

УДК 691.33

Е.В. Звездина, Н.В. Трескова

**ПОВЫШЕНИЕ
ВОДОСТОЙКОСТИ
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ
ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ
КАУСТИЧЕСКОГО ДОЛОМИТА**

Рассмотрены получение строительных материалов на основе магнезиальных вяжущих; повышение водо- и морозостойкости этих материалов. Исследованы состав и кинетика твердения магнезиальных вяжущих.

Ключевые слова: гидравлические вяжущие вещества, доломит, каустический магнезит, обжиг, химический состав.

UDK 691.33

Ye.V. Zvezdina, N.V. Treskova

**WATERPROOFING
OF THERMALLY
INSULATING PRODUCTS
BASED ON CAUSTIC
DOLOMITE**

The Constructional materials production based on magnesia cement, the waterproofing and the cold endurance of these materials is described. The composition and the hardening kinetics of magnesia cement is investigated.

Key words: hydraulic binding agent, dolomite, caustic magnesite, firing, chemistry.

Магнезиальные вяжущие вещества с растительными заполнителями: древесной мукой, опилками, шерстью, волокнистыми и зернистыми материалами (льняной кострой, шелухой подсолнуха) — давно и широко применяются в строительстве. Это и ксилолит, обладающий ценными свойствами дерева и камня, и фибролит, используемый как теплоизоляционный, декоративный и акустический материал. Традиционные технологии ксилолитовых, фибролитовых и других изделий изложены в трудах известных ученых П.П. Будникова, Б.В. Скрамтаева, Н.А. Попова, В.А. Китайцева и др.

Малоэтажное строительство, распространяющееся в последние годы все больше и больше, предоставляет широкие возможности для применения магнезиальных вяжущих веществ. При таком типе застройки почти все элементы здания (стены, кровля, полы, детали интерьера) могут комплектоваться изделиями на их основе.

Увеличение производства материалов на магнезиальных вяжущих расширит ассортимент строительных материалов и изделий и сможет обеспечить строительные площадки новой экологически чистой и недорогой продукцией. С использованием каустического доломита можно изготавливать сухие быстротвердеющие строительные смеси, стеновые блоки, брус, имитирующие природный камень облицовочные плиты, наливные полы, плиты для покрытий пола, подоконные доски, пенобетонные изделия, кровельный лист, другие строительные изделия с улучшенными тепло- и звукоизоляционными свойствами, декоративные изделия для отделки интерьеров помещений, малые архитектурные формы и т.д.

Однако магнезиальные вяжущие вещества обладают низкой водостойкостью. Поэтому одной из основных задач по улучшению свойств изделий на основе магнезиальных вяжущих является повышение их водо- и морозостойкости.

К магнезиальным вяжущим относят каустический доломит ($MgO + CaCO_3$) и каустический магнезит (MgO), являющиеся продуктами разложения $MgCO_3$ при обжиге природных магнезита, талькомагнезита и доломита, а также порошки магнезиальные каустические марки ПМК-75 (ГОСТ—1216), полученные в процессе улавливания пыли, образующейся при производстве спеченного магнезита. Их особенностью в отличие от других минеральных вяжущих является затворение не водой, с которой затвердевание происходит очень медленно, а растворами хлористого или серноокислого

магния. Образующиеся в процессе твердения оксихлориды магния различного состава обладают, кроме всего прочего, и бактерицидными свойствами.

Магнезиты и талькомагнезиты в природе встречаются редко, и используют их в основном в металлургии для производства магнийсодержащих огнеупоров и других целей, а производство вяжущих может рассчитывать только на отходы. Месторождения магнезитов сосредоточены на Урале, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке и требуют больших затрат на их освоение. Доломиты — дешевое, повсеместно распространенное сырье.

Сравнение каустического магнезита и каустического доломита показывает схожесть их практически по всем свойствам, за исключением одного из основных — прочности, которая у каустического магнезита несколько выше. Остальные их свойства как вяжущего одинаковы: твердение с теми же затворителями, хорошее сцепление с заполнителями без разложения органических веществ в течение десятков лет на участке сцепления, экологичность.

Получение каустического доломита основано на использовании различных температур диссоциации углекислого магния (550 °С) и углекислого кальция (910 °С). В результате неполного обжига доломита при температуре ниже температуры диссоциации углекислого кальция 650...750 °С получают продукт, в составе которого находится гидратационноактивный оксид магния, а карбонат кальция (CaCO_3) является инертной составляющей вяжущего. Повышение температуры обжига до 800 °С и далее приводит к интенсивному разложению CaCO_3 с образованием большого количества CaO , способного к быстрому гашению в воде, а также спеканию MgO с переходом в кристаллический периклаз, что ухудшает качество магнезиального вяжущего.

Температура обжига для получения каустического доломита во многом зависит от качества сырья. И присутствие в обожженном продукте более 2 % CaO не ухудшает его свойств. Получение качественного вяжущего во многом зависит от правильного выбора и точного соблюдения режима обжига, а также хорошо подобранной гранулометрии сырья.

При использовании сырья, содержащего несколько фракций, в более нагретых мелких кусках разложение MgCO_3 закончится, MgO может быть пережжен и начнется разложение CaCO_3 , в то время как в менее прогретых, более крупных кусках разложение MgCO_3 не пройдет по всему объему. Поэтому для получения качественного вяжущего необходимо использовать кусковое сырье оптимального узкофракционного состава и специально подобранный для него режим обжига.

Исследованиям состава и кинетики твердения магнезиальных вяжущих посвящены работы, в которых в основном рассматриваются две точки зрения по этим вопросам. Первая представляет процесс твердения как гидратацию оксида магния (что было бы справедливо при затворении магнезиального вяжущего водой). Вторая объясняет твердение магнезиальных вяжущих с образованием оксихлоридов и гидрооксихлоридов магния, так как затворителями таких вяжущих являются растворы солей магния — хлориды или сульфаты. Последующими исследованиями было установлено, что состав оксихлоридов магния различен — $m\text{MgO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ — и определяется в значительной степени условиями твердения.

При твердении каустического доломита, затворенного хлористым магнием, также происходит гидратация оксида магния и образование оксихлоридов магния различного состава в зависимости от условий твердения и химико-минералогического состава каустического доломита. Углекислый кальций повышает плотность твердеющей массы и, создавая центры кристаллизации, способствует карбонизации извести, образующейся в большом количестве при обжиге доломита.

Содержание извести более 2 % резко отрицательно сказывается на физико-технических свойствах вяжущего. В самый начальный период твердения магнезиального цемента из доломита образуется гидроксид кальция, который в последующие периоды разлагается и появляется новая фаза $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Указанное соединение рассматривают как продукт обменных реакций между хлористым магнием и гидроксидом кальция. Высокая концентрация ионов Mg^{2+} и Cl^- в растворе затворителя (бишофита) способствует практически полному связыванию гидроксида кальция.

Раскрытие механизма влияния свободной извести при гидратации магнезиального цемента из каустического доломита позволяет объяснить полноту ее отрицательного действия на вяжущее.

Активность магнезиального цемента из каустического доломита характеризует его потенциальную способность к образованию цементного камня. Под активностью магнезиально-доломитового цемента понимают условную характеристику вяжущего, которая при постоянных параметрах затворения однозначно связана с прочностью цементного камня. Основными факторами, определяющими активность магнезиального цемента из доломита являются: температура и длительность обжига доломита; химико-минералогический состав каустического доломита; дисперсность вяжущего; концентрация раствора затворителя.

Анализ научно-технической и патентной литературы и информации по применению магнезиальных вяжущих в строительных материалах позволил определить причины низкой водостойкости изделий на их основе. Основными из них являются высокая гигроскопичность и большая растворимость продуктов твердения магнезиальных вяжущих: оксихлоридов и гидроксихлоридов магния.

Были выявлены возможные, на наш взгляд, направления повышения водостойкости: введение добавок, снижающих Ж/Т отношение, модифицирующих структуру, повышающих микротвердость и плотность продуктов твердения; введение химически активных добавок, дополняющих состав основных новообразований малорастворимыми соединениями; использование гидрофобизирующих добавок и обмазок, снижающих капиллярное всасывание и кольматацию пор изделий.

Применяемые добавки с точки зрения повышения водостойкости каустического доломита по степени их эффективности можно разделить на следующие группы. Высокоэффективные — это фосфатные добавки, лигносульфонаты и анионные ПАВ; добавки со средней эффективностью — кремнеземистые, латексные и неионогенные ПАВ; добавки с достаточной эффективностью — карбонатные, спирты и высокомолекулярные ПАВ.

Целесообразность применения той или иной добавки определяется в конкретных условиях с требуемым техническим эффектом и экономическими показателями. В зависимости от химического состава и концентрации добавок в вяжущем, температуры среды и других внешних факторов добавки различно влияют на химическую активность доломитового вяжущего. Они могут внедряться в кристаллическую решетку каустического доломита, адсорбироваться на внутренней и внешней поверхностях кристаллов и находиться в кристаллическом продукте твердения в виде самостоятельных кристаллов, т.е. образовывать с гидрооксихлоридами магния механическую смесь. В первых двух случаях добавки способны изменить физико-химические свойства исходных компонентов твердения, а в третьем — физико-механические свойства продуктов твердения. Таким образом, применяемые для улучшения качества вяжущего добавки должны быть комплекс-

ными, каждый компонент которых вносит свой вклад на различных стадиях формирования структуры продукта твердения каустического доломита. И наиболее эффективны из них такие, которые влияют на реакционную способность твердой и жидкой фаз и физико-механические свойства цементного камня.

При введении оптимального количества комплексной добавки, включающей тринатрийфосфат и анионное ПАВ, и замене части каустического доломита сырым доломитовым порошком водостойкость изделий, исследованная в жестких условиях при кипячении в воде, была значительно повышена ($K_{разм}$ более 0,8).

Действие комплексных добавок проявляется в формировании типа межструктурных связей и ускорении процесса их образования, что положительно сказывается на кинетике прироста прочности затвердевшего камня. Таким образом, с введением в смесь комплексной добавки, синтезированной из заданных компонентов, можно при низких значениях Ж/Т получать затвердевший камень с высокими прочностью, водо- и морозостойкостью. Таким образом выявлена возможность получения высокопрочных быстротвердеющих магнезиально-доломитовых цементов из смесей с предельно низким Ж/Т и оптимальным расходом вяжущего. В таких случаях при правильно подобранных составах масс изделия следует изготавливать в два приема: вначале придают смеси заданную форму, а затем уплотняют ее. При уплотнении модифицированной формовочной смеси, недопустимо применять способы, вызывающие отжатие жидкой фазы, так как вместе с жидкостью выводится большое количество добавки, что снижает ее эффективность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев : Виш. шк., 1985.
2. Каминскас А.Ю. Использование магнезиального сырья для получения вяжущего в свете новых воззрений на теорию силикатообразования в гидратации // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. М. : Стройиздат, 1986.

REFERENCES

1. Pashchenko A.A., Serbin V.P., Starchevskaya Ye.A. *Vyazhushchiye materialy* [Binding substance]. Kiev, 1985.
2. Kaminskias A.Yu. *Fiziko-khimicheskiye i technologicheskiye osnovy zharostoikikh tsementov i betonov* [Background physical and chemical and technology of fire cements and betons]. Moscow, 1986.

Поступила в редакцию в мае 2011 г.

Об авторах:

Звездина Евгения Васильевна, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, МГСУ, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, mgsu_toim@mail.ru;

Трескова Надежда Владимировна, канд. техн. наук, профессор кафедры технологии отделочных и изоляционных материалов, МГСУ, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, mgsu_toim@mail.ru

About authors:

Zvezdina Yevgeniya Vasilevna, Senior Research Fellow, Candidate of Technical Science, MSUCE, Moscow State University of Civil Engineering, 26 Yaroslavskoye Freeway, 129337, Moscow, Russia, mgsu_toim@mail.ru;

Treskova Nadezhda Vladimirovna, Professor of finish and insulating materials technology department, Candidate of Technical Science, MSUCE, Moscow State University of Civil Engineering, 26 Yaroslavskoye Freeway, 129337, Moscow, Russia, mgsu_toim@mail.ru