

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДОЛОМИТА

Винниченко В.И.¹, д.т.н. проф., Рязанов А.Н.², к.т.н., доцент

¹Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, Украина

²Луганский национальный аграрный университет, Украина

Актуальность темы. Магнезиальные вяжущие вещества по сравнению с портландцементом имеют ряд существенных преимуществ: достаточно быстрое схватывание, быстрый набор прочности, способность эффективно бороться с вредным для человека воздействием электромагнитных полей и высокочастотных излучений, светлый цвет, а также могут использоваться в теплоизоляционных изделиях. На Украине имеются в наличии значительные запасы доломитового сырья и в больших количествах накапливаются техногенные некондиционные отходы – отсеб доломита - на горно-обогатительных комбинатах, предприятиях огнеупорного и металлургического производства. В отвалах отходы исчисляются миллионами тонн, и количество их продолжает увеличиваться, что ведет к загрязнению окружающей среды и осложнению экологической обстановки в целом [1].

С другой стороны технология получения вяжущих из отходов доломита имеет преимущества по сравнению с технологией получения портландцемента: снижение расхода топлива на процесс тепловой обработки; уменьшение энергетических и эксплуатационных затрат за счет исключения операции дробления исходного сырья; отсутствие необходимости применения дорогостоящего дробильного оборудования; высвобождение земельных площадей, отводимых для размещения отвалов; температура обжига магнезиального цемента ниже, чем для портландцемента, в связи с чем отпадает необходимость футеровки печей дорогостоящими высокоогнеупорными материалами. Все вышеперечисленное позволяют снизить себестоимость производства доломитового цемента не менее, чем в два раза по сравнению с портландцементом. Кроме того, при термической обработке сырьевой смеси для получения доломитовых вяжущих выделяется и выбрасывается в атмосферу меньше парниковообразующих газов.

Постановка проблемы. В настоящее время не существует единой и общепринятой теории твердения цемента [2,3,4]. Теоретические кон-

цепции твердения портландцемента предложили Ле Шателье, В. Михаэлиса, А.А.Байков, П.А. Ребиндер [5-8]. В настоящее время А.Н.Плугиним и А.А.Плугиним [9-12] с учениками описаны физико-химические модели всех стадий, из которых состоит процесс твердения портландцемента.

В отношении магнезиального вяжущего известно, что [2] образующаяся пленка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ препятствует диффузии воды вглубь зерен MgO . Процесс резко ускоряется, если в воде растворена соль-электролит [13]. Для того, чтобы каустический магнезит образовал искусственный камень, его затворяют растворами FeSO_4 , MgSO_4 , H_2SO_4 , NaHSO_4 , FeCl_2 , ZnCl_2 и преимущественно $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13-18, 46].

Относительно процесса твердения магнезиальных вяжущих еще М.Сорель [13], а затем и другие исследователи [14-18] установили, что при твердении магнезиального вяжущего, затворенного водным раствором хлорида магния разной концентрации, формируется искусственный камень с разными свойствами в зависимости от образующих его гидратных соединений – гидроксида магния, пенто-оксигидрохлорида и три-оксигидрохлорида магния. Согласно теории хлорид магния вступает в реакцию с MgO , образуя оксихлориды типа $n\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. По данным различных авторов n колеблется от 3 до 7, а m — от 6 до 17 [14-29]. При затворении оксида магния высококонцентрированными растворами MgCl_2 , как правило, структура магнезиального камня формируется в основном 5- и 3-оксигидрохлоридами, так как образование и существование гидроксида магния в этих условиях становится энергетически не выгодным. Состав конечных продуктов в магнезиальном цементе определяется соотношением исходных компонентов, так как при недостаточном содержании раствора в условиях высокой плотности структуры и при значительном изменении концентрации MgCl_2 в результате кристаллизации новообразований фазовые переходы метастабильных соединений в стабильные могут быть приостановлены на одной из стадий, и конечными продуктами могут быть только $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ или только $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, а также их смеси или смеси этих оксихлоридов с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или с MgCl_2 .

Большинство научно-исследовательских работ, посвященных магнезиальному вяжущему из доломита и материалам на его основе, направлено на решение проблем, связанным с улучшением качества вяжущих и материалов [30-49], затворенных солевыми затворителями, что подтверждает актуальность рассмотрения данной тематики.

Основным недостатком магнезиальных вяжущих является необходимость использования солевых, а не водных затворителей — при вза-

имодействии MgO с водой его вяжущие свойства не проявляются и процесс твердения практически не происходит. Применение солевых затворителей сводит на нет достоинства технологии производства доломитовых вяжущих по причине дороговизны этих солей по сравнению с водой.

Имеющиеся теоретические и практические сведения позволяют говорить о необходимости поиска путей получения магнезиального вяжущего, способного твердеть в воде.

Результаты исследований. В качестве сырьевых материалов в работе использованы отсев доломита (ОД) Докучаевского флюсо-доломитного комбината и отходы обогащения углей (ООУ) обогатительных фабрик Донецкого бассейна. Химический состав отсева доломита (мас. %): CaO - 28,89; MgO - 19,02; SiO₂ - 6,37; Fe₂O₃ - 0,85; Al₂O₃ - 1,21; ППП - 42,81. Химический состав ООУ (мас. %): CaO - 3,8; MgO - 1,3; SiO₂ - 55,3; Fe₂O₃ - 10,9; Al₂O₃ - 20,6; SO₃ - 2,8; K₂O - 2,6; Na₂O - 1,0. Для обжига готовили смеси состава: ОД:ООУ - 1:1 ; 1:2; 1:3. Обжиг осуществляли в муфельной печи при температуре 1000⁰С с изотермической выдержкой 1 час. После обжига в муфельной печи обожженный материал остывал до температуры 150-180⁰С в течении 6-8 ч. непосредственно в муфеле печи. Химический состав обожженного материала следующий (мас. %): CaO - 18,81; MgO - 13,39; SiO₂ - 34,82; Fe₂O₃ - 5,61; Al₂O₃ - 14,36; SO₃ - 8,61; R₂O - 1,2. Затем полученный материал подвергался помолу в шаровой мельнице до удельной поверхности 3200-3300 см²/г. Смесь доломитового цемента с песком затворяли водой. Водоцементное отношение принимали из условия получения раствора консистенции, соответствующей распылу конуса на встряхивающем столике 109-110 мм.

Прочностные характеристики вяжущего определяли на образцах размером 40x40x160 мм и 31,6x31,6x31,6 мм состава *доломитовый цемент : песок = 1:3*. Тепловлажностная обработка осуществлялась при 95⁰С по режиму 2+8+2 ч. с предварительным выдерживанием на воздухе 2-3 ч. Прочность образцов доломитового цемента представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наилучшими прочностными показателями обладали образцы на доломитовом цементе состава ОД:ООУ=1:3, которые характеризовались прочностью 5-7 МПа через 28 суток нормально-влажностного твердения и 16-21 МПа после тепловлажностной обработки. В среднем тепловлажностная обработка при 95⁰С способствовала повышению прочности образцов по сравнению с 28-суточными нормально-влажностного твердения в 2-6 раза.

Таким образом, использование смеси отсева доломита и отходов обогащения углей при тепловой обработке дало возможность получить вяжущее, способное набирать прочность при затворении водой.

Прочность образцов на доломитовом цементе

Таблица 1

Состав шихты ОД:ООУ, в частях масс.	Доломитовое вяжущее на отходах горнообогатительных фабрик	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа		
			Возраст образцов, сут.		
			7	28	ТВО
1 : 1	Белореченской	0,4	2,5	9,0	14,0
1 : 2		0,45	2	8,0	16,0
1 : 3		0,4	3	6,0	21,0
1 : 1	Самсоновской	0,4	1	4,5	12,5
1 : 2		0,4	1,5	5,0	17,0
1 : 3		0,45	1,5	5,0	18,0
1 : 1	Суходольской	0,45	2	6,0	14,0
1 : 2		0,45	3	4,0	13,0
1 : 3		0,4	1,5	4,5	19,0
1 : 1	Комендантской	0,45	1,5	6,0	12,0
1 : 2		0,4	2	7,0	14,5
1 : 3		0,4	2	7,0	16,0

Повышению активности способствует применение добавок электролитов. При введении с водой затворения CaCl_2 в кол-ве 2% масс. вяжущего прочность при сжатии цементно-песчаных образцов увеличивается в среднем на 36,8% через 28 сут. Н.Т. ($R_{сж}=20,6-22,3$ МПа) и на 26,7% после ТВО ($R_{сж}=24,0-26,8$ МПа). Введение сводой затворения Na_2SO_4 в том же количестве увеличивает прочность при сжатии на 17,3-38,0% ($R_{сж}=19,0-21,0$ МПа) через 28 сут. Н.Т. и на 12,5-16,0%. ($R_{сж}=22,5-24,6$ МПа) после ТВО.

Введение при помоле двуводного гипса (5% масс.цем.) приводит к увеличению прочности при сжатии в среднем на 47,2% ($R_{сж}=17,5-17,8$

МПа) через 28 сут. Н.Т. и на 33% ($R_{сж}=21,9-22,6$ МПа) после ТВО. Одновременное введение двухводного гипса (5% масс. цем.) и $CaCl_2$ (2% масс.цем) увеличивает прочность при сжатии в среднем на 47,2% ($R_{сж}=22,0-23,8$ МПа) через 28 сут. Н.Т., и на 33% ($R_{сж}=26,3-28,0$) после ТВО.

В лабораторных и производственных условиях на разработанных вяжущих были получены бетоны плотностью 1908-1984 кг/м³ на заполнителе из отсева горелой шахтной породы фракциями 3-5 мм с $R_{сж}=5-6$ МПа через 28 сут. в Н.У. и 12-16 МПа после ТВО. Использование горелопородного заполнителя совместно с полученными цементами из отходов углеобогащения и отсева доломита позволяет реализовать концепцию комплексной утилизации крупнотоннажных отходов угледобывающей отрасли и отсева доломита предприятий металлургической и огнеупорной промышленности.

Выводы

1. Проведены исследования по получению доломитового вяжущего (доломитовый цемент) совместным обжигом отсева доломита и отходов обогащения углей с последующим помолом до удельной поверхности 3200-3300 см²/г.. Затворение доломитового цемента осуществлялось водой при водоцементном отношении 0,4-0,45. В продуктах гидратации присутствуют гидросиликаты кальция.

2. С использованием доломитовых вяжущих в лабораторных и производственных условиях получены бетоны средней плотностью 1950 кг/м³ на заполнителе из отсева горелой шахтной породы крупностью 3-5 мм с $R_{28}^{сж}=5-6$ МПа и $R_{ТВО}^{сж}=12-16$ МПа,

Summary

It was proposed to use dropout dolomite and coal tailings for dolomite cement. It was submitted physic-chemical and physic-mechanical testing of samples of cement. It was shown that in contrast to the existing binding dolomite proposed cement has the ability to gain strength when mixed with water.

Литература

1. Єрмакова Е.В. Оцінка стану навколишнього природного середовища в районі розміщення Докучаєвського флюсо-доломітного комбінату й можливі шляхи її поліпшення. Донецьк: ДонНТУ,-2000.-С. 1-11.
2. Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'язучі матеріали. – К.: Вища школа, 1995. – 440 с.
3. Мчедлов - Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1988. - 304 с.
4. Плугін А.А., Плугін А.М. Кагановський О.С. Колоїдна хімія та фізико-хімічна механіка як основа виробництва ресурсозберігаючих мінеральних вяжучих речовин та високоефективних композиційних матеріалів на їх основі./36. наук. праць.- Вип.138.- Харків: УкрДАЗТ, 2013.- С. 7-19.
5. Le Chatelier H. Cristalloids against colloids in the theory of cements// Trans. Faraday Sos.- 1919.- 14.-№8.
6. Michaelis W.//Zetschrift.- 1893.- P.982.
7. Байков А.А. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов//Технико-экономический вестник.-1923.-3, №6-7.
8. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. М.: Знание.- 1958.- С.321-322.
9. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс..д.х.н. – Киев: ИКХХВ АН Украины, 1989. – 282 с.
10. Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях.коллоидно-химические основы. Дисс...д.т.н – Харьков: ХТУБА, 2005. – 420 с.
11. Плугин А.Н. О механизме возникновения электроповерхностного потенциала различных веществ в водных растворах.Н.В.ВдовенкоА.Ибiryюков,Ф.Довчаренко // Доклады Академии наук СССР Физическая химия. – 1988. – Т.. 298, №3. – С . 656 – 661..
12. Плугин А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: монография в 3 т. / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др.]. – К.: Наукова думка, 2012. – Т. 3: Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них. – 2012. – 288 с.
13. Sorel S. Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles. //United States Patent Office. Patent 53/092, 6 March, 1866. Of Paris, France.
14. Байков, А.А. Каустический магнезит, его свойства и отвердевание / А. А. Байков, // Журнал русского металлургического общества, №1. — 1913 -С. 207.
15. De Wolff P.M., Walter-Levy M.L. Hydratations prozesse und Erhartungs eigenschaften in Systemen MgO-MgCl₂.//Zement-Kalk-Gips.– 1953, -II. №4. –P. 125-137.
16. Kasai J., Ichiba M., Nakanara M. Mechanism of the Hydration of Magnesia Cement. //J. of Chem. Soc. of Japan, 1956. –Vol. 63, № 7. – P. 1182 -1184.
17. Выродов И.П., Бергман А.Г. К вопросу о твердении магнезиальных цементов.//ЖПХ, –1959, –т.32, – №4. –С.716-723.

18. Выродов И.П. О структурообразовании магнезиальных цементов. //ЖПХ, 1960, –т.33,– № 11. –С. 2399–2404.
19. Смирнов Б.И., Смирнова Е.С., Сегалова Е.Е. Исследование химического взаимодействия окиси магния с растворами хлористого магния различных концентраций.//ЖПХ, –1967,– №3. –С. 505-514.
20. Соловьева Е.С.,Смирнов Б.И., Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Физико-химические особенности твердения магнезиального цемента.//ЖПХ, –1968, – т.30,– №3. –С. 754-759.
21. Белянкин Д.С. Петрография технического камня.–М.:Недра, –1956. – 780с.
22. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества.– Рига: Наука, – 1971. – 315 с.
23. Каминаскас А.Ю. Технология строительных материалов на магнезиальном сырье. Рига: Изд-во «Моклас», –1987. –342 с.
24. Верещагин В.И. Создание водостойкого магнезиального вяжущего на основе магнийсодержащих силикатов и цемента Сореля / В.И. Верещагин, М.А. Савинкина, В.Н. Зырянова, С.В. Филина// Материалы Всесоюзного совещания по химии цементов. – Москва.-1991.-С.76.
25. Зырянова В.Н. Композиционные магнезиальные вяжущие материалы/ В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, Н.И. Тюленева/ Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Самара. -2007. –С.189.
26. Зырянова В.Н. Физико-химические процессы при гидратационном твердении композиционных магнезиальных вяжущих веществ / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин//Современные проблемы производства и использования композиционных строительных материалов: Материалы Всероссийской конференции. – Новосибирск.-2009. –С.50-52.
27. Бердов Г.И. Нанопроцессы в технологии композиционных строительных материалов / Г.И. Бердов, В.Н. Зырянова, А.Н. Машкин, В.Ф. Хританков// Современные проблемы производства и использования композиционных строительных материалов: Материалы Всероссийской конференции. – Новосибирск. -2009.–С. 10-12.
28. Зырянова В.Н. Магнезиальное вяжущее из шламов магнийхлоридных рассолов / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин// Современные проблемы производства и использования композиционных строительных материалов: Материалы Всероссийской конференции. – Новосибирск. -2009. –С.168-170.
29. Зырянова В.Н. Водостойкие композиционные магнезиальные вяжущие вещества с использованием природного и техногенного сырья /В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин// Материалы III(XI) Международного Совещания по химии цемента. Москва, 27-29 октября, 2009. –С.97-100.
30. Козлова В.К. Комплексное использование доломитов Таензинского месторождения / В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, А.М. Душевина, А.С. Чельшев, А.Т. Пименов // Строительные материалы, 2004. - № 1 - С. 29-31.
31. Козлова В.К. Строительные материалы на основе доломита Таензинского месторождения / В.К. Козлова, А.М. Душевина, А.С. Чельшев // Надеж-

ность и долговечность строительных материалов и конструкций: Материалы III Международной научно-технической конференции. -Волгоград: ВолгГАСА, 2003. - часть 3 - С. 108-110.

32. Козлова В.К. Особенности механизма гидратации и твердения каустического доломита / В.К. Козлова, А.М. Душевина, А.Т. Пименов // Современные проблемы строительного материаловедения. Седьмые академические чтения РААСН. - Белгород, 2001. - С. 223-227.

33. Пивень Н.И. Получение и исследование водостойкого магнезиального цемента. Автореферат дисс. .к.т.н. Харьков 1972г., 20 с.

34. Рогачева И.Н. Исследования и разработки в области технологии водостойкости магнезиального цемента. Автореферат дисс. .к.т.н. Харьков 1975 г 22с.

35. Ведь Е.И., Блудов Б.Ф., Жаров Е.Ф., Пивень Н.И. Получение водостойкого магнезиального цемента// Труды Белгородского ТИСМ. Химия и химическая технология. Вып.2.- 1972г., С.38-41.

36. А С 338505 Ведь Е.И., Блудов Б.Ф., Пивень Н.И. Магнезиальный цемент, кл С 04 В 9/04, 1972г.

37. Бирюлева Д.К., Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. О механизме твердения (оломитового цемента// Тезисы докладов 3 академических чтений "Актуальные проблемы строительного материаловедения" Саранск 1997 г. с.119.

38. Бирюлева Д.К., Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Доломитовый цемент, одифицированный силикатными добавками// Тезисы докладов юбилейной Международной научно-практической конференции "Строительство 99", Росуовна-Дону , 1999, с.49. '

39. П.Г.Комлев,Л.К.Иванов,И.Д.Куркина.разработка магнезиального вяжущего на основе доломита, мелехопского месторождения./Утилизация отходов п производстве строительных материалов. Тезисы докладов: Пенза,1092 г.

40. В.Г.Комлев,А.К.Иванов.Магнезиальное вяжущее на основе доломита Мелехопского месторождения. / Ресурсосберегающие технологии строительных материалов , изделий и конструкций.Тезисы докладов: Белгород,1993 г.,с 53-54.

41. Эрдман С. В. Природные магнезионосные силикаты в производстве вяжущих материалов и пути повышения водостойкости магнезиальных вяжущих материалов: автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук./ С.В. Эрдман. Томск, 1996. - 22 с.

42. Крамар, Л.Я. К вопросу о требованиях стандарта к магнезиальному вяжущему строительного назначения./ Л.Я. Крамар //Строительные материалы. 2006. -№1. - С.52-54.

43. Крамар, Л.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т. Н. Черных, Б. Я. Трофимов // Цемент и его применение. 2006. - № 09.-С. 58-61.

44. Зимич, В. В. Модифицированное хлормагнезиальное вяжущее для производства теплоизоляционных материалов /В.В. Зимич, Л. Я. Крамар // Проблемы строительного комплекса России: материалы XIII Междунар. науч-технич. конф. -Уфа: УГНТУ, 2009. - С. 107-109.

45. Шабанова Г.М. Дослідження продуктів гідратації магнезійного в'язучого на основі каустичного доломіту/Г.М.Шабанова, В.В.Тараненкова, Г.Л.Смаль, Є.Д.Кузменков//Вісник НТУ «ХПИ».- Харків: НТУ «ХПИ».- 2012.- №32.- С.184-188.

46. Шабанова Г.М. Високоєфективні магнезійні в'язучі матеріали на основі вітчизняної сировини./Зб. наук. праць.- Вип.138.- Харків: УкрДАЗТ, 2013.- С. 148-154.

47. Винниченко В.И.,Рязанов А.Н.Получение цемента из отходов доломита// Экология и промышленность.2013.- ,№2.- С.

48. Винниченко В.И., Рязанов А.Н., Щерблюкин С.В., Телятнікова Н.Н.Експериментальні дослідження отримання клинкера доломитового цементу; ; НТУ ХПИ; ; Рязанов А.Н., Щерблюкин С.В., Телятнікова Н.Н.

49. Борисов И.Н Энергоэффективные строительные материалы на основе доломита и угольных отходов; ; Энергосберегающие технологические комплексы и оборудование для производства строительных материалов. Межвуз. сб. ст., БГТУ им. Шухова. – Белгород, 2013. – Вып. XX. – С. 114–117; ; Борисов И.Н.,Винниченко В.И., Рязанов А.Н.

50. Рязанов А.Н. Винниченко В.И., Плугин А.А. Теоретическое обоснование комплексного использования доломита и угольных отходов для получения строительных материалов. /Зб. наук. праць.- Вип.138.- Харків: УкрДАЗТ, 2013.- С. 77-85.