

# Строительные материалы, изделия и конструкции

УДК 691.5

## НИЗКООБЖИГОВОЕ МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ БРУСИТОВЫХ ПОРОД

А. А. Орлов, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов, Е.С. Белобородова

## LOW CALCINING MAGNESIA ASTRINGENT FROM BRUCITE ROCKS

A.A. Orlov, L.I. Kramar, T.N. Chernikh, B.I. Trofimov, E.S. Beloborodova

Рассмотрены способы активизации процессов обжига бруситовых пород введением добавок-минерализаторов. Установлено, что введение в бруситовую породу хлоридов натрия и магния способствует снижению температуры обжига на 200...300°С, что позволит уменьшить энергозатраты на обжиг, решить экологические проблемы и повысить качество условий труда. Выявлено, что более активной добавкой является  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

*Ключевые слова:* обжиг, магнезиальное вяжущее, брусит, добавки-минерализаторы.

The authors considered the method of stirring up the brucite rocks of calcining process by introducing mineralizer - additions. It is established that leading sodium chloride and magnesium in brucite rock promotes decreasing the temperature of calcining by 200...300 centigrade degrees, thus allow decreasing the power inputs on calcining, solve ecological problems and raise the conditions work quality. Discovered that more active admixture is  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

*Keywords:* calcining, magnesia astringent, brucit, mineralizer-additions.

На обжиг магнезиальных пород расходуется примерно 85% от общего объема энергозатрат, связанных с получением вяжущего, следовательно, оптимизация этого процесса - наиболее перспективный путь снижения его себестоимости.

Известно [1], что бруситовые и гидромагнезитовые породы, включающие до 30 % серпентинитов, при получении магнезиального вяжущего (периклаза -  $MgO$ ) строительного назначения необходимо обжигать при температурах 1100... 1200 °С. Несмотря на более высокие энергозатраты, бруситовое сырье является перспективным из-за возможности получения однородного, равномерно обожженного материала, вследствие низких потерь массы при обжиге, 31 % против 52 % для магнезита, а также из-за целесообразности утилизации бруситовой породы из отвалов Кульдурского рудника.

При пониженных температурах обжига в бруситовой породе с примесями серпентинов происходит накопление на поверхности периклазовых новообразований мигрирующих  $OH^-$  групп. В результате вяжущее получается слабозакристаллизованным и очень активным и его твердение приводит к образованию структуры камня, состоящей из

блоков гидрооксихлоридов магния, разделенных прослойками гидроксида магния. В таком камне при изменении влажности образуются паутинообразные трещины, которые в дальнейшем приводят к разрушению магнезиального камня на блоки [2].

Для активизации процессов обжига бруситовой породы и ускорения кристаллизации периклаза наиболее перспективно использование добавок-минерализаторов, которые, в процессе обжига способствуют снижению температуры разложения исходных пород, удалению воды при низких температурах и ускорению кристаллизации, образующихся в процессе обжига минералов [3].

Целью исследования являлся поиск эффективных добавок-минерализаторов, способствующих снижению энергоемкости обжига бруситовой породы третьего сорта для получения магнезиального вяжущего строительного назначения.

В работе использовали:

- бруситовую породу 3 сорта Кульдурского месторождения, включающую до 30 % серпентинов;
- связующее для грануляции — лигносульфонат технический;
- добавки солей-минерализаторов: шестиводный хлорид магния и безводный хлорид натрия;

-для затворения полученного вяжущего согласно ГОСТ 1216-87 использовали водный раствор  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  с плотностью  $1,20 \text{ г/см}^3$ .

Для изучения свойств и состава полученного вяжущего применяли дериватографию, рентгенофазовый анализ (РФА) и физико-механические методы.

Результаты термического анализа бруситовой породы без добавки-минерализатора, с  $NaCl$  и  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  представлены на рис. 1-3, из которых следует, что основная потеря массы (более 25 %) при обжиге бруситовой породы без добавок происходит в интервале температур  $400...500 \text{ }^\circ\text{C}$ , с максимумом при  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  и связана с разложением минерала брусита. Кроме этого, более 4 % массы порода теряет при температурах от  $560$  до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , что связано с разложением карбоната магния и серпентинов.

Введение добавки-минерализатора хлорида натрия не оказывает существенного влияния на ход разложения брусита. При этом температура разложения карбоната снижается на  $13 \text{ }^\circ\text{C}$ , а дегидратация серпентинов происходит при  $780 \text{ }^\circ\text{C}$ .

С добавкой-минерализатором  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  температура разложения брусита сдвигается в низкотемпературную область, до  $413 \text{ }^\circ\text{C}$ , это вызвано образованием расплава бишофита. При  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  процесс дегидратации ускоряется вследствие диссоциации безводного хлорида магния на  $Mg^{2+}$  и  $Cl^-$ , что интенсифицирует разрушение кристаллической решетки породообразующих минералов, в том числе карбоната магния и серпентина. Разложение этих минералов сдвигается в область низких температур до  $482$  и  $736 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Это

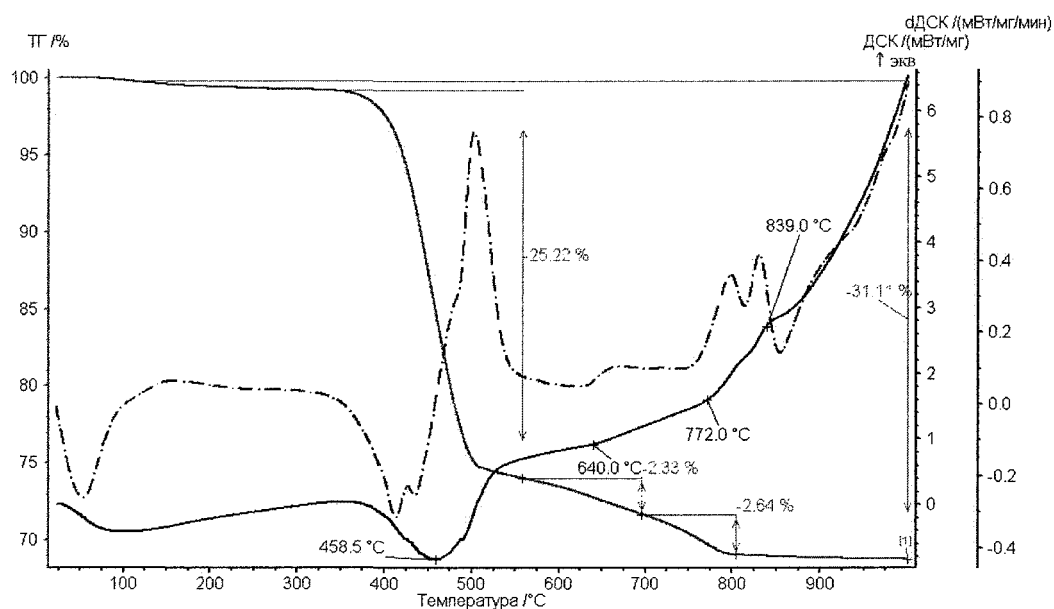


Рис. 1. Дериватограмма разложения бруситовой породы без добавки-минерализатора

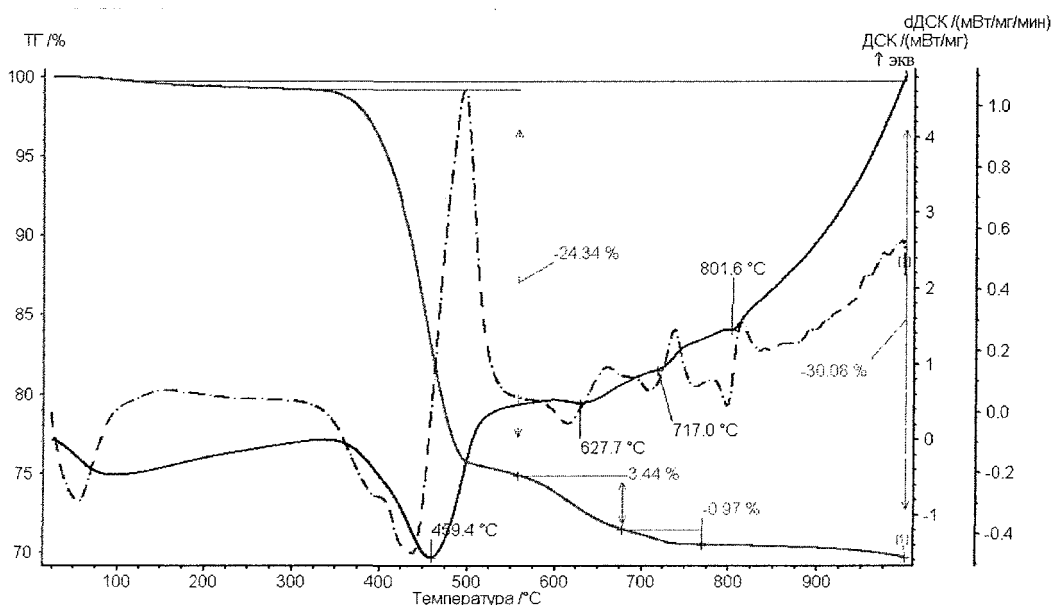


Рис. 2. Дериватограмма разложения бруситовой породы с добавкой  $NaCl$

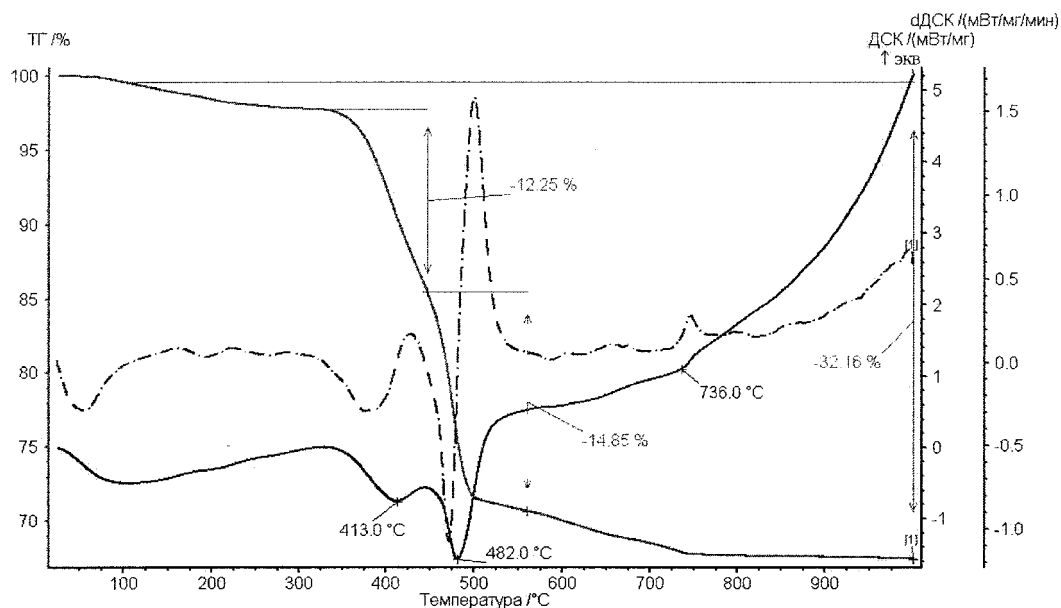


Рис. 3. Дериватограмма разложения бруситовой породы с добавкой  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

объясняется тем, что ионы  $Mg^{2+}$ , имея меньший электронный радиус, в сравнении с ионами  $Na^+$ , и одновременно являясь составляющими породы, более активны, легче встраиваются в структуру гидроксида и гидросиликатов магния, дестабилизируя ее.

Из данных РФА следует, что в бруситовой породе с 4 % добавки  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , обожженной при 800 °С, присутствуют отражения соответствующие форстериту ( $d/n = 0,51; 0,388; 0,277; 0,251; 0,246$  нм) - продукту разложения серпентинов. В бруситовой породе без добавок-минерализаторов форстерит кристаллизуется при 1000 °С и выше.

На основе полученных данных можно предположить, что введение хлоридов натрия и магния позволяет снизить температуру обжига бруситовой породы, необходимую для получения качественного магнезиального вяжущего. Для подтверждения данного предположения проводили обжиг бруситового сырья и исследование свойств полученных вяжущих.

Шихту для обжига готовили следующим образом: бруситовую породу измельчали до остатка на сите № 02 не более 15 %, смешивали с лигносульфонатом техническим (2 %) и формировали гранулы, смачивая смесь раствором соли-минерализатора. Обжиг полученных гранул проводили в лабораторной камерной печи ПКЛ-1,2 в течение 2 часов, при температурах от 600 до 1100 °С с шагом 100 °С.

После обжига гранулы измельчали до остатка на сите 008 не более 15 % и затворяли водным раствором хлорида магния плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup> до достижения тестом вяжущего стандартной консистенции по ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия». Равномерность изменения объема вяжущего определяли на образцах-лепешках по методике ГОСТ 310.3-76, которые выдерживали после 7 суток твердения на воздухе и 1 сутки в воде без кипячения.

Качество магнезиального вяжущего можно контролировать по размерам кристаллов периклаза и равномерности изменения объема [4]. Сведения о размерах кристаллов периклаза, полученного при разных температурах обжига бруситовой породы представлены на рис. 4. Размеры кристаллов периклаза по области когерентного рассеивания определяли с помощью рентгеновского анализа по полуширине основных пиков и рассчитывали по формуле Шерера-Селякова.

Из полученных результатов следует, что размер кристаллов  $MgO$  по направлению 1-1-1 при одинаковых температурах обжига и введении добавок больше, чем при обжиге в бездобавочной шихты, при этом добавка шестиводного хлорида магния более эффективна. Оптимальный размер кристаллов  $MgO$  (38...45нм) [1] достигается при обжиге шихты с  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  уже при 800 °С, с добавкой  $NaCl$  - при 850...900 °С, а без добавок - при 1100 °С и выше.

Более эффективное действие минерализатора  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , на наш взгляд, можно объяснить несколькими факторами. При нагревании шихты, вследствие топомхимических процессов, уже при 400 °С начинает происходить разложение брусита, при 440 °С за счет диссоциации  $MgCl_2$  на ионы магния и хлора, процесс разложения ускоряется за счет дестабилизации кристаллической решетки брусита и серпентинов ионами магния. Повышенные температуры обжига до 800 °С и выдержка в течение некоторого времени интенсифицирует процесс кристаллизации периклаза.

Таким образом, вводя в шихту добавки-минерализаторы, можно снизить температуру обжига на 200...300 °С. Эти данные подтверждаются результатами определения равномерности изменения объема магнезиального камня (см. таблицу).

Обжиг вяжущего при температуре выше оп-

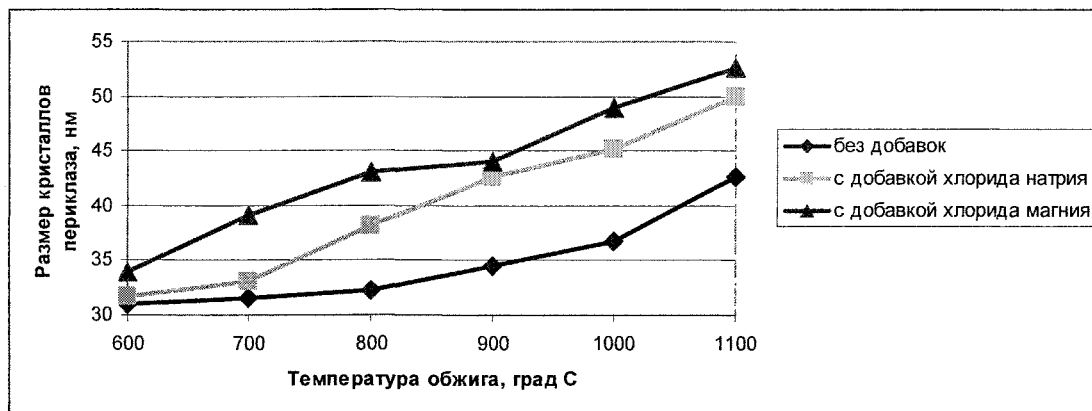


Рис. 4. Изменение размеров кристаллов периклаза по направлению 1-1-1 (нм) в зависимости от температуры обжига и вида добавки-минерализатора

### Равномерность изменения объема магниезиального камня

Температура обжига, °С	Вид добавки в шихту		
	без добавок	с добавкой хлорида натрия	с добавкой шестиводного хлорида магния
600	Сплошная сеть трещин (недожог)	Сплошная сеть трещин (недожог)	Сплошная сеть трещин (недожог)
700	Сплошная сеть трещин (недожог)	Сплошная сеть трещин (недожог)	Отдельные трещины по краям (недожог)
800	Сплошная сеть трещин (недожог)	Отдельные трещины по краям (недожог)	<b>Без трещин</b>
900	Сплошная сеть трещин (недожог)	<b>Без трещин</b>	<b>Без трещин</b>
1000	Отдельные трещины по краям (недожог)	<b>Без трещин</b>	Отдельные сквозные трещины (пережог)
1100	<b>Без трещин</b>	Отдельные сквозные трещины (пережог)	Отдельные сквозные трещины (пережог)

тимальной приводит к интенсивному росту в нем кристаллов переклаза до состояния «пережога». Из-за низкой активности «пережог» длительное время не взаимодействует с водой, а его гидратация в поздние сроки приводит к увеличению объема в 2,17 раза, что вызывает внутренние напряжения в сформированном магниезиальном камне и появление трещин.

При оптимальных температурах формируется материал, который при твердении создает однородный магниезиальный камень, упрочняющийся во времени.

### Выводы

1. Для снижения температуры обжига бруситовой породы при получении вяжущего строительного назначения наиболее эффективно использование добавок-минерализаторов, радиус катионов которых равен или близок к радиусу  $Mg^{2+}$ .

2. При использовании добавки шестиводного хлорида магния температуру обжига можно снизить до 800...900 °С (против 1100 °С для бездобавочной шихты). Применение хлорида натрия позволяет проводить термообработку при 900...1000 °С.

3. Шестиводный хлорид магния активизирует удаление воды из гидроксида магния и формиро-

вание кристаллов периклаза, вероятно благодаря активной дестабилизации кристаллической решетки ионами магния в процессе нагрева.

4. Хлорид натрия в меньшей степени влияет на температуру обжига бруситовой породы, так как его действие заключается в образовании расплава этой соли при более высокой температуре - 801 °С.

### Литература

1. Крамар, Л.Я. Обжиг бруситовой породы для получения магниезиального вяжущего строительного назначения / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных // Популярное бетоноведение. — 2009. — Вып. 5-31. — С. 47-50.

2. Крамар, Л.Я. Магниезиальные вяжущие строительного назначения / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных // Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси: справочник. — СПб.: НПО «Профессионал», 2009. — С. 507-604.

3. Минерализаторы в цементной промышленности / под ред. НА. Торопова. — М.: Стройиздат, 1964. — 199 с.

4. ТУ 5745-004-70828456-2005. Магниезиальное вяжущее. — Челябинск, 2006. — 6 с.

Поступила в редакцию 2 сентября 2010 г.