

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14835**

(13) **С1**

(46) **2011.10.30**

(51) МПК

С 04В 22/12 (2006.01)

(54) **ЗАТВОРИТЕЛЬ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ
КАУСТИЧЕСКОГО ДОЛОМИТА**

(21) Номер заявки: а 20091789

(22) 2009.12.15

(43) 2011.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Плышевский Сергей Васи-
льевич; Марчик Елена Вацлавовна;
Кузьменков Михаил Иванович; Пи-
наев Геннадий Федорович; Ильин
Виктор Павлович; Бабец Михаил
Анатольевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1039912 А, 1983.

RU 2199503 С2, 2003.

RU 2158249 С2, 2000.

RU 2155240 С1, 2000.

КУЗЬМЕНКОВ М.И. и др. // Труды
Белорусского государственного техно-
логического университета. Серия Ш.
Химия и технология неорганических
веществ. - 2007. - Вып. XV. - С. 51-53.

(57)

Затворитель магниального цемента на основе каустического доломита, представляющий собой карналлитовый рассол с частично выделенными из него путем термической обработки хлоридами калия и натрия или откорректированный по содержанию хлоридов калия и натрия рассол подземного выщелачивания бишофита, при этом плотность рассола составляет 1,25-1,35 г/см³ и он содержит 27,5-31,5 мас. % хлорида магния, 0,4-1,1 мас. % хлорида калия и 0,1-0,7 мас. % хлорида натрия.

Изобретение относится к промышленности строительных материалов и может быть использовано при производстве магниальных вяжущих на основе каустического магнезита, доломита и солевых затворителей.

Известно применение в качестве затворителя магниального цемента на основе каустического магнезита, хлормagneиевого рассола карналлитового производства плотностью 1,2-1,25 г/см³ в сырьевой смеси для изготовления строительных изделий, преимущественно ксилолитовых блоков, и способ их изготовления [1]. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий, преимущественно ксилолитовых блоков, включает, мас. ч.: каустический магнезит 1-1,5; древесный опил 2,8-3,3; хлормagneиевый рассол карналлитового производства плотностью 1,2-1,25 г/см³ 1,4-1,9; каолин 0,04-0,08; полиорганосилоксан 0,01-0,03; ультрамарин синий 0,03-0,07.

Хлормagneиевый рассол представляет собой раствор карналлитовой руды (ГОСТ 16109-70) в воде. Состав образующегося после растворения руды карналлитового щелока, используемого для затворения, г/л: MgCl₂ 152,9; KCl 117,09; NaCl 27,7. В пересчете на плотность раствора 1,2-1,25 г/см³ состав затворителя в мас. %: MgCl₂ 12,2-12,7; KCl 9,4-9,8; NaCl 2,2-2,3; вода - остальное.

ВУ 14835 С1 2011.10.30

ВУ 14835 С1 2011.10.30

Недостатком данного затворителя является большое содержание хлоридов калия и натрия, что снижает физико-механические свойства магнезального вяжущего (прочность на сжатие, водостойкость и др.). Для повышения физико-механических свойств полученные с использованием такого затворителя изделия подвергают вымачиванию для выделения из них водорастворимых соединений и последующему высушиванию. Указанное усложняет технический процесс и увеличивает энергозатраты.

Известно использование в качестве затворителя каустического магнезита в магнезальном вяжущем водных растворов хлорида магния или бишофита [2].

Магнезальное вяжущее [2] включает каустический магнезит, хлористый магний или бишофит, сульфат кальция, аморфную двуокись кремния и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %: каустический магнезит 35-51, хлористый магний или бишофит 17-24, сульфат кальция 6-10, аморфная двуокись кремния 1,5-3, вода - остальное.

Затворитель для приготовления указанного магнезального вяжущего получают растворением хлористого магния или бишофита в расчетном количестве воды до плотности 1,2-1,22 г/см³.

Хлористый магний является веществом реактивной квалификации и выпускается по ГОСТ 4209-77. Представляет собой гигроскопичный порошок, отвечает химической формуле - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Содержит основного вещества не менее 98 % и минимальное содержание примесей, в т.ч. KCl не более 0,01 %; NaCl не более 0,75 %.

При плотности затворителя 1,2-1,22 г/см³ концентрация $MgCl_2$ в водном растворе составляет 22,5-24,5 %, а хлоридов калия и натрия согласно расчету не более 0,005 и 0,39 % соответственно.

Бишофит или магний хлористый технический выпускается по ГОСТ 7759-73. Содержит основного вещества ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) не менее 97 % и ионов K^+ и Na^+ не более 0,8 %. В пересчете на хлориды калия и натрия их сумма составляет 1,5-2,0 %. Затворитель плотностью 1,2-1,22 г/см³, приготовленный на основе бишофита, будет иметь по расчетным данным следующий состав, мас. %: $MgCl_2$ 22,5-24,5; KCl + NaCl 0,58-1,05; вода - остальное.

Недостатком затворителя на основе хлористого магния реактивной квалификации является низкая концентрация хлорида магния, а также небольшое содержание в нем хлоридов натрия и калия, которые при твердении магнезального цемента выполняют роль стимуляторов процесса гидратации оксида магния, являющегося активным компонентом магнезального цемента, и образования конечных продуктов твердения - три- и пентагидрооксихлорида магния. Причем большее влияние на процесс твердения и повышение прочности на сжатие оказывает хлорид калия.

Недостатком затворителя на основе бишофита является неконтролируемое соотношение хлоридов калия и натрия в растворе, а также низкое содержание в затворителе хлорида магния.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является затворитель каустического магнезита, используемый в композиции на основе магнезального вяжущего [3], включающей каустический магнезит, активную добавку, гидросиликат магния, наполнитель и затворитель - водный раствор хлористого магния (бишофита) плотностью 1,20-1,25 г/см³, при этом затворитель содержит модифицирующий комплекс хлоридов щелочных металлов, содержание которых 8-12 % от массы хлористого магния, при следующем соотношении компонентов, мас. %: каустический магнезит 10-30; активная минеральная добавка 0,7-1,4; гидросиликат магния 0,35-0,95; раствор хлористого магния 30-35; NaCl 0,3-0,6; MeCl 0,3-0,6, где Me - K^+ , или Li^+ , или NH_4^+ ; наполнитель - остальное.

В данном изобретении затворитель на основе бишофита, модифицированный хлоридом натрия в сочетании с хлоридом калия или лития и аммония, имеет по расчетным данным следующий состав, мас. %: $MgCl_2$ 22,5-27,5; NaCl 0,9-1,45; MeCl 0,9-1,45; вода - остальное.

ВУ 14835 С1 2011.10.30

Недостатком данного затворителя является повышенное содержание в нем хлоридов щелочных элементов (учитывая и их содержание в бишофите) - 2,38-3,95 %. Согласно прототипу указанные хлориды в рекомендуемом количестве выполняют роль активаторов гидратации оксида магния каустического магнезита и формируют слабоакристаллизованную структуру магнезиального камня, что позволяет релаксировать внутренние напряжения и предупреждать растрескивание материалов при эксплуатации.

При указанном положительном влиянии хлоридов щелочных элементов в затворителе они снижают водостойкость цементного камня, могут способствовать образованию высолов на поверхности изделий.

Для устранения нежелательного воздействия повышенного содержания хлоридов в магнезиальный цемент необходимо вводить различные добавки, что усложняет в целом компонентный состав магнезиального вяжущего.

Задачей изобретения является повышение прочностных показателей магнезиального вяжущего, преимущественно на основе каустического доломита, и активности затворителя за счет оптимизации содержания в нем хлоридов магния, натрия и калия.

Поставленная задача решается тем, что затворитель магнезиального цемента на основе каустического доломита представляет собой карналлитовый рассол с частично выделенными из него путем термической обработки хлоридами калия и натрия или откорректированный по содержанию хлоридов калия и натрия рассол подземного выщелачивания бишофита, при этом плотность рассола составляет 1,25-1,35 г/см³ и он содержит 27,5-31,5 мас. % хлорида магния, 0,4-1,1 мас. % хлорида калия и 0,1-0,7 мас. % хлорида натрия.

Предлагаемый в качестве затворителя магнезиального цемента обработанный хлормагниевого рассол плотностью 1,25-1,35 г/см³, содержащий, мас. %: MgCl₂ 27,5-31,5; KCl 0,4-1,1; NaCl 0,1-0,7, позволяет повысить прочностные показатели магнезиального вяжущего на основе каустического доломита и активность затворителя.

Карналлитовый рассол получают подземным выщелачиванием водой карналлитовой руды по оборотной схеме до достижения рассолом содержания хлоридов магния, калия и натрия, мас. %: MgCl₂ 18,67-20,88; NaCl 4,5-6,06; KCl 2,62-4,5; вода - остальное. Плотность рассола колеблется в пределах 1,18-1,24 г/см³. Карналлитовый рассол подвергают термической обработке с последующим охлаждением и постадийным частичным отделением хлоридов калия и натрия. В результате обработки карналлитового рассола получают водный раствор хлорида магния с требуемой плотностью и контролируемым содержанием хлоридов калия и натрия. В качестве исходного рассола для получения затворителя путем термообработки, охлаждения и удаления хлоридов калия и натрия может быть также использован хлормагниевого рассол карналлитового производства.

Предлагаемым техническим решением также предусматривается использование для получения затворителя магнезиального цемента рассола, образующегося при подземном растворении бишофита, скорректированного по содержанию хлоридов магния, калия и натрия. По энергозатратам в регионах, где имеются такие солепромыслы, предпочтительно получение обработанного природного рассола бишофита, обработанного карналлитового рассола, полученного подземным растворением карналлита, обработанного хлормагниевого рассола карналлитового производства.

Содержание в обработанном карналлитовом рассоле хлорида калия в пределах 0,4-1,8 % и хлорида натрия в пределах 0,1-1,4 % при различном их количественном сочетании в указанных пределах является необходимым и достаточным для получения магнезиального камня с высокими прочностными показателями. Содержание в обработанном карналлитовом или бишофитовом рассоле указанных модифицирующих добавок до 0,5 % приводит при затворении каустического доломита к существенному снижению прочности магнезиального камня. Повышение содержания хлоридов калия и натрия в обработанном карналлитовом рассоле более 3,2 % также снижает прочность магнезиального цемента на основе каустического доломита.

ВУ 14835 С1 2011.10.30

Изобретение поясняется примером.

Каустический доломит получали обжигом природного доломита при температуре 825 °С в муфельной печи с выдержкой при этой температуре 30 мин. После охлаждения обожженного продукта его подвергали помолу до остатка на сите № 008 10 %. Получали магнезиальный цемент состава, мас. %: MgO - 24,8; CaCO₃ - 71,2; примеси - 4,0. Цемент при проведении эксперимента хранился в герметичной упаковке. На основе магнезиального цемента и затворителя - обработанных карналлитового рассола или рассола бишофита плотностью 1,25-1,35 г/см³ с различным содержанием в них хлоридов калия и натрия готовили цементную пасту, из которой методом заливки готовили образцы-кубы с размером ребра 2 см. Массовое соотношение цемента и затворителя брали равным 2 : 1. Твердение образцов осуществлялось на воздухе. Активность магнезиального вяжущего и прочность цементного камня определяли раздавливанием образцов-кубов через разные сроки твердения с помощью гидравлического пресса ИП-100.

Для сравнения аналогично готовили образцы на затворителях по прототипу. Их получали растворением магния хлористого 6-водного (ГОСТ 4209-77) и бишофита (ГОСТ 7759-73) в воде до плотности раствора 1,25 г/см³ с добавлением затем предлагаемого в прототипе количества хлоридных добавок - хлоридов калия и натрия.

Примеры составов заявляемого затворителя магнезиального цемента и прочностные свойства магнезиального вяжущего приведены в таблице.

Состав затворителей и прочностные свойства магнезиального вяжущего

| № примера | Природа затворителя | Плотность, г/см ³ | Состав затворителя, мас. % | | | | Предел прочности при сжатии, МПа | | |
|-----------|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------|------|------|------|----------------------------------|---------|---------|
| | | | MgCl ₂ | KCl | NaCl | вода | 7 сут. | 14 сут. | 28 сут. |
| 1 | обработанный карналлитовый рассол | 1,25 | 27,5 | 0,4 | 0,7 | 71,4 | 59,0 | 69,0 | 76,0 |
| 2 | то же | 1,35 | 31,5 | 0,4 | 0,7 | 67,4 | 63,0 | 70,0 | 84,0 |
| 3 | - | 1,3 | 31,1 | 0,6 | 0,1 | 68,2 | 67,0 | 73,0 | 90,0 |
| 4 | - | 1,25 | 27,5 | 1,1 | 0,7 | 70,7 | 65,0 | 74,0 | 80,0 |
| 5 | - | 1,35 | 31,0 | 1,1 | 0,7 | 67,3 | 70,0 | 80,0 | 85,0 |
| 6 | - | 1,35 | 31,5 | 1,1 | 0,1 | 67,3 | 73,0 | 82,0 | 89,0 |
| 7 | обработанный рассол бишофита | 1,35 | 31,56 | 0,44 | 0,1 | 77,9 | 68,1 | 73,0 | 78,3 |
| 8 | раствор хлористого магния (прототип) | 1,25 | 27,0 | 0,9 | 2,0 | 70,1 | 45,0 | 60,0 | 73,0 |
| 9 | раствор бишофита (прототип) | 1,25 | 27,3 | 1,6 | 1,6 | 68,8 | 46,0 | 63,0 | 70,0 |

Как видно из таблицы, содержание хлоридов калия и натрия в предлагаемом затворителе в количестве 0,4-1,1 % KCl и 0,1-0,7 % NaCl при его плотности 1,25-1,35 г/см³ обеспечивает вяжущему более высокие прочностные показатели, чем у прототипа. Обусловлено это тем, что суммарное содержание хлоридов калия и натрия в предлагаемом хлормagneиовом рассоле ниже, чем у прототипа - 0,5-1,8 % против 1,8-2,9 % в модифицированном затворителе на основе реактивного хлористого магния и 2,38-3,95 % в модифицированном затворителе на основе бишофита, а также более высокая плотность затворителя - 1,25-1,35 г/см³ против 1,20-1,25 г/см³. Кроме того, повышение плотности затворителя и снижение общего содержания хлоридов в предлагаемых пределах повышает активность затворителя, увеличивает скорость набора прочности магнезиального вяжущего в начальные сроки твердения. Причем более активным является затворитель с преобладающим содержанием KCl.

ВУ 14835 С1 2011.10.30

Таким образом, предлагаемый в качестве затворителя магниального цемента - обработанный хлормagneиный рассол плотностью 1,25-1,35 г/см³, содержащий, мас. %: MgCl₂ 27,5-31,5; KCl 0,4-1,1; NaCl 0,1-0,7, позволяет повысить прочностные показатели магниального вяжущего на основе каустического доломита и активность затворителя.

Источники информации:

1. Патент РФ 2062763, МПК⁶ С 04В 28/30, С 04В 18:26, С 04В 111:20. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий, преимущественно ксилолитовых блоков, и способ их изготовления / В.Н.Чернухо; Е.В.Мокрушина; Заявл. 15.07.1993; Оpubл. 27.06.1996.

2. Патент РФ 2104979, МПК⁶ С 04В 9/04. Магниальное вяжущее / Н.И.Айзенштадт, М.С.Вилесова, А.А.Никитенко, Ю.Н.Киреев; Заявл. 03.04.1997; Оpubл. 20.02.1998 // Бюл. № 5.

3. Патент РФ 2290380 С1, МПК⁶ С 04В 28/30, С 04В 111/20. Композиция на основе магниального вяжущего / Л.Я.Крамар; С.В.Нуждин; Б.Я.Трофимов; Заявл. 27.07.2005; Оpubл. 27.12.2006.