

ИССЛЕДОВАНИЕ СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДА МАГНИЯ

В.А. Кошелев, Г.Ф. Аверина, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В данной статье рассматриваются основные причины потери активности магниевых вяжущих веществ с низким содержанием оксида магния и влияние данного процесса на физико-механические свойства композитов, получаемых на основе таких вяжущих. Исследуется влияние длительного хранения на минералогический состав магниевых вяжущих и прочностные характеристики искусственного камня, получаемого на его основе. Выявлено снижение прочностных характеристик искусственного камня на основе магниевых вяжущих с низким содержанием оксида магния при их длительном хранении в негерметичной таре. Проведено сравнение минералогического состава магниевых вяжущих, длительно хранившихся в упаковке, не ограничивающей доступ воздуха и магниевых вяжущих, изготовленных за сутки до испытания. Выявлено отсутствие влияния длительного хранения магниевых вяжущих на склонность к растрескиванию получаемого на его основе искусственного камня.

Ключевые слова: активность, магниевое вяжущее, карбонизация, гидратация, прочность.

Введение

Минеральные вяжущие вещества являются одним из наиболее часто применяемых видов строительных материалов во всем мире. На их основе изготавливают практически любые виды конструкционных, конструкционно-теплоизоляционных, теплоизоляционных и отделочных материалов [1–5]. Общее количество разновидностей минеральных вяжущих исчисляется десятками, и, не смотря на значительные различия по химическому и минералогическому составу, физико-механическим свойствам и функциональным особенностям, все они имеют характерный общий признак – тонкость помола [6–9]. Минеральные вяжущие выпускаются в виде порошков, и от тонкости помола зависит их активность. Высокая удельная поверхность порошков вяжущих позволяет ионам активных компонентов наиболее эффективно вступать в реакцию с ионами затворителей [10].

Однако при хранении готовых вяжущих на складах, а также во время их транспортировки практически невозможно исключить реакционные процессы при контакте зерен порошков с окружающей средой или обменные реакции между компонентами в многокомпонентных вяжущих. В результате протекания данных реакций происходит потеря активности вяжущего, что ухудшает технические характеристики искусственного камня, получаемого на его основе. Простейшие примеры – потеря активности портландцемента, хранящегося в силосах, в связи с образованием термостабильных гидратов СЗА или потеря активности гипсового вяжущего при взаимодействии с парами воды из воздуха окружающей среды [11, 12].

В связи с этим для большинства видов вяжущих сроки хранения регламентируются государст-

венными стандартами и редко превышают 90 суток [13, 14].

Аналогичным образом происходит потеря активности у менее распространенной группы вяжущих воздушного твердения – магниевых вяжущих. Активным компонентом данного типа вяжущих является оксид магния. При затворении магниевых вяжущих растворами некоторых видов магниевых солей происходит образование сложных комплексных соединений – оксигидросульфатов или оксигидрохлоридов, формирующих высокопрочный искусственный камень [15–17]. При контакте с окружающей средой оксид магния также способен вступать в реакции с парами воды и углекислым газом. Результатом таких реакций является снижение количества активного оксида магния в порошке вяжущего, связанное с образованием новых соединений – карбоната и гидроксида магния [18].

Материалы и методы

Исследование потери активности магниевых вяжущих проводили на образцах вяжущего, изготовленного из доломитов методом комбинированного обжига с применением добавок-интенсификаторов. Для изготовления образцов магниевых вяжущих в качестве затворителя использовали раствор хлорида магния плотностью 1,2 г/см³. Образцы вяжущего отбирали в первые сутки с момента изготовления и спустя 180 суток хранения в паровоздушной среде (Т = 22 °С, ω = 70 %).

Для исследования минералогического состава вяжущих использовали метод дифференциально-термического анализа на приборе NetschLuxx STA 409. Интерпретацию результатов проводили, основываясь на литературных данных [19].

Для определения физико-механических свойств магнезиального камня использовали методики, рекомендованные техническими условиями на доломитовое вяжущее [20].

Потерю активности оценивали по изменению минералогического состава вяжущего и снижению физико-механических характеристик искусственного камня на его основе.

Результаты и обсуждение

Количество оксида магния, вступившего в реакцию с углекислым газом и водяными парами в процессе длительного хранения, можно оценить путем исследования минералогического состава порошков вяжущих в различном возрасте с момента изготовления. Характерный пример потери активного вещества приведен на рис. 1.

На рис. 1 представлены дериватограммы образцов вяжущего, отобранного в первые сутки с момента изготовления и спустя шесть месяцев хранения в паровоздушной среде. Вяжущее было получено путем обжига доломитовой породы в присутствии добавок-интенсификаторов, таким образом, оно содержало свободный оксид магния и значительную долю карбоната кальция, оставшегося в процессе неполной декарбонизации минерала $Mg, Ca(CO_3)_2$. На дериватограмме вяжущего, отобранного в течение суток после изготовления (см. рис. 1, а), присутствуют характерные для карбоната кальция эндотермические эффекты на интервале температур от 780 °С до 875 °С. На данной дериватограмме также присутствуют эффекты, соответствующие декарбонизации не до конца разложившейся в процессе обжига магниевой части доломита. Ближайший температурный эффект

оксида магния, связанный с его плавлением, можно наблюдать при 2825 °С, таким образом, его наличие не может быть установлено на данных дериватограммах.

На дериватограмме образца вяжущего, хранившегося в течение полугода (см. рис. 1, б), отмечается значительное повышение потери при прокаливании и появление эндозффектов, соответствующих разложению минералов $MgCO_3$ (пик эндотермического эффекта при 650 °С) и $Mg(OH)_2$ (пик эндотермического эффекта при 550 °С) и сопровождающихся соответствующими потерями массы. Используя стехиометрические уравнения, по данным потерям можно установить количество новых соединений, образовавшихся в порошке вяжущего в процессе длительного хранения. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при взаимодействии с паровоздушной средой магнезиальное вяжущее подвержено процессам карбонизации в большей степени, чем процессам гидратации.

Для оценки влияния потери активного вещества вяжущего на физико-механические характеристики магнезиального камня на его основе провели эксперимент по сравнению прочностных характеристик и склонности к растрескиванию образцов из свежего и длительно-хранившегося вяжущих. Прочность при сжатии и изгибе определяли в первые и 28 сутки твердения на образцах-балочках размером 4×4×16 см. Склонность к растрескиванию определяли на образцах-лепешках, в сухом состоянии и после суточной выдержки затвердевших образцов в условиях 100%-ной влажности. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

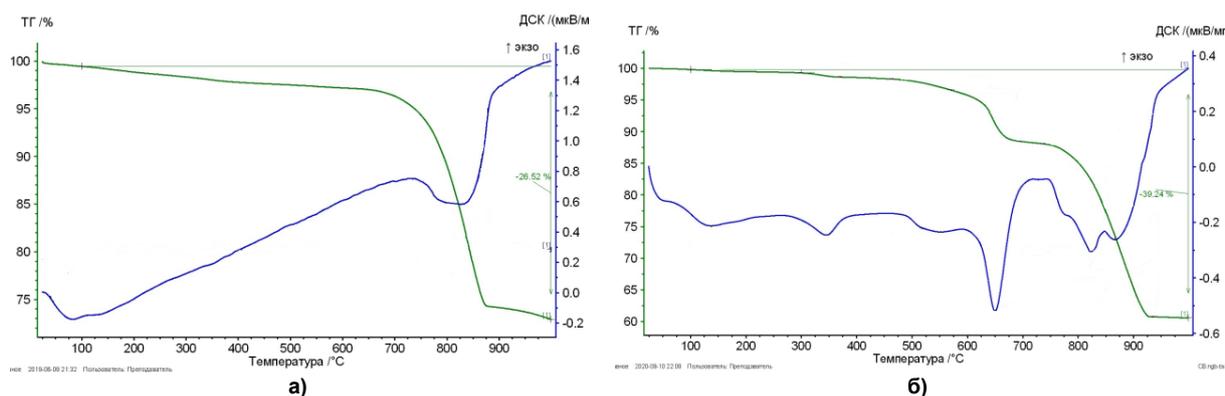


Рис. 1. Дериватограмма магнезиального вяжущего на основе доломитов:
а) через сутки с момента изготовления, б) через 180 суток с момента изготовления

Таблица 1

Содержание минералов в исследуемых вяжущих

Возраст вяжущего, сут	Содержание минералов, %		
	$Mg(OH)_2$	$MgCO_3$	ППП, %
1	0	0	26,52
180	9,72	13,36	39,24

Исследование физико-механических характеристик вяжущих различного возраста

Возраст вяжущего, сут	Прочность при изгибе в 28-е сутки, МПа	Прочность при сжатии в 1-е сутки, МПа	Прочность при сжатии в 28-е сутки, МПа	Склонность к растрескиванию
1	11	24	70	Трещин нет
180	8	18	36	Трещин нет

По результатам данного эксперимента видно, что процесс потери активности доломитового магнезиального вяжущего при хранении в паровоздушной среде приводит к снижению показателей средней прочности как при изгибе, так и при сжатии на протяжении всего периода набора прочности образцов. Также можно отметить, что отсутствие склонности доломитового магнезиального вяжущего к растрескиванию сохраняется даже при условии длительного хранения.

Выводы

В процессе длительного хранения магнезиальных вяжущих в паровоздушной среде происходит процесс потери их активности в связи с образованием соединений карбонатов и гидроксидов магния при взаимодействии активного оксида магния с углекислым газом и водяными парами. Вследствие этого процесса происходит изменение свойств материалов, получаемых на основе такого вяжущего, в частности понижение прочностных характеристик искусственного камня более чем на 50 % по сравнению с образцами, получаемыми на «свежем» вяжущем. Для обеспечения длительной сохранности свойств магнезиальных вяжущих рекомендуется соблюдать условия хранения, предусмотренные техническими условиями, в том числе использовать герметичную тару, исключающую контакт материала с воздухом.

Литература

1. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 463 с.
2. Дворкин, Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2017. – 544 с.
3. Рахимов, Р.З. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего, будущего / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова // Строительные материалы. – 2013. – № 5. – С. 57–59.
4. Саркисов, Ю.С. Вяжущие вещества на основе оксидных систем / Ю.С. Саркисов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 1 (38). – С. 109–118.
5. Коровяков, В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве / В.Ф. Коровяков // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – № 4. – С. 18–25.

6. Влияние времени помола на свойства композиционного вяжущего / М.С. Агеева, Г.А. Лесовик, С.М. Шаповалов и др. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 4. – С. 28–32.

7. Влияние способа помола на энергоёмкость изготовления и качественные характеристики композиционных вяжущих / П.В. Трунов, Н.И. Алфимова, Я.Ю. Вишневецкая, Е.И. Евтушенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 4. – С. 37–39.

8. Классен, В.К. Повышение качества цемента путем тонкого помола сырья / В.К. Классен, А.С. Федоров, И.В. Калюжнов, Е.С. Нураков // Эффективные строительные композиты. – 2015. – С. 269–273.

9. Артамонов, А.В. Свойства извести центробежно-ударного измельчения / А.В. Артамонов, М.С. Гаркави, Е.В. Колодежная // Строительные материалы. – 2014. – № 9. – С. 28–30.

10. Загороднюк, Л.Х. Особенности процессов гидратации высокодисперсных вяжущих / Л.Х. Загороднюк, Д.А. Сумской, А.С. Чепенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 12. – С. 105–113.

11. Шлыков, Н.Д. Хранение и восстановление активности цемента / Н.Д. Шлыков // Инженерный вестник Дона. – 2019. – № 3 (54) – 6 с.

12. Мисников, О.С. Перспективные виды продукции на основе термохимической переработки торфа / О.С. Мисников // Проблемы и перспективы устойчивого развития торфяного дела в России. – 2018. – С. 111–115.

13. ГОСТ 125-2018. Вяжущие гипсовые. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018. – 10 с.

14. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия (Переиздание с Поправкой). – М.: Стандартинформ, 2019. – 38 с.

15. Крамар, Л.Я. Теоретические основы и технология магнезиальных вяжущих и материалов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Л.Я. Крамар. – Челябинск, 2007. – 36 с.

16. Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормagneзиального камня путем введения трехвалентного железа / В.В. Зылич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 58–61.

17. Зимич, В.В. Влияние различных видов за-творителей на гигроскопичность магнезиального камня / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2008. – Т.6 – С. 14–15.

18. Пильникова, В.О. Влияние качества кау-стического магнезиального порошка на свойст-ва гидравлического магнезиального вяжущего / В.О. Пильникова, Н.А. Митина // Высокие тех-нологии в современной науке и технике (ВТЧНТ-2018): сборник научных трудов VII Междуна-

родной научно-технической конференции моло-дых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 26–30 ноября 2018 г. – Томск, 2018. – С. 88–89.

19. Горшков, В.С. Методы физико-хими-ческого анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.

20. ТУ 7266-001-72664728-2014. Доломитовое вяжущее строительного назначения. Технические условия. – 12 с.

Кошелев Василий Александрович, аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), vasilikosh@gmail.com

Аверина Галина Федоровна, старший преподаватель кафедры «Строительные материалы и изде-лия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), averinagf@susu.ru

Орлов Александр Анатольевич, доцент кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), orlovaa@susu.ru

Крамар Людмила Яковлевна, профессор кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kramar-l@mail.ru

Поступила в редакцию 21 сентября 2020 г.

DOI: 10.14529/build200405

RESEARCH ON DECREASED ACTIVITY OF LOW-MAGNESIUM OXYCHLORIDE CEMENT

V.A. Koshelev, vasilikosh@gmail.com

G.F. Averina, averinagf@susu.ru

A.A. Orlov, orlovaa@susu.ru

L.Ya. Kramar, kramar-l@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The article discusses the main reasons for the decreased activity of magnesium oxychloride cements (MOCs) with low magnesium oxide content and the influence of this process on the physical and mechanical properties of composites obtained on the basis of such cements. The influence of long-term storage on the mineralogical composition of the magnesium oxychloride cement and the strength characteristics of the artificial stone obtained on its basis are investigated. A decrease in the strength characteristics of the stone based on MOCs with a low content of magnesium oxide during their long-term storage in an unsealed container has been revealed. A comparison between the mineralogical composition of magnesium cement stored for a long time in a package that does not restrict air access and magnesium cement made a day before testing is made. The lack of the influence of long-term storage of MOC on the susceptibility to cracking of the artificial stone obtained on its basis has been revealed.

Keywords: activity, magnesium oxychloride cement, carbonation, hydration, strength.

References

1. Volzhenskiy A.V., Burov Yu.S., Kolokol'nikov V.S. *Mineral'nyye vyazhushchiye veshchestva* [Mineral Binders]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1979. 463 p.

2. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. *Stroitel'nyye mineral'nyye vyazhushchiye materialy* [Building Mineral Binders]. Moscow, Infra-Inzheneriya Publ., 2017. 544 p.

3. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. [Construction and Mineral Binders of the Past, Present, Future]. *Stroitel'nyye materialy* [Building Materials], 2013, no. 5, pp. 57–59. (in Russ.)

4. Sarkisov Yu.S. [Astringents Based on Oxide Systems]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'noy universiteta* [Bulletin of the TSUAB], 2013, no. 1 (38), pp. 109–118. (in Russ.)

5. Korovyakov V.F. [Gypsum Binders and Their Application in Construction]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2003. vol. 47, no. 4, pp. 18–25. (in Russ.)
6. Ageyeva M.S., Lesovik G.A., Shapovalov S.M., Mikhaylova O.N., Takhirov S.Z., Pomoshnikov D.D., Fedyuk R.S. [Influence of Grinding Time on the Properties of a Composite binder]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova* [Bulletin of the BG TU im. V.G. Shukhova], 2015, no. 4, pp. 28–32. (in Russ.)
7. Trunov P.V., Alfimova N.I., Vishnevskaya Ya. Yu., Evtushenko E.I. [The Influence of the Grinding Method on the Energy Consumption of Manufacturing and the Quality Characteristics of Composite Binders]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova* [Bulletin of the BG TU im. V.G. Shukhova], 2012, no. 4, pp. 37–39. (in Russ.)
8. Klassen V.K., Fedorov A.S., Kalyuzhnov I.V., Nurakov E.S. [Improving the Quality of Cement by Fine Grinding of Raw Materials]. *Effektivnyye stroitel'nyye kompozity* [Effective Building Composites], 2015, pp. 269–273. (in Russ.)
9. Artamonov A.V., Garkavi M.S., Kolodezhnaya E.V. [Properties of Centrifugal Impact Grinding]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2014, no. 9, pp. 28–30. (in Russ.)
10. Zagorodnyuk L.Kh., Sumskey D.A., Chepenko A.S. [Features of the Processes of Hydration of Highly Dispersed Binders]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova* [Bulletin of the BG TU im. V.G. Shukhova], 2018, no. 12, pp. 105–113. (in Russ.)
11. Shlykov N.D. [Storage and Restoration of Cement Activity]. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering Journal of Don], 2019, no. 3 (54), pp. 1–6. (in Russ.). Available at: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2019/5844
12. Misnikov O.S. [Promising Types of Products Based on Thermochemical Peat Processing]. *Problemy i perspektivy ustoychivogo razvitiya torfyanogo dela v Rossii* [Problems and Prospects of Sustainable Development of Peat Industry in Russia], 2018, pp. 111–115. (in Russ.)
13. *GOST 125-2018* [Gypsum Binders. Technical Conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 10 p. (in Russ.)
14. *GOST 30515-2013* [Cements. General Specifications (Reprinted with Amendment)]. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 38 p. (in Russ.)
15. Kramar L.Ya. *Teoreticheskiye osnovy i tekhnologiya magnezial'nykh vyazhushchikh i materialov. Avtoref. dokt. diss.* [Theoretical Foundations and Technology of Magnesia Binders and Materials. Abstract of doct. diss.]. Chelyabinsk, 2007. 36 p.
16. Zimich V.V., Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Chernykh T.N. [Reducing Hygroscopicity and Increasing the Water Resistance of Chlorine-magnesium Stone by Introducing Ferric Iron]. *Stroitel'nyye materialy* [Building Materials], 2009, no. 5, pp. 58–61. (in Russ.)
17. Zimich V.V., Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya. [Influence of Various Types of Sealants on the Hygroscopicity of Magnesia Stone]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction and Architecture*, 2008, vol. 6, pp. 14–15. (in Russ.)
18. Pil'nikova V.O., Mitina N.A. [Influence of the Quality of Caustic Magnesia Powder on the Properties of a Hydraulic Magnesia Binder]. *Vysokiye tekhnologii v sovremennoy nauke i tekhnike (VT-SNT-2018): sbornik nauchnykh trudov VII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh, aspirantov i studentov, g. Tomsk, 26–30 noyabrya 2018 g* [High Technologies in Modern Science and Technology (VTSNT-2018): Collection of Scientific Papers of the VII International Scientific and Technical Conference of Young Scientists, Graduate Students and Students, Tomsk, November 26–30, 2018]. Tomsk, 2018, pp. 88–89. (in Russ.)
19. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'yev V.G. *Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv* [Methods of Physical and Chemical Analysis of Binders]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1981. 334 p.
20. *TU 7266-001-72664728-2014* [Dolomite Binder for Construction Purposes. Technical Conditions], 12 p. (in Russ.)

Received 21 September 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Исследование снижения активности магнизиальных вяжущих с низким содержанием оксида магния / В.А. Кошелев, Г.Ф. Аверина, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2020. – Т. 20, № 4. – С. 42–46. DOI: 10.14529/build200405

FOR CITATION

Koshelev V.A., Averina G.F., Orlov A.A., Kramar L.Ya. Research on Decreased Activity of Low-Magnesium Oxochloride Cement. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2020, vol. 20, no. 4, pp. 42–46. (in Russ.). DOI: 10.14529/build200405