

### МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ ЦЕМЕНТ ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ. КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ

Article is devoted to consideration of a problem of manufacture magnesium cement from local raw material. The reasons on which magnesium cement has not received due development in Byelorussia are resulted and ways of their decision are planned. The substantiation of expediency of manufacture magnesium cement from dolomite of deposit «Ruba» is stated. The opportunity of reception of magnesium cement of mark 600 is shown and is higher due to optimization of technological parameters of process of roasting and by his mixture with a solution of bishoffit. The explanation of high durability the caustik dolomite, practically not making a concession is given to caustik magnesite. Ways of reception accessible the shutters of caustik dolomite are offered on the basis of local mineral raw material. Recommendations on involving the unused process equipment on a line of the enterprises of Byelorussia for the organization of manufacture of new high-branded cement and building materials on his basis are given.

**Введение.** Резкое повышение стоимости углеводородного природного топлива явилось побудительной мотивацией для интенсификации исследований, направленных на изыскание альтернативных минеральных вяжущих, к числу которых относится магнезиальный цемент, получаемый из природных магниевых карбонатов – магнезита или доломита, и называемый соответственно каустический магнезит и каустический доломит. Особенностью магнезиального цемента является то, что в качестве затворителя используется не вода, а растворы солей – хлорид магния, сульфат магния и др.

Перспективность этих вяжущих базируется прежде всего на их весьма высоких прочностных свойствах – марка 600 и выше, что открывает широкие возможности для получения разнообразных материалов на их основе. Кроме того, магнезиальный цемент обладает высокой скоростью твердения, а изделия из него не нуждаются в термовлажностной обработке.

Однако долгое время считалось [1–4], что производство магнезиального цемента не имеет большой перспективы, особенно в Республике Беларусь, в связи с тем, что из доломита нельзя получить магнезиальный цемент высокой марки, его низкой водостойкостью и связанной с ней низкой морозостойкостью, а также ввиду отсутствия доступных местных затворителей.

Месторождения доломита имеют гораздо большее распространение по сравнению с месторождениями магнезита. Так, в Республике Беларусь имеется крупное месторождение доломита, который перерабатывается на ОАО «Доломит» (гор. пос. Руба, Витебская обл.) на муку и щебень. Разведанные запасы составляют свыше 150 млн. т.

**Основная часть.** В связи с вышеизложенным на кафедре химической технологии вяжущих материалов в последние годы велись целенаправленные исследования, направленные на решение указанных проблем [5–10].

Проведенные исследования по разработке и оптимизации технологических параметров

процесса обжига путем варьирования температуры и времени для доломитового щебня различных фракций и доломитовой муки, а также режимов затворения каустического доломита, обеспечили получение магнезиального цемента марки не ниже М600.

Для затворения магнезиального цемента использовался раствор технического бишофита (шестиводного хлорида магния) следующего состава: 44,5 %  $MgCl_2$ , 3,5 %  $KCl + NaCl$ , 0,5–1 %  $MgSO_4$ , следы железа, остальное – вода.

Химический состав полученного каустического доломита и каустического магнезита, полученного в результате улавливания пыли, образующейся при производстве спеченного периклазового порошка на ОАО «Комбинат Магнезит» (г. Сатка, Челябинская обл.) марки ПМК-75 по ГОСТ 1216-87 приведен в таблице.

Таблица

Химический состав  
каустического магнезита и доломита

Оксид	Каустический магнезит	Каустический доломит
MgO	83,2–84,7	19,5–26,3
CaO	4,7–6,2	38,3–41,4
SiO <sub>2</sub>	4,4–5,9	3,7–4,3
H <sub>2</sub> O	1,7–3,2	1,5–3,1
Примеси	2,2–3,7	Остальное

Как видно из представленных данных, содержание оксида магния в каустическом магнезите примерно в четыре раза больше, чем в каустическом доломите, поэтому логично было бы ожидать и пропорционального снижения прочностных показателей каустического доломита по сравнению с каустическим магнезитом.

По данным [11], прочность цементного камня, полученного на основе каустического магнезита (из магнезитов Саткинского месторождения), содержащего 83 % MgO, составляет 56–72 МПа. Прочность цементного камня, полученного из каустического доломита, содержащего

го 20 % MgO (из доломитов месторождения «Руба») и аналогично затворенного, лишь незначительно ему уступает и составляет 50–60 МПа. Это может быть объяснено особенностями механизмов гидратации и твердения каустического доломита и магнезита.

При твердении магнезиального цемента, затворенного растворами хлорида магния различной концентрации, формируется искусственный камень с различными свойствами в зависимости от соотношения образующихся кристаллических соединений – гидроксидов магния  $Mg(OH)_2$ , гидрооксихлоридов магния  $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$  и  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$  [12, 13].

Тип структуры магнезиального цемента, а следовательно, и его прочностные характеристики, также сильно зависят от соотношения  $MgO / MgCl_2$ .

Каустический магнезит, получаемый высокотемпературным обжигом, содержит неконтролируемое количество пережога. В дальнейшем пережженный MgO гидратируется с увеличением объема, что вызовет появление в затвердевшем камне трещин, снижающих прочность в поздние сроки твердения, что и проявляется при использовании ПМК-75. Следовательно, на образование новых соединений при гидратации каустического магнезита расходуется только часть оксида магния, другая часть играет роль лишь наполнителя.

При гидратации каустического доломита содержащийся в нем высокоактивный оксид магния более полно, по сравнению с каустическим магнезитом, участвует в образовании новых фаз, что является основной причиной достижения прочности, близкой по показателям к прочности каустического магнезита.

Разработанный технологический режим получения магнезиального цемента из местных доломитов обеспечивает оптимальное соотношение продуктов гидратации и формирование структуры, придавая необходимым изделиям прочность, водостойкость, устойчивость к растрескиванию и др.

Решить проблему низкой водостойкости магнезиального цемента и связанной с ней низкой морозостойкости позволяет введение различных добавок. Повышение водостойкости при этом достигается за счет:

- образования водонерастворимых соединений;
- защиты фаз затвердевшего камня пленкой органических соединений;
- введения активных природных силикатов.

Анализ научной информации показывает, что введение минеральных добавок позволяет повысить коэффициент водостойкости материалов, получаемых на основе магнезиального цемента, до 0,9 [14, 15].

Проблема с доступными затворителями может быть решена по следующим направлениям:

– в бассейне Любаньских сильвинитов обнаружены залежи калийно-магниевых солей (карналлита  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), которые могут быть переработаны на калийную соль и хлорид магния. К 2008 г. в РБ из опытно-промышленной скважины Любаньского месторождения карналлита методом подземного растворения в количестве около 150 т/сут будет получен хлорид магния в виде раствора с концентрацией  $MgCl_2$  не менее 20 %. По предварительным расчетам в годовом исчислении это составит 10 000 т 100 %-ного  $MgCl_2$ ;

– получением сульфата магния в виде раствора при разложении серной кислотой доломита: образующийся раствор сульфата магния предполагается использовать как в качестве затворителя магнезиального цемента, так и для производства удобрений для тепличных хозяйств, а дигидрат сульфата кальция с влажностью 20–25 % – для производства высококачественных гипсовых вяжущих;

– путем комплексной переработки доломитов на строительные материалы и технические продукты, в результате чего также может быть получен и использован в качестве затворителя сульфат магния.

Таким образом, магнезиальный цемент хотя и уступает портландцементу по универсальности его применения, тем не менее многие строительные материалы и изделия можно и следует изготавливать из этого цемента.

Такое вяжущее по общим затратам будет иметь более низкую стоимость по сравнению с постоянно дорожающим портландцементом, так как температура обжига доломита для получения магнезиального цемента составляет 690–820 °С, что существенно ниже, чем для портландцемента (1450–1470 °С).

Например, Китай, являющийся мировым лидером по производству портландцемента, выпускает магнезиальный цемент в значительных объемах, так как его специфические свойства (нейтральный характер воздействия на органический наполнитель, низкая истираемость в сухом состоянии, быстрый набор прочности в нормальных условиях и др.) делают магнезиальный цемент во многих случаях незаменимым, что позволяет изготавливать широкую гамму различных строительных материалов и изделий на его основе: межкомнатные перегородки методом экструзии, стеновые блоки, композиционные материалы с древесными наполнителями, кровельные покрытия, высокопрочную универсальную шпаклевку, подоконную доску, клеевые композиции, облицовочную плитку, архитектурно-строительные изделия и др.



**Заключение.** В настоящее время прорабатывается вопрос о создании крупномасштабного производства магнезиального цемента и строительных материалов на его основе. Планируется вовлечь в производство такие предприятия, как Любаньский КСМ, Петриковский керамзитовый завод ОАО «Гомельский ДСК», располагающий неиспользуемым оборудованием, Гомельский завод химического мела, где имеется необходимое оборудование для производства затворителя и др.).

Проведенные нами предварительные экономические расчеты показали, что стоимость производства магнезиального цемента будет минимум на 15–20 % ниже по сравнению с портландцементом, что открывает значительные возможности для снижения стоимости строительства и позволяет тем самым внести вклад в устранение имеющегося дефицита портландцемента, а также строительных материалов и изделий на его основе, ощущаемого в настоящее время в строительном комплексе Республики Беларусь.

#### Литература

1. Певзнер, Э. Д. Комплексное использование доломитов в промышленности строительных материалов / Э. Д. Певзнер // Комплексное использование доломитов в промышленности строительных материалов: обмен производств.-техн. опытом / Инст-т новых строит. материалов. – Вильнюс, 1960. – С. 22–31.
2. Вайвад, А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А. Я. Вайвад. – Рига: Зинанте, 1971. – 315 с.
3. Бутт, Ю. М. Технология цемента и других вяжущих материалов / Ю. М. Бутт. – М.: Стройиздат, 1976. – 407 с.
4. Кузнецов, А. М. Производство каустического магнезита / А. М. Кузнецов. – М.: Промстройиздат, 1948. – 126 с.
5. Kuzmenkov, M. I. High-strong water-resistant binder from dolomite / M. I. Kuzmenkov, E. N. Bahir // 13. Ibausil – Band 2, Weimar. – 1997. – С. 93–98.
6. Кузьменков, М. И. Исследование процесса твердения магнезиального вяжущего из доломита в ранние сроки / М. И. Кузьменков, Е. Н. Бахир // Силикатная технология: сб. материалов науч.-техн. конф. – Каунас, 1999. – С. 42–45.
7. Кузьменков, М. И. Получение малоэнергетического вяжущего из доломитов Республики Беларусь / М. И. Кузьменков, Е. Н. Бахир // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – № 1. – С. 61–63.
8. Кузьменков, М. И. Получение древесно-минерального композиционного материала на магнезиальном вяжущем из каустического доломита / М. И. Кузьменков, Е. Н. Бахир // Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений: сб. докл. междунар. конф. – Белгород, 1997. – С. 37–39.
9. Кузьменков, М. И. О возможности использования магнезиального цемента из доломита для производства строительных материалов / М. И. Кузьменков, Е. Н. Бахир // О роли научно-технических достижений в снижении себестоимости производства строительных материалов РБ: тез. докл. междунар. науч.-техн. семинара. – Минск: НИИСМ, 1997. – С. 58–64.
10. Кузьменков, М. И. Исследование химии твердения магнезиальных цементов / М. И. Кузьменков, Е. Н. Бахир // 62-я научно-технич. конф.: тез. докл. науч.-техн. конф. – Минск, 1998. – С. 152–154.
11. Козлова, В. К. Комплексное использование доломитов Таэнзинского месторождения / В. К. Козлова [и др.] // Строительные материалы. – 2004. – № 1. – С. 29–30.
12. Крамар, Л. Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Б. Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – сентябрь-октябрь. – С. 59–61.
13. Адамовичюте, О. Б. О твердении магнезиального цемента / О. Б. Адамовичюте, Й. В. Яницкий, Б. И. Вектарис // ЖПХ. – 1962. № 35. – С. 2551–2554.
14. Филина, С. В. Строительные материалы на основе смешанных магнезиальных вяжущих / С. В. Филина, В. И. Верещагин, В. Н. Смирнская // Тезисы докладов междунар. науч.-техн. конф. – Самара, 1995. – С. 161–163.
15. Пат. 4902 РБ, МПК<sup>7</sup> С 04В 9/04. Сырьевая смесь для изготовления магнезиального вяжущего / М. И. Кузьменков, Е. Н. Бахир, А. А. Сакович; заявитель и патентообладатель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 9706; заявл. 11.11.97; опубл. 30.12.2002 // Бюл. № 36. – 3 с.