

Полтавцев А.П., канд. техн. наук, доцент;

Максименко А.А., инженер;

Мартыненко Т.В., инженер, Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры;

Кондратьева Н.В., канд. техн. наук, доцент, Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. НОРМАТИВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ

Введение. Так, технические условия действующего в настоящее время ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезиальные каустические» (ПМК-75) рекомендует использовать в качестве вяжущего строительного назначения отход огнеупорной промышленности – пыль с электрофильтров, печей производства периклаза. Но необходимых, на наш взгляд, требований, гарантирующих его строительно-технические свойства, не содержит.

Анализ публикаций. Известный специалист Л.Я. Крамар в работе [1] рассматривает требования, предъявляемые разными странами к специально выпускаемому для строительных целей магнезиальным вяжущим. Сводные данные характеристик магнезиального вяжущего строительного назначения включают: существовавший в СССР до 60-х годов норматив ОСТ 3035-33, германский DIN 273 ч.1, норматив США ASTM 323 и действующий в России ГОСТ 1216-87 (табл. 1).

Цель статьи. Обосновать необходимость пересмотреть состав технических требований и их количественных

характеристик в существующих нормативных документах. Исследовать заполнители и наполнители, которые не только увеличивают объем смеси, но и снижают нежелательные изменения линейных размеров при твердении.

Материалы и методы. Так, регламентируемый химический состав вяжущего в соответствии с ГОСТ 1216-87, включает содержание MgO, CaO, SiO₂ и изменение массы при прокаливании, должен представлять информацию о полезной и вредной части вяжущего. При этом если говорить о полезной составляющей MgO, то в нормативе отображено только общее содержание оксида магния, определяемое химическим методом. Хотя эта характеристика может включать свободный MgO, а также связанный с угольной кислотой (MgCO₃) и с водой – Mg(OH)₂. Кроме того, MgO может быть разной степени закристаллизованности: слабо закристаллизованным, почти аморфным и высокоактивным, средне закристаллизованным и соответственно среднеактивным, а также в виде обожженного периклаза, так назы-

Таблица 1

Нормативные требования к магнезиальному вяжущему строительного назначения в разных странах

| Показатель | Нормативный документ | | | | | |
|--------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|-------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|
| | СССР, ОСТ 3035-33 | Германия, DIN 273 | США, ASTM 323 | Европейский, EN 14016-1:2004 | Россия, ГОСТ 1216-87 | Новые ТУ |
| Содержание MgO, % | 83 | 80 | 80 | 80 | 75 | 75 |
| Содержание CaO, %, не более | 4,5 | 4 | 4 | 4 | 4,5 | 4,5 |
| Нерастворимый остаток в HCl, % | – | – | – | – | 3,5 | – |
| Содержание SiO ₂ , % | 2,5 | 14 | 14 | 14 | 2,5 | 14 – 15 |
| ППП, %, не более | 8 | 8 | 8 | 8 | 18 | 0–8 |
| Плотность, г/см ³ | 3,2...3,4 | – | – | – | – | – |
| Насыпная плотность при вибрировании, кг/м ³ | – | не более 1300 | не более 1300 | не менее 1000 | – | 1150–1350 |
| Остаток на сите 02, %, не более | 5 | 3 | 3 | – | – | – |
| Остаток на сите 008, % | ≤ 25 | ≤ 25 | ≤ 25 | ≤ 30 | – | ≤ 25 |
| Остаток на сите 0063, %, не более | – | 45 | 45 | – | – | – |
| Начало схватывания, мин., не менее | 40 | 40 | 60 | 30 | 20 | 40 |
| Конец схватывания, ч, не позднее | 8 | 5 | 8 | 5 | 6 | 6 |
| Равномерность изменения объема | Отсутствие трещин | Изменение длины: +1,2% | Отсутствие трещин | – | – | Отсутствие трещин |
| R _{раст} 1 сутки; МПа, не менее | 1,0 | – | 1,3 | – | 1,5 | 1,5 |
| R _{изг} , МПа, в возрасте 1 сутки | – | 4–6 | 2,6–6,0 | 8–9 | – | 4–6 |
| R _{сж} МПа, в возрасте 28 суток | – | до 18 | – | 50–60 | – | 50–60 |

ваемого пережога представляющего хорошо закристаллизованный слабоактивный материал [2, 3]. Следовательно, эта часть ГОСТа должна уточнять, в каком виде в вяжущем присутствует MgO, определять его основные технические свойства, качество и долговечность получаемых материалов.

Оксид кальция (CaO) в магнезиальном вяжущем может присутствовать в виде CaO-пережога, который вызывает значительное изменение объема, появление трещин в затвердевшем камне и его коробление, а также в виде Ca(OH)₂ или CaCO₃, присутствие которых в материале не опасно.

Оксид кремния (SiO₂) не оказывает какого-либо отрицательного влияния на свойства магнезиального вяжущего. Его присутствие в вяжущем может, в некоторой степени, повысить водостойкость магнезиального камня.

Потери при прокаливании указывают на присутствие в вяжущем карбоната магния или гидроксида магния Mg(OH)₂. Это может свидетельствовать в первом случае о недостаточном обжиге исходной породы, и вследствие этого о присутствии в вяжущем высокоактивной магнезии, снижающей трещиностойкость магнезиального камня. А во втором – о плохом хранении вяжущего, приводящем к снижению его активности.

Технологическими характеристиками каустического магнезита в соответствии с ГОСТ 1216-87 являются: дисперсность порошка, предусматривающая полный проход через сито 02, сроки схватывания магнезиального вяжущего после затворения MgCl₂·6H₂O – начало и конец схватывания магнезиального теста нормальной густоты, а также предел прочности при растяжении. По этим характеристикам, за исключением начала схватывания, невозможно предсказать поведение материалов на магнезиальном вяжущем при эксплуатации, особенно на основе побочных продуктов производства.

Большинство рассматриваемых стандартов обязательно включают требование к равномерности изменения объема. В действующем ГОСТ 1216-87 этот показатель отсутствует, что представляется крупным упущением. Без испытания вяжущего на равномерность изменения объема нельзя быть уверенным в том, что изделие при эксплуатации не покоробится или не растрескается. Такое явление в магнезиальном вяжущем может возникнуть вследствие неоднородного состава магнезии, включающей наравне с нормально обожженным вяжущим слабообоженный оксид магния или его пережог [4, 5]. Примерно такую же роль играет показатель истинной плотности вяжущего из саткинских магнезитов, принятых в раннее существовавшем ОСТ 3035-33 в пределах от 3,2 до 3,4 г/см³. Этот показатель позволяет при использовании сырья с одного месторождения контролировать получение вяжущего с содержанием среднезакристаллизованного, с умеренной активностью MgO. При получении магнезиального вяжущего из пород, значительно отличающихся минеральным составом, а также количеством основного компонента и примесей, значения истинной плотности, указывающие на присутствие среднезакристаллизованного MgO, будут другими. Следовательно, этот показатель не является универсальным.

Зарубежные специалисты, также в качестве важной характеристики, включают насыпную плотность вяжущего при дополнительной вибрации, с помощью которой можно полнее характеризовать пригодность вяжущего для применения в строительных целях слабо закристаллизованного MgO, который при помолу сильно электризуется и, собственно, плохо уплотняется. Насыпная плотность слабо закристаллизованного MgO в уплотненном состоянии колеблется в пределах 900–950 кг/м³, а насыпная плотность сильно закристаллизованного MgO составляет ρ_{он} = 1250–1350 кг/м³. Для среднезакристаллизованного вяжущего, стойкого к растрескиванию, насыпная плотность при использовании дополнительного уплотнения должна быть ρ_{он} = 1115–1250 кг/м³,

расхождение между параллельными испытаниями не должно превышать ±0,03 г/см³. Следовательно, насыпная плотность при дополнительном уплотнении может служить косвенной характеристикой пригодности MgO для строительных целей.

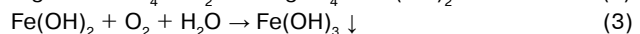
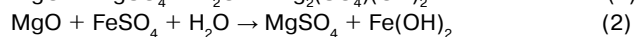
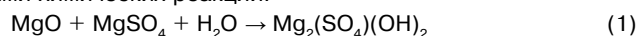
Сроки схватывания вяжущего, кроме уточнения особенностей работы с ним, дают также информацию об активности MgO. Так, если начало схватывания вяжущего составляет 20 минут и менее, то оно непременно содержит в некотором количестве высокоактивный, слабообоженный MgO, что для качественного магнезиального вяжущего строительного назначения не желательно. Слишком затянувшиеся сроки схватывания указывают на присутствие в вяжущем значительного количества пережога, что вызывает в последующем растрескивание изделий [6]. Начало схватывания в ОСТ 3035-33 и DIN 273 ч.1 должно быть не менее 40 мин., а стандарт США начало схватывания предусматривает через 60 минут. Российский ГОСТ 1216-87 допускает начало схватывания не менее чем через 20 мин. после затворения, что позволяет считать пригодными любые магнезиальные порошки с непредсказуемыми техническими свойствами.

Для строительных изделий важными показателями являются прочность при сжатии (R_{сж}) и изгибе (R_{изг}). Эти характеристики включены в немецкий и американский нормативы, в стандарте России их нет. По величине R_{сж} через 1 сутки твердения можно судить об активности вяжущего, а по прочности вяжущего в возрасте 28 суток – о его марке.

В настоящее время разработаны способы термического и химического разложения доломита с образованием активного MgO [7]. Разработаны технологии получения вяжущих на основе отходов магнезиальных огнеупоров. Доступными стали и водорастворимые соли магния. Во-первых, выросло производство хлорида магния, во-вторых, появилась возможность в больших количествах использовать сульфат магния, поскольку разработан способ его получения [7], в-третьих, можно использовать давно уже существующий способ получения солей магния, путем обработки каустического магнезита соляной или серной кислотами или их смесью [8]. Наряду с водорастворимыми солями магния, МВВ можно получать и из растворимых солей алюминия или двухвалентного железа. Среди них особый интерес представляет железный купорос (FeSO₄·7H₂O), который образуется в виде отхода на многих металлообрабатывающих предприятиях при снятии с поверхности стальных изделий окарины.

В.А. Войтович (ГАСУ, Нижний Новгород) провел исследование влияния сульфата железа на свойства изделий, изготовленных из каустического магнезита и железного купороса, полученного на заводе «Этна» (Нижний Новгород). Как оказалось, прочность изделий, изготовленных из МВВ, значительно увеличивается при снижении гигроскопичности и цены.

Механизм процесса твердения, протекающего при затворении каустического магнезита смесью сульфата магния с сульфатом железа, может быть отражен следующими схемами химических реакций:



Образующийся по последней реакции тригидрооксид железа, будучи нерастворимым, а в момент образования – клейким веществом, увеличивает влагостойкость изделия. Однако, как советует В.А. Войтович, для получения изделий на основе МВВ с наилучшей совокупностью свойств, следует использовать только сульфат магния, хотя он заметно дороже MgCl₂. В частности, использование сульфата магния в сочетании с каустическим доломитом позволяет снизить отрицательное воздействие небольших (до 5%) количеств гидроксида, кальция. Это происходит потому, что

MgSO₄ переводит активную известь в интерактивный гипс, не мешающий твердению. При использовании MgCl₂·6H₂O образуется нерастворимая тончайшая взвесь гидроксида магния, препятствующая твердению.

Сульфат магния можно производить в виде порошка, представляющего собой MgSO₄·7H₂O и использовать вместе с каустическим магнезитом или доломитом для получения сухих строительных смесей. При их производстве можно реализовать еще одно преимущество сульфата магния: довести соотношение между ним и оксидом магния до 0,6:1,5. При таких соотношениях изделия получают более прочными.

Как и другие вяжущие, МВВ следует использовать в смеси с заполнителями и наполнителями, поскольку они не только увеличивают объем смеси, но и снижают нежелательные изменения линейных размеров при твердении. Кроме традиционных – песок, щебень, отходы древесины – следует применять доломит, серпентинит, микрокремнезем. В качестве наполнителя может использоваться цементно-тонкоизмельченный керамический кирпич, которая активна по отношению к МВВ и повышает водостойкость изделий на их основе [8]. Наполнителем для МВВ могут быть алюмосиликатные полые микросферы, выделяемые из золошлаковых отвалов, образующихся при сжигании некоторых видов каменных углей. Диаметр микросфер 30–350 мкм, толщина стенки 2–10 мкм, ρ_{он} = 250–500 кг/м³, R_{сж} = 10 МПа, λ = 0,05–0,1 Вт/мК. Такие наполнители пригодны для изготовления теплоизоляционных изделий.

Основываясь на вышеизложенном, можно утверждать, что оксид магния может быть выведен из разряда дефицитных веществ. Поэтому разработка нормативных документов является актуальным направлением совершенствования строительной отрасли. Так, в России доломитом особо богата центральная часть – Московская, Нижегородская, Владимирская области.

Рассмотренные выше предложения по изменению документов Российскими учеными являются актуальными также и в Украине. Так как в Украине отсутствует запас природного магнезита, то альтернативой могут быть следующие варианты получения оксида магния:

- из промстоков Перекопско-Армянского узла на основе рапы Сиваша (Крым);
- из бишофитов Полтавской и Черниговской нефтегазовых площадей;
- из хлормагниевого раствора Стебниковского калийного завода (Львовская область).

УДК 691:542+547.1:54-724

Колесник Д.Ю., канд. техн. наук, НВП «Крок»;

Шейніч Л.О., доктор техн. наук, ДП «Науково-дослідний інститут будівельних конструкцій»;

Файнлейб О.М., доктор хім. наук, с.н.с., Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ;

Сахно В.І., доктор фіз.-мат. наук, Інститут ядерних досліджень НАНУ, м. Київ

СТРУКТУРНІ ЗМІНЕННЯ В ЦЕМЕНТНОМУ КАМЕНІ, ПРОСОЧЕНОМУ СИЛІКОНАМИ ТА ОПРОМІНЕНОМУ ПРИСКОРЕНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Цементний камінь є джерелом утворення капілярно-пористої структури у бетоні, яка багато в чому визначає його фізико-механічні властивості. Підвищена пористість цементного каменю знижує міцність бетону, його атмосферостійкість і у підсумку – довговічність [1].

Для вторинного захисту бетону широко використовуються різні кремнійорганічні матеріали. В основному це гідрофобізатори та лакофарбові матеріали, що знижують водопоглинання бетону. Вони викривають внутрішню поверхню

Таким образом, проведенный анализ требований к магнезиальному вяжущему позволяет сделать **следующие выводы:**

а) состав технических требований и их количественные характеристики в существующих нормативных документах должны быть пересмотрены;

б) в качестве основной характеристики необходимо ввести показатель равномерности изменения объема, который дает сведения о склонности вяжущего к растрескиванию;

в) необходимо изменить требование к срокам начала схватывания;

г) следует ввести в стандарт показатель насыпной плотности при дополнительном вибрировании и принять его равным ρ_{он} = 1115–1250 кг/м³, который в сочетании с равномерностью изменения объема позволит контролировать пригодность магнезиального вяжущего для применения в строительстве;

д) необходимо ввести в стандарт показатель активности магнезиального вяжущего по прочности при сжатии в возрасте 1 сутки и характеристику прочности при сжатии в возрасте 28 суток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крамар Л.Я. О требованиях стандарта к магнезиальному вяжущему строительного назначения // Строительные материалы. – №1. – 2006 – С. 54–56.

2. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Учебное пособие – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

3. Колбасов В.М., Леонов И.И., Сулименко Л.М. Технология вяжущих материалов – М.: Стройиздат. 1987 – 432 с.

4. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига «Зинатие», 1971. – 543 с.

5. Логвиненко А.Г., Савинкина М.А. Процессы гидратации вяжущих материалов, подвергнутых механической активации // Гидратация и твердение вяжущих: Тез. докл. и сообщ. Всесоюзного совещания – Уфа 1978. – С. 319–320.

6. Данилов В.В. Кислотно-основной аспект гидратации цемента // Твердение цемента: Тезисы доклад. и сообщ. все союз совещания. Уфа, 1974. – С. 36–39.

7. Войтович и др. Способ получения оксида магния. Патент России № 2198842. Оpubл. бюл. 2003 №5.

8. Килессо С.И., Иванова А.Е. Пеномагнезит, его свойства и технология производства. М.: Изд-во Мин-ва коммуна. хоз-ва РСФСР, 1974. – 30 с.

пор бетону або кальматують її, практично не підвищуючи міцність бетону [1, 2].

Раніше [3] нами було показано, що просочення цементного каменю силіконовими мономерами з наступною їх полімеризацією під дією прискорених електронів не лише суттєво знижує водопоглинання зразків, але і підвищує їх показники міцності.

Метою даної роботи є дослідження зміни структури цементного каменю в результаті його просочення низькомоле-