

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.941.2:666.973.6

**Марчик
Елена Вацлавовна**

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ДОЛОМИТА МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА
И ПЕНОБЕТОНА НА ЕГО ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Минск 2010

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

Кузьменков Михаил Иванович, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая технология вяжущих материалов» учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Батяновский Эдуард Иванович, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Технология бетонов и строительные материалы» Белорусского национального технического университета;

Бирюк Виктор Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология стекла и керамики» учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское республиканское унитарное предприятие по строительству «Институт БЕЛНИИС»

Защита состоится «23» июня 2010 г. в 14.00 часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а. Тел./факс: (8-017) 227-62-35. E-mail: unibel.chtvm@tut.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «18» мая 2010 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук, доцент



Левданский А.Э.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из основных направлений технического прогресса в производстве строительных материалов является снижение энергоемкости их получения. Это может быть достигнуто как путем совершенствования существующих технологических процессов при производстве традиционных минеральных вяжущих, так и вовлечением в технологический процесс их производства доступного местного сырья. Одним из таких материалов является магнезиальный цемент, получаемый из доломита, популярность которого в последние годы стала существенно возрастать.

Наличие в Республике Беларусь больших запасов доломита (свыше 900 млн. т) является перспективной сырьевой базой (месторождение «Руба», г. п. Руба, Витебская обл.) для производства магнезиального цемента, преимущество которого – менее энергоемкая технология получения по сравнению с порландцементом. В свою очередь, это открывает перспективу производства на базе данного минерального вяжущего самых разнообразных строительных материалов.

Сведения о системных исследованиях процесса получения магнезиального цемента из местного доломита и переработке его на строительные материалы в литературе практически отсутствуют.

Отличительной особенностью поставленной в работе цели явилось решение широкого круга локальных задач, включающих системное исследование процесса термической декарбонизации доломита с получением каустического доломита, его затворения растворами солей магния, изучение процесса твердения магнезиального цемента, разработки состава и технологии получения неавтоклавного пенобетона на его основе, проведение санитарно-гигиенических и технических испытаний.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов обжига доломита на каустический доломит, включая способы его интенсификации путем обработки карбонатного сырья водными растворами содовых продуктов; затворения полученного каустического доломита растворами хлорида и сульфата магния с установлением природы химических реакций и последовательности их протекания, обуславливающих образование кристаллических фаз, формирующих структуру цементного камня; физико-химических процессов, лежащих в основе твердения магнезиального цемента.

Данная диссертационная работа имеет также и прикладной характер, включающий разработку состава и технологических параметров процесса получения неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента, исследование его основных физико-механических свойств, результаты лабораторных и полупромышленных испытаний.

Связь работы с крупными научными программами и темами. Диссертационная работа является составной частью исследований, выполняемых в УО «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре «Химическая технология вяжущих материалов» в рамках темы «Синтез новых неорганических

1368 ар

БЕЛОРУССКАЯ
Беларуская дзяржаўная
эхналагічная ўніверсітэ

связующих и модифицирующих добавок для строительных материалов» (№ гос. регистрации 20011603, сроки выполнения 2004–2010 гг.).

Научные исследования по получению магнезиального цемента стимулировались заданием 4.09 «Разработать и внедрить состав и технологический процесс изготовления строительных материалов на основе отходов механической переработки древесины и магнезиального цемента из доломита», выполнявшимся в течение 2006–2007 гг. в рамках ГНПП «Управление лесами и рациональное лесопользование» (№ гос. регистрации 20065301); заданием 051 «Разработка способов получения органо-минеральных композиций строительного и специального назначения» (№ гос. регистрации 20062701), выполнение которого проводилось в течение 2006–2010 гг. в рамках ГКПНИ «Химические реагенты и материалы»; хозяйственным договором «Провести исследования и разработать технологические параметры получения каустического доломита и магнезиального цемента на его основе с использованием сульфата магния» по заказу Научно-исследовательского и проектно-производственного республиканского унитарного предприятия «Институт НИИСМ» (№ гос. регистрации 2008152, сроки выполнения 2007–2010 гг.); грантом «Получение малоэнергоемкого магнезиального цемента из отечественного сырья и исследование его свойств» (№ гос. регистрации 20080851, срок выполнения 2008 г.); хозяйственным договором «Оценка перспектив использования карналлитовых рассолов для производства магнезиальных цементов в Республике Беларусь» по заданию 1.2 Государственной программы инновационного развития Республики Беларусь на 2007–2010 гг., выполнявшемуся по заказу Республиканского унитарного предприятия «Белорусский научно-исследовательский геолого-разведочный институт» (№ гос. регистрации 20092393, срок выполнения 2009 г.).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы явилось проведение системных исследований по изучению процесса термической декарбонизации доломита, химизма процессов затворения каустического доломита растворами солей магния, разработке состава и технологических параметров производства неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать оптимальные температурно-временные параметры процесса обжига доломита месторождения «Руба», включая способы его интенсификации путем обработки карбонатного сырья водными растворами содовых продуктов;
- исследовать и оптимизировать режим затворения полученного каустического доломита растворами хлорида и сульфата магния;
- изучить физико-химические процессы, лежащие в основе твердения магнезиального цемента, и его основные физико-механические свойства;
- разработать состав и технологические параметры процесса получения неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента и изучить его основные физико-механические свойства;
- разработать технологический процесс производства каустического доломита, технологический регламент и технические условия, с этой целью провести его санитарно-гигиенические и технические испытания;
- провести опытно-производственные испытания технологического процесса получения каустического доломита;

– выполнить расчет технико-экономической эффективности производства каустического доломита, магнезиального цемента и неавтоклавного пенобетона на его основе.

Объектом исследования является каустический доломит и неавтоклавный пенобетон на основе магнезиального цемента.

Предмет исследования – технология получения магнезиального цемента из доломита и неавтоклавного пенобетона на его основе.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты физико-химического исследования процесса термического разложения доломита и способ его интенсификации за счет применения водных растворов содовых продуктов (содовый плав или кальцинированная сода), основанный на взаимодействии ионов Mg^{2+} с гидроксил-ионами OH^- с образованием гидроксокатионов магния $MgOH^+$, приводящих к снижению температуры декарбонизации на 100–120 °С по сравнению с исходным доломитом и образованию каустического доломита, который впоследствии при взаимодействии с растворами солей магния обеспечивает более быстрое формирование новообразований и повышение на 8 % скорости набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения.

2. Установление возможности образования дигидрата сульфата кальция в результате взаимодействия высокорекционноспособного карбоната кальция, образующегося после декарбонизации карбоната магния в доломите, с раствором сульфата магния.

3. Установление особенностей в механизмах твердения каустического доломита в зависимости от вида применяемого затворителя, характеризующихся:

– протеканием последовательных реакций при затворении каустического доломита раствором хлорида магния, приводящим к образованию на первой стадии (в течение суток) тетрагидрата пентагидрохлорида магния $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$, который на второй стадии (в течение 35 суток) в результате карбонизации переходит в поверхностном слое в тригидрат гидроксихлоркарбонат магния $Mg_2(OH)ClCO_3 \cdot 3H_2O$;

– протеканием параллельных реакций при затворении каустического доломита раствором сульфата магния, приводящим на первой стадии к образованию дигидрата сульфата кальция за счет взаимодействия карбоната кальция с раствором сульфата магния, на второй стадии в результате реакции оксида магния с раствором сульфата магния – к образованию гидроксисульфата магния состава $MgSO_4 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$, кристаллы которых выполняют армирующую роль и обеспечивают более быструю скорость набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения.

4. Концентрационные пределы содержания хлоридов щелочных металлов ($KCl - 0,1-1,2 \%$, $NaCl - 0,1-0,6 \%$), вводимых в состав раствора затворителя, которые обеспечивают повышение на 12 % скорости набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения за счет увеличения растворимости оксида магния и последующего более быстрого формирования и роста кристаллов новообразований.

5. Способы интенсификации процесса твердения неавтоклавного пенобетона в ранние сроки:

– физический, состоящий во введении в состав пенобетона тонкодисперсной фракции отсева строительного песка, образующегося при производстве сухих строительных смесей, обеспечивающего устранение диффузионных торможений на пути

проникновения раствора затворителя за счет частичного удаления пленки пенообразователя с поверхности цементных частиц;

– химический, заключающийся в применении солей поливалентных металлов, в частности сульфата алюминия, обеспечивающего нарушение сплошности пленки ПАВ и уменьшение количества адсорбированных на поверхности цементной частицы молекул пенообразователя вследствие снижения водородного показателя среды.

6. Результаты оптимизации температурно-временных параметров процесса декарбонизации природного доломита месторождения «Руба» с получением каустического доломита (температура обжига 800–825 °С (700–750 °С – для доломита, модифицированного водными растворами содовых продуктов), время обжига 30–40 мин, скорость подъема температуры 15–20 °С/мин), технологических параметров процесса затворения каустического доломита (для раствора хлорида магния: плотность 1200–1250 кг/м³, отношение Ж/Т, равное 0,30–0,32, температура раствора затворителя 20 °С; для раствора сульфата магния: плотность 1300–1350 кг/м³, отношение Ж/Т, равное 0,34–0,36, температура раствора затворителя 20 °С), обеспечивающие комплекс необходимых эксплуатационных свойств магнезиального цемента (прочность на сжатие, прочность на растяжение при изгибе, прочность на сдвиг, сроки схватывания, водостойкость).

7. Технологические параметры получения неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента (количество пенообразователя (0,5–1 мас. %), жидкотвердое отношение (45–55 мас. %)), обеспечивающие необходимую гидродинамическую обстановку в смесителе для получения однородной пенобетонной смеси.

Личный вклад соискателя. Автор принимала непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании эксперимента и его проведении, анализе полученных результатов, подготовке публикаций и научных докладов, разработке и утверждении нормативно-технической документации, испытании технологии и выпуске опытно-промышленной партии каустического доломита на ОАО «Доломит».

Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Соавторами публикаций являются сотрудники кафедры химической технологии вяжущих материалов и центра физико-химических методов исследований БГТУ.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на 71, 72, 73 и 74-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2007, 2008, 2009, 2010); шестидесятой научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов (Ярославль, 2007); Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 2007); 1-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2008); Международной научно-практической конференции «Высокотемпературные материалы и технологии» (Москва, 2008); XII Международной научно-практической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2008» (Волгоград, 2008); XVI Международном научно-методическом семинаре «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь» (Брест, 2009); II Международном симпозиуме «Проблемы современного бетона и железобетона» (Минск, 2009); III (XI) Международном совещании по химии и технологии цемента (Москва, 2009); Международной научно-практической конферен-

ции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2009).

Опубликованность результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 19 научных работ, в том числе 6 – в научных журналах, 4 – в сборниках материалов конференций, 4 – в сборниках тезисов докладов, получено 4 патента Республики Беларусь, подана заявка на изобретение. Общий объем публикаций составляет 2,83 авторского листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников литературы и приложений. Объем диссертации – 165 страниц машинописного текста, включая 71 рисунок, 23 таблицы, 15 приложений, 159 наименований литературных источников, из которых 19 – авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приводится анализ литературных и патентных источников, посвященных получению магнезиального цемента из доломита и неавтоклавного пенобетона на его основе. Дана краткая характеристика отличительных особенностей магнезиального цемента по сравнению с поргланцементом и анализ их достоинств и недостатков. Отмечена определенная противоречивость литературных данных относительно температуры разложения доломита и стадийности протекания этого процесса, что, по-видимому, связано с тем, что разные авторы работали с доломитами различных месторождений, зачастую не приводя их полный химический состав. Обоснована необходимость разработки температурно-временного режима обжига доломита каждого месторождения.

Отмечено отсутствие в литературных данных четкого представления и о механизме термической диссоциации двойного карбоната кальция и магния, в частности способов повышения реакционной способности каустического доломита путем его модифицирования. Указано на сложность и, в какой-то мере, противоречивость сведений, касающихся интенсифицирующего действия различных добавок.

Хотя изучению процесса твердения магнезиальных вяжущих посвящено достаточно большое количество публикаций, многие из них носят отрывочный, а иногда и противоречивый характер. В связи с этим высказано предположение, что одной из причин противоречий является неконтролируемое содержание хлоридов щелочных металлов, в частности хлоридов калия и натрия, присутствующих в составе бишофита, который в основном используется для затворения каустического доломита.

Отмечено, что в последние годы появились публикации, посвященные получению разнообразных строительных материалов на основе магнезиального цемента, предназначенных для жилищного строительства, начиная от фундаментных блоков и заканчивая кровельными материалами. Показано, что одним из перспективных строительных материалов может служить неавтоклавный пенобетон, который должен применяться, прежде всего, там, где блоки из газосиликатного бетона не могут быть использованы. К таким областям относится устройство межэтажных перекрытий путем монолитного бетонирования с использованием мобильных установок, а также строительство домов коттеджного типа.

На основании критического анализа литературных и патентных источников сформулирована цель диссертационной работы, состоящая в проведении системных исследований по разработке технологии получения магнезиального цемента из доломита месторождения «Руба», состава и технологических параметров получения неавтоклавного пенобетона на его основе. Определены основные задачи исследования, направленные на достижение поставленной цели.

Во второй главе дана характеристика исходных материалов, описана методика проведения экспериментальных исследований, а также статистическая обработка результатов испытаний.

Для получения каустического доломита использовался доломит месторождения «Руба», химический состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав доломитов с разных горизонтов месторождения «Руба»

Наименование компонента	Доломит верхнего горизонта	Доломит нижнего горизонта	
		Проба 1	Проба 2
Содержание компонента, мас. %			
SiO ₂	5,03	1,31	1,07
Fe ₂ O ₃	0,80	0,64	0,45
Al ₂ O ₃	1,68	0,85	0,58
TiO ₂	0,07	—	0,06
P ₂ O ₅	0,05	0,02	0,05
CaO	28,20	30,28	30,31
MgO	19,37	19,70	20,00
SO ₃	0,82	0,98	0,46
K ₂ O	0,48	0,11	0,29
Na ₂ O	0,21	0,21	0,17
IIIП	43,61	46,07	47,00
Σ	100,32	100,17	100,44

Обжиг доломита проводился в электрической муфельной печи марки SNOL 6,7/1300 в фарфоровых тиглях в интервале температур 700–825 °С с изотермической выдержкой в течение 20–100 мин. Фракционный состав каустического доломита определялся на просеивающей машине марки Reatsch AS 200.

Для интенсификации процесса обжига доломита был использован содовый плав по ТУ 113-03-479-86, являющийся отходом производства капролактама на ОАО «Гродно Азот» (содержание Na₂CO₃ – не менее 85 %, NaOH – не более 10 %), а также кальцинированная сода по ГОСТ 5100-85.

В качестве затворителей каустического доломита применялись растворы хлорида и сульфата магния разной плотности.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-кубы с размером ребра 20 мм и образцы-балочки размером (40×40×160) мм по ГОСТ 10180-90, приготовленные из каустического доломита и раствора затворителя.

Образцы-кубы неавтоклавного пенобетона с размером ребра 70 мм изготавливались из полученного в лабораторных условиях каустического доломита, пенообразователя, затворителя и наполнителя. В качестве пенообразователей применялись наиболее распространенные в технологии получения неавтоклавного пенобетона на основе порландцемен-

та синтетические «ПБ-2000», «Пеностром», «Унипор», «Пионер». Наполнителями служили отсев строительного песка (остаток на сите с сеткой № 008 менее 10 %), образующийся при производстве сухих строительных смесей (РБ, г. Жодино, ЗАО «Ирмаст»), и зола-унос (остаток на сите с сеткой № 008 менее 30 %) Дорогобужской ТЭЦ (РФ, Смоленская обл.).

Исследование фазового состава каустического доломита и цементного камня на его основе проводилось рентгенографическим методом анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и химическим анализом по стандартным методикам. Исследование размеров кристаллов новообразований и их распределение в каустическом доломите и цементном камне на его основе осуществлялось с помощью сканирующей электронной микроскопии. Изучение и определение элементного состава кристаллических фаз проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV с системой химического микроанализа EDX JED-2201 (Япония). ИК-спектроскопическое исследование проводилось с помощью спектрографа NEXUS компании «Nicolet» (США) в области частот 300–4000 см^{-1} . Дифференциально-термический анализ (ДТА) доломита проводился в интервале температур 20–1000 °С при нагреве со скоростью 10 °С/мин на дериватографе Q-1500D фирмы «МOM» (Венгрия).

Исследование физико-механических свойств цементного камня и неавтоклавного пенобетона (средняя плотность, прочность на сжатие, прочность на растяжение при изгибе, прочность на сдвиг, сроки схватывания, водостойкость, морозостойкость, пористость) проводилось в соответствии с ГОСТ 310.4-81, 26589-94, 310.3-76, 18105-86, 10060.0-95 – 10060.2-95, 12730.4-78.

В **третьей главе** приведены результаты исследований процесса термического разложения доломита, включая способы его интенсификации путем обработки карбонатного сырья водными растворами содового плава и кальцинированной соды.

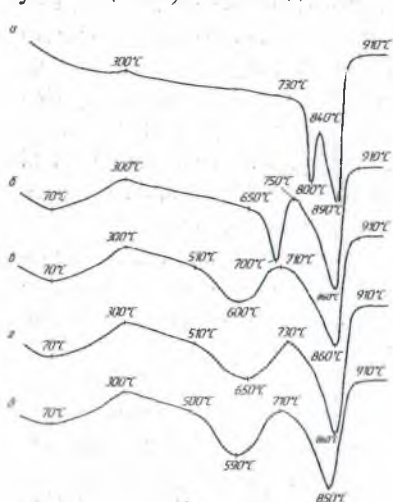
На первом этапе исследовалось влияние дисперсности обжигаемого материала на прочностные показатели цементного камня. Было установлено, что наилучшие результаты (59–60 МПа в 7-суточном возрасте) достигаются при обжиге крупки доломита (фракция менее 2 мм) за счет предотвращения наложения процессов термической декарбонизации карбонатов кальция и магния.

Изучение влияния режима обжига доломита на размер кристаллов оксида магния в каустическом доломите было затруднено в связи с проявлением маскирующего эффекта, создаваемого карбонатом кальция. Тем не менее, установлено, что при температуре обжига доломита 800–825 °С в поверхностном слое образуются более крупные кристаллы, размер которых лежит в диапазоне 1,8–4,0 мкм, в среднем слое фиксируются мелкие частицы с размером 0,8–2,5 мкм; при температуре обжига доломита 700–750 °С размер кристаллов в поверхностном слое составляет более 5,0 мкм.

При разработке способа интенсификации процесса декарбонизации доломита ставилась цель не только ускорить протекание данного процесса, но и повысить реакционную способность целевого продукта на стадии его затворения и твердения, поэтому выбор интенсификаторов процесса термического разложения доломита производился исходя из их эффективности на обеих стадиях технологического процесса – обжига и затворения каустического доломита. Большинство из известных ускорителей (NaCl , CaCl_2 , NaF и др.) являются солями летучих кислот, поэтому в дальнейшей работе при выборе добавки учитывался как вышеуказанный фактор, так и экономическая составляющая. Следует также отметить, что системные исследования по разра-

ботке низкотемпературной технологии обжига доломитов месторождения «Руба» ранее не проводились. В связи с этим проведены исследования, направленные на изучение влияния специально вводимых добавок, которые могли бы оказать положительное воздействие на процесс декарбонизации доломита.

Для интенсификации процесса обжига доломита был использован содовый плав и кальцинированная сода, которые вводились в количестве 0,1–2,0 % (в пересчете на сухое вещество) от массы доломитового сырья в виде водных растворов солей.



а – контрольный образец; б, в – доломит с добавкой кальцинированной соды 0,3 и 2% соответственно; г, д – доломит с добавкой содового плава 0,3 и 2 % соответственно
Рисунок 1 – Кривые ДТА доломита

Дериватографический анализ модифицированного (содержащего добавку) доломита показал достаточно сильное влияние малых количеств содовых продуктов (кальцинированная сода, содовый плав) на процесс термического разложения доломита (рисунок 1). При этом наиболее сильное влияние вводимые добавки оказывают на температуру декарбонизации карбоната магния, которая снижается на 100–200 °С по сравнению с температурой разложения карбоната магния в доломите без добавок, что коррелирует с рассчитанными значениями энергии активации, которая уменьшается с 1480 до 570 кДж/моль. Кроме того, изменяется ширина пика эндозффекта, соответствующего разложению $MgCO_3$.

Изучение физико-механических свойств цементного камня показало, что использование содовых продуктов в количестве 1,0–1,5 мас. % позволяет снизить температуру обжига доломита до 700–750 °С. При этом прочность на сжатие цементного камня достигает 64–67 МПа в 7-суточном возрасте за счет увеличения реакционной способности оксида магния вследствие формирования его дефектной структуры. Это, в свою очередь, обеспечивает более быстрое формирование новообразований и повышение скорости набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения. Увеличение количества добавки более 2,0 мас. % не приводит к повышению прочности цементного камня по сравнению с достигнутым. По-видимому, в этих условиях увеличивается поверхность соприкосновения фаз, что способствует образованию более плотного покрывающего слоя на поверхности обжигаемого материала. Это приводит к замедлению диффузии CO_2 через слой продуктов реакции и, следовательно, к снижению скорости термической декарбонизации доломита.

Механизм интенсифицирующего действия вышеуказанных водных растворов содовых продуктов на разложение карбонатов при обжиге доломита, по-видимому, связан с ускорением колебаний ионов, что приводит к ослаблению связей между ними и взаимодействию катионов магния с гидроксил-ионами с образованием гидроксокатионов магния, приводящих к снижению температуры декарбонизации на 100–120 °С по сравнению с исходным доломитом. Взаимодействие групп OH с катионами Ca^{2+} выражено слабее вследствие меньшей плотности заряда этих ионов по сравнению с катионами Mg^{2+} , поэтому оно оказывает незначительное влияние на температуру разложения карбоната

кальция. Данное предположение согласуется с тем фактом, что более сильное влияние на снижение температуры декарбонизации доломита оказывает содовый плав, концентрация гидроксильных ионов в растворе которого намного выше, чем в растворе кальцинированной соды. Кроме того, данные ИК-спектрального анализа каустического доломита, модифицированного содовым плавом, подтверждают наличие в его составе гидроксогрупп (рисунок 2). На ИК-спектрах наблюдается небольшая полоса поглощения при 3703 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН групп, связанных с катионами Mg^{2+} .

Проведена математическая обработка зависимости прочности на сжатие цементного камня от температурно-временных параметров обжига доломита. Построена номограмма, позволяющая определить прочностные показатели цементного камня при различных температуре и времени обжига.

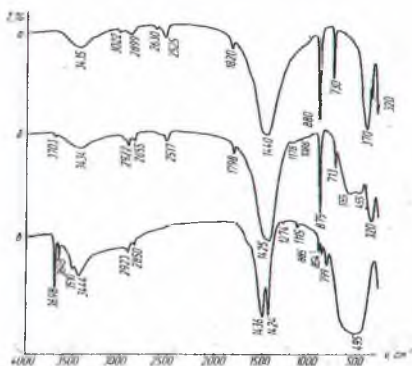
Четвертая глава посвящена исследованию и оптимизации режима затворения каустического доломита растворами хлорида и сульфата магния, изучению физико-химических процессов, лежащих в основе твердения магниезильного цемента.

На процесс затворения и твердения магниезильных вяжущих оказывают влияние кроме теплового прошлого (температурно-временные параметры обжига доломита) самого вяжущего и такие факторы, как отношение количества раствора затворителя к цементу (отношение Ж/Т), плотность раствора затворителя, его температура.

Изучение механизма затворения и твердения каустического доломита раствором хлорида магния показало, что в зависимости от его плотности ($1100\text{--}1300 \text{ кг/м}^3$) изменяются прочностные показатели цементного камня (с 37 до 60 МПа), его фазовый состав (рисунок 3), а следовательно, и структура (рисунок 4).

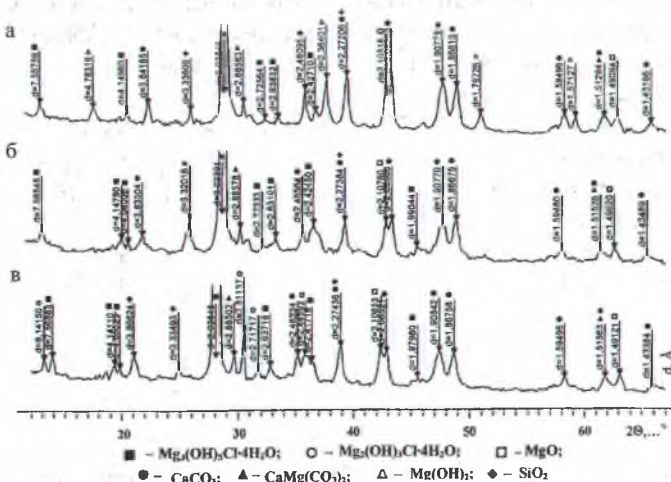
Установлено, что гидроксид магния, оказывающий негативное влияние на прочность цементного камня, может кристаллизоваться при относительно низких концентрациях хлорида магния в растворе (25 % и ниже). Повышение этой величины до 27 % приводит к образованию стабильного тетрагидрата пентагидрохлорида магния $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее увеличение концентрации MgCl_2 в растворе способствует образованию устойчивого тетрагидрата тригидрохлорида магния $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие карбоната кальция с раствором хлорида магния маловероятно, на что указывает отсутствие дифракционных рефлексов на рентгенограммах продуктов твердения образцов цементного камня. Это можно объяснить относительно небольшой термодинамической вероятностью протекания данной реакции ($\Delta G_{298}^{\circ} = -60,2 \text{ кДж}$) по сравнению с другими процессами в системе $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Основная масса карбоната кальция, находясь в структуре цементного камня, по-существу, выполняет роль микронаполнителя.



а – без добавок; б – с добавкой содового плава;
в – гидроксокарбонат магния

Рисунок 2 – ИК-спектры каустического доломита, полученного обжигом природного доломита при $700 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 ± 5 мин



Плотность раствора хлорида магния, кг/м³: а – 1150; б – 1200; в – 1300

Рисунок 3 – Рентгенограммы продуктов твердения цементного камня



Плотность раствора хлорида магния, кг/м³: а – 1150; б – 1200; в – 1300

Рисунок 4 – Электронно-микроскопические снимки (×500) цементного камня, полученного с использованием раствора хлорида магния

Исследование скорости набора прочности цементного камня показало, что в возрасте 7 суток прирост прочности составляет 60–80 % от марочной. Наибольшая прочность цементного камня (75–80 МПа) достигается в течение 14 суток, что послужило основанием считать ее в данном возрасте марочной.

Установлено, что твердение цементного камня, полученного с использованием раствора хлорида магния, происходит вследствие протекания ряда последовательных реакций: на первой стадии (в течение суток) за счет взаимодействия оксида магния с водным раствором хлорида магния образуется $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$, который на второй стадии (в течение 35 суток) в результате карбонизации переходит в поверхност-

ном слое в тригидрат гидроксидкарбонат магния $Mg_3(OH)ClCO_3 \cdot 3H_2O$.

Поскольку в качестве затворителя каустического доломита чаще всего применяют природный бишофит, в составе которого присутствует различное содержание примесей хлоридов щелочных металлов, в частности KCl и NaCl, которые могут оказывать определенное влияние на процесс твердения, а следовательно, на свойства цемента, были проведены исследования их влияния на прочностные показатели и структуру цементного камня. Установлено, что присутствие хлоридов калия и натрия в составе раствора хлорида магния в количестве 0,1–1,2 % KCl и 0,1–0,6 % NaCl обеспечивает увеличение скорости растворения оксида магния, что приводит к более быстрому формированию и росту кристаллов тетрагидрата пентагидрохлорида магния и, следовательно, к повышению на 10–15 % темпа набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения.

В настоящее время в УО «Белорусский государственный технологический университет» совместно с Государственным предприятием «Институт НИИСМ» разрабатывается технология комплексной переработки доломита месторождения «Руба», ко-

торая предусматривает сернокислотное разложение доломитовой муки с получением раствора сульфата магния, используемого для затворения каустического доломита.

Установлено, что отличительной особенностью процесса твердения цементного камня, полученного с использованием раствора сульфата магния, является образование на ранних стадиях твердения гипса в форме дигидрата сульфата кальция, который вносит значительный вклад в прочность твердеющей системы (рисунок 5).

Высказано предположение о том, что карбонат кальция, образующийся в результате термического разложения карбоната магния в доломите, обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с природным кальцитом, что обуславливает возможность протекания реакции взаимодействия карбоната кальция с раствором сульфата магния.

Показано, что с увеличением плотности раствора сульфата магния с 1200 до 1350 кг/м³ структура цементного камня становится более плотной, что связано с протеканием реакций образования гипса и гидросульфата магния состава MgSO₄·3Mg(OH)₂·8H₂O, кристаллы которых заполняют пустоты, образующиеся при небольшой плотности раствора затворителя. Это наглядно видно на электронно-микроскопических снимках (рисунок 6).

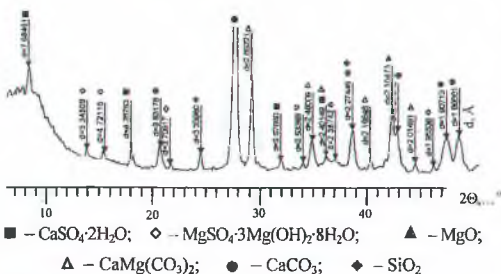


Рисунок 5 – Фрагмент рентгенограммы продуктов твердения цементного камня, полученного на основе раствора сульфата магния плотностью 1300 кг/м³

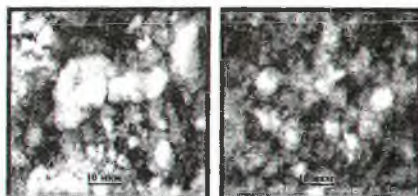


Рисунок 6 – Электронно-микроскопические снимки цементного камня, полученного на основе раствора сульфата магния
 а – 1200; б – 1300
 Плотность раствора сульфата магния, кг/м³:
 а – 1200; б – 1300

Изучение времени твердения цементного камня, полученного при использовании в качестве затворителя раствора сульфата магния, показало, что в ранние сроки твердения (в течение суток) повышается скорость набора прочности цемента примерно на 10 % по сравнению с использованием раствора хлорида магния. Заметный рост прочности на сжатие цементного камня прекращается в 14-суточном возрасте.

Показано, что твердение каустического доломита, затворенного раствором сульфата магния, происходит вследствие ряда параллельно (одновременно) протекающих реакций: на первой стадии за счет взаимодействия карбоната кальция с раствором сульфата магния образуется дигидрат сульфата кальция, на второй стадии в результате реакции оксида магния с раствором сульфата магния образуется MgSO₄·3Mg(OH)₂·8H₂O, кристаллы которых выполняют армирующую роль и обеспечивают более быструю скорость набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения.

Разработан оптимальный режим затворения каустического доломита, обеспечивающий достижение наиболее высокой прочности на сжатие цементного камня за

счет варьирования такими технологическими параметрами, как плотность раствора затворителя, которая составляет 1200–1250 кг/м³ – для раствора хлорида магния и 1300–1350 кг/м³ – для раствора сульфата магния; отношение Ж/Т, равное 0,30–0,32 и 0,34–0,36 соответственно; температура раствора затворителя – 20 °С.

Таким образом, проведенное комплексное исследование позволило получить магнезиальное вяжущее, свойства которого не уступают основным физико-механическим свойствам портландцемента и каустического магнезита (таблица 2).

Таблица 2 – Физико-механические свойства вяжущих

Наименование показателя	Значение			
	Каустический доломит	Каустический магнезит ПМК-75		Портландцемент М500 Д0 по ГОСТ 10178-85
		по ГОСТ 1216-87	по EN 14016-1:2004	
1 Насыпная плотность, кг/м ³	900–1000	–	не менее 1000	900–1000
2 Нормальная густота, %	30–36	–	–	24–28
3 Остаток на сите с сеткой № 008, %, не более	15	–	30	15
4 Начало схватывания, мин, не ранее	20	20	30	45
5 Конец схватывания, ч, не позднее	8	6	5	10
6 Прочность на растяжение при изгибе, МПа, в возрасте, сут, не менее				
3	4	–	–	–
14	8	–	8–9	5,9
7 Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут, не менее				
3	25	–	–	–
14	50	–	50–60	49 (28 сут)
8 Прочность на сдвиг, МПа, в возрасте, сут, не менее				
3	0,3	–	–	–
14	0,6	–	–	–
9 Коэффициент водостойкости (с добавками), не менее	0,8	–	–	1

Пятая глава содержит результаты исследований по разработке состава и технологических параметров получения неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента. Исследовано влияние вида и количества пенообразователя, соотношение раствора затворителя и порошковой части вяжущего, гидродинамической обстановки в смесителе (частоты и времени перемешивания пенобетонной смеси) на свойства пенобетона.

Поскольку пенообразователь не только формирует пористую структуру пенобетона, но и приводит к замедлению процессов схватывания и твердения вяжущего за счет истечения жидкости из пенных пленок и ее сорбции на поверхности частиц цемента, были проведены исследования по разработке способов интенсификации процесса его твердения.

Предложены и исследованы два способа предотвращения негативного влияния сорбированной на поверхности цементной частицы пленки пенообразователя, препятствующей нуклеофильной атаке затворителя:

– физический, состоящий во введении в состав пенобетона тонкодисперсной фракции строительного песка, обеспечивающего устранение диффузионных торможений на пути проникновения раствора затворителя за счет частичного удаления пленки пенообразователя с поверхности цементной частицы;

– химический, заключающийся в применении солей поливалентных металлов, в частности сульфата алюминия, обеспечивающего нарушение сплошности пленки ПАВ и уменьшение количества адсорбированных на поверхности цементной частицы молекул пенообразователя вследствие снижения водородного показателя среды.

Разработаны оптимальный состав пенобетона, включающий каустический доломит, тонкодисперсный отсев строительного песка либо золу-унос, сульфат магния, пенообразователь, воду, и основные технологические параметры его получения (частота перемешивания пенобетонной смеси 700–800 об/мин ($R_{см} = 80\ 500\text{--}92\ 000$), время ее перемешивания 50–60 с, отношение Ж/Т, равное 0,45–0,55), обеспечивающие комплекс необходимых эксплуатационных свойств пенобетона (таблица 3).

Таблица 3 – Основные физико-механические свойства пенобетонов

Наименование	Свойства				
	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа	Отпускная влажность, не более, %	Теплопроводность, Вт/м·°С	Морозостойкость, циклов, не менее
Неавтоклавный пенобетон на магнезиальном цементе	500–700	1,2–4,5	20	0,14–0,16	20
Неавтоклавный пенобетон на портландцементе по ТР 08-2008 (ООО «ДИМАЛЕКСстрой», РБ)	476–725	1,0–1,5	25	0,10–0,16	15
Неавтоклавный пенобетон на портландцементе (ООО «АЛВИКО», РФ)	400–1000	0,75–5,0	–	0,10–0,29	25
Неавтоклавный пенобетон по ГОСТ 25485-89	500–700	1,0–2,5	25	0,12–0,18	15
Автоклавный газобетон по ГОСТ 25485-89	500–700	1,0–5,0	25	0,12–0,18	15

В **шестой главе** приводятся результаты разработки технологического процесса получения каустического доломита и неавтоклавного пенобетона.

Технологический процесс получения каустического доломита включает следующие основные стадии: доставка доломита из карьера; его дробление и классификация; помол в мельнице «Аэрофол»; обжиг доломита в скоростном обжиговом агрегате с получением каустического доломита; его транспортировка на склад готовой продукции; упаковка готового продукта.

Приведена разработанная технологическая схема (рисунок 7) получения каустического доломита применительно к условиям ОАО «Доломит» (РБ, г. п. Руба, Витебская обл.).

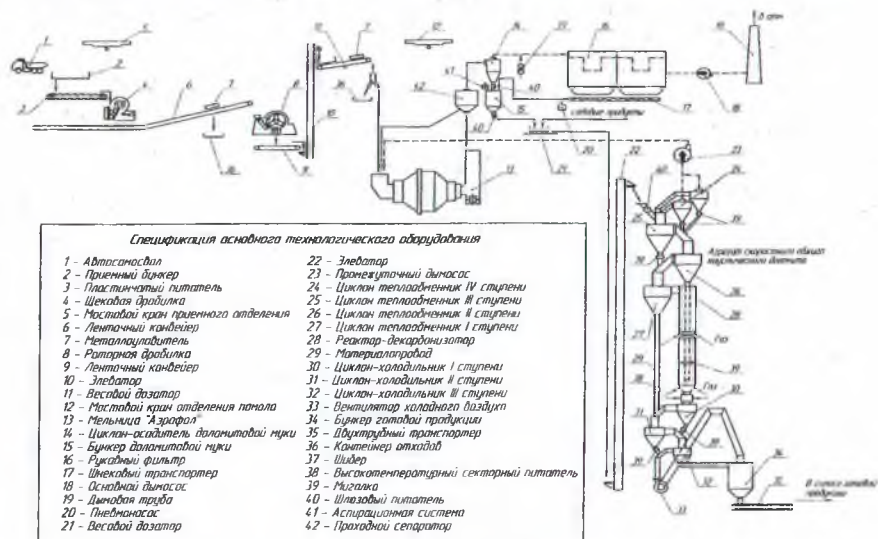


Рисунок 7 – Технологическая схема производства каустического доломита

Разработаны и утверждены технические условия «Доломит каустический» ТУ ВУ 100354659.074–2010, опытно-промышленный технологический регламент «Производство доломита каустического», проект технических условий «Рассол карналлитовый для затворения магнезиального цемента» ТУ ВУ 100354659.071–2009, технические условия «Затворитель магнезиального цемента (Магний серноокислый семиводный технический)» ТУ ВУ 100354659.610–2008. Результаты лабораторных исследований по получению каустического доломита включены в нормативно-технический документ «Рекомендации по номенклатуре строительных материалов с использованием каустического доломита» Р 1.03.08.

Наработана опытная партия каустического доломита, который успешно прошел санитарно-гигиенические (ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» Минздрава РБ) и технические (НИИЦСМ, БНТУ) испытания.

Разработаны параметры и технологическая схема получения неавтоклавного пенобетона применительно к условиям ООО «ДИМАЛЕКСстрой» (РБ, Минская обл.).

Расчетный экономический эффект от производства магнезиального цемента составит 31 дол. США на 1 т выпускаемой продукции за счет снижения на 30 % стоимости продукта по сравнению с портландцементом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. На основании анализа литературных и патентных данных показана перспективность и целесообразность получения магнезиального цемента из доломита место-

рождения «Руба» и неавтоклавногo пенобетона на его основе. Указано на отсутствие системных исследований по термической диссоциации двойных карбонатов кальция и магния и недостаток сведений о механизме кристаллизационных процессов, протекающих при затворении каустического доломита растворами солей магния, что препятствует разработке технологии получения магнезиального цемента и его массового производства. Все это послужило мотивацией для обоснования цели исследования и путей ее достижения [1–4, 13].

2. На основании комплексного исследования процесса термической декарбонизации доломита установлено, что увеличение ее интенсивности может быть достигнуто за счет применения добавок водных растворов содовых продуктов (содовый плав или кальцинированная сода), в результате чего происходит взаимодействие ионов Mg^{2+} с гидроксил-ионами OH^- с образованием гидроксокатионов магния $MgOH^+$, приводящих к снижению температуры декарбонизации на 100–120 °С по сравнению с исходным доломитом и образованию каустического доломита, который впоследствии при взаимодействии с растворами солей магния обеспечивает более быстрое формирование новообразований и повышение скорости набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения [5, 17].

3. Установлена возможность образования дигидрата сульфата кальция в результате взаимодействия высокорeакционноспособного карбоната кальция, образующегося после декарбонизации карбоната магния в доломите, с раствором сульфата магния [6, 9, 13].

4. Системное исследование процесса затворения каустического доломита позволило установить особенности механизмов его твердения в зависимости от вида применяемого затворителя:

– при затворении каустического доломита раствором сульфата магния твердение происходит вследствие ряда параллельно протекающих реакций: на первой стадии образуется дигидрат сульфата кальция за счет взаимодействия высокоактивного карбоната кальция с раствором сульфата магния, на второй стадии в результате реакции оксида магния с раствором сульфата магния образуется $MgSO_4 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$, кристаллы которых выполняют армирующую роль, что обеспечивает более быструю скорость набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения;

– твердение каустического доломита, затворенного раствором хлорида магния, состоит в протекании следующих последовательных реакций: на первой стадии (в течение суток) за счет взаимодействия оксида магния с раствором хлорида магния образуется тетрагидрат пентагидрохлорида магния $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$, который на второй стадии (в течение 35 суток) в результате карбонизации переходит в поверхностном слое в тригидрат гидроксихлоркарбонат магния $Mg_2(OH)ClCO_3 \cdot 3H_2O$. Показано положительное влияние хлоридов калия и натрия, присутствующих в составе раствора хлорида магния в количестве 0,1–1,2 % KCl и 0,1–0,6 % $NaCl$, на скорость набора прочности цементного камня за счет увеличения растворимости оксида магния и, следовательно, более быстрого формирования и роста кристаллов новообразований [6, 9, 13, 19].

5. Установлено, что механизм гидратации и твердения каустического доломита зависит от концентрации хлорида магния в растворе: при концентрации $MgCl_2$ менее 25 % в качестве новообразований регистрируются тетрагидрат пентагидрохлорида магния и гидроксид магния, повышение этой величины до 27 % приводит к обра-

зованию стабильного $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$, дальнейшее увеличение концентрации $MgCl_2$ способствует образованию как тетрагидрата пентагидрохлорида магния, так и тетрагидрата тригидрохлорида магния [6, 9, 13].

6. Разработаны способы ускорения процесса твердения неавтоклавного пенобетона в ранние сроки:

– физический, состоящий во введении в состав пенобетонной смеси тонкодисперсной фракции отсева строительного песка, обеспечивающего устранение диффузионных торможений на пути проникновения раствора затворителя за счет частичного удаления пленки пенообразователя с поверхности цементных частиц;

– химический, заключающийся в применении солей поливалентных металлов, в частности сульфата алюминия, обеспечивающего нарушение сплошности пленки ПАВ и уменьшение количества адсорбированных на поверхности цементной частицы молекул пенообразователя вследствие снижения водородного показателя среды [18].

Разработан оптимальный состав неавтоклавного пенобетона, включающий каустический доломит, тонкодисперсный отсев строительного песка либо золу-унос, сульфат магния, пенообразователь, воду, и основные технологические параметры его получения (скорость перемешивания пенобетонной смеси 700–800 об/мин ($Re_m = 80\,500\text{--}92\,000$), время ее перемешивания 50–60 с, отношение Ж/Т, равное 0,45–0,55), обеспечивающие пенобетону свойства, сопоставимые с автоклавным ячеистым бетоном [4, 8–12, 14, 18].

7. Оптимизированы режимы обжига и затворения каустического доломита, позволяющие достичь наиболее высокой прочности на сжатие за счет варьирования температурно-временными параметрами процесса декарбонизации доломита (температура обжига 800–825 °С (700–750 °С – для доломита, модифицированного водными растворами содовых продуктов), время обжига 30–40 мин, скорость подъема температуры 15–20 °С/мин), технологическими параметрами процесса затворения каустического доломита (для раствора бишофита: плотность 1200–1250 кг/м³, отношение Ж/Т 0,30–0,32, температура раствора 20 °С; для раствора эпсомита: плотность 1300–1350 кг/м³, отношение Ж/Т 0,34–0,36, температура раствора 20 °С), что обеспечивает комплекс необходимых эксплуатационных свойств магнезиального цемента (прочность на сжатие, прочность на растяжение при изгибе, прочность на сдвиг, сроки схватывания, водостойкость) [3, 9, 15–17].

8. Разработаны технологические схемы получения каустического доломита и неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента. На каустический доломит и затворитель разработаны и утверждены технические условия «Доломит каустический» ТУ ВУ 100354659.074–2010 и «Затворитель магнезиального цемента (Магний серноокислый семиводный технический)» ТУ ВУ 100354659.610–2008. Расчетный экономический эффект от производства магнезиального цемента составит 31 дол. США на 1 т выпускаемой продукции за счет снижения на 30 % стоимости продукта по сравнению с портландцементом [10, 18].

Рекомендации по практическому использованию

Организация производства на ОАО «Доломит» магнезиального цемента и строительных материалов на его основе, в частности неавтоклавного пенобетона.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Кузьменков, М.И. Магнезиальный цемент из местного сырья. Концептуальные аспекты проблемы / М.И. Кузьменков, Е.В. Марчик, Н.Г. Стародубенко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 51–53.
2. Марчик, Е.В. Получение конструкционно-теплоизоляционных материалов на основе каустического доломита и древесных наполнителей / Е.В. Марчик, Н.Г. Стародубенко, С.В. Плышевский // Труды БГТУ. Сер. II, Лесная и деревообраб. пром-ть. – 2007. – Вып. XV. – С. 202–204.
3. Плышевский, С.В. Растворы на магнезиальном вяжущем для облицовочных работ в зимних условиях / С.В. Плышевский, М.И. Кузьменков, Е.В. Марчик // Строительные материалы. – 2008. – № 10. – С. 29–31.
4. Марчик, Е.В. Получение неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента / Е.В. Марчик, С.В. Плышевский, М.И. Кузьменков // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 45–48.
5. Кузьменков, М.И. Интенсификация процесса декарбонизации доломита солевыми добавками / М.И. Кузьменков, Е.В. Марчик, Р.Я. Мельникова // Материалы, Технологии, Инструменты. – 2010. – № 2. – С. 100–105.
6. Марчик, Е.В. Твердение магнезиального цемента на основе каустического доломита / Е.В. Марчик // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 3. – С. 9–12.

Материалы конференций

7. Кузьменков, М.И. Получение композиционных материалов на основе малоэнергоемкого магнезиального цемента / М.И. Кузьменков, Н.Г. Стародубенко, Е.В. Марчик // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 19–20 апр. 2007 г. / Белорусско-Российский ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2007. – С. 109–110.
8. Марчик Е.В. Неавтоклавный пенобетон на синтетических пенообразователях / Е.В. Марчик, М.И. Кузьменков // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь: сб. трудов XVI Междунар. науч.-метод. семинара, Брест, 28–30 мая 2009 г.: в 2 ч. / Брестский гос. техн. ун-т; редкол.: П.С. Пойта [и др.]. – Брест, 2009. – Ч. II. – С. 52–54.
9. Кузьменков, М.И. Бетоны на основе магнезиального цемента / М.И. Кузьменков, Е.В. Марчик, С.В. Плышевский // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. трудов II Международного симпозиума, Минск, 21–23 окт. 2009 г.: в 2 т. / РУП «Институт БелНИИС»; редкол.: [и др.]. – Минск, 2009. – Т. II. – С. 224–231.
10. Марчик, Е.В. Малоэнергоемкая технология получения неавтоклавного пенобетона / Е.В. Марчик // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 25–27 нояб. 2009 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – С. 376–380.

1368 ар



Тезисы докладов

11. Кузьменков, М.И. Получение пенобетона на основе каустического доломита / М.И. Кузьменков, Е.В. Марчик // НИРС-2005: тез. докл. X Республиканской науч. конф. студентов и аспирантов высших учебных заведений Республики Беларусь, Минск, 14–16 фев. 2006 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2006. – Ч. II. – С. 320.

12. Марчик, Е.В. Строительные материалы на основе цемента Сореля / Е.В. Марчик, М.И. Кузьменков // Шестидесятая научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов: тез. докл. конф., посвящ. 1000-летию Ярославля, Ярославль, 25 апр. 2007 г. / Ярославский гос. техн. ун-т; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2007. – С. 300.

13. Марчик, Е.В. Исследование процесса затворения каустического доломита солевыми растворами / Е.В. Марчик, М.И. Кузьменков // 1-я Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, Киев, 23–25 апр. 2008 г.: сб. тез. докл. участников / Национальный техн. ун-т Украины; редкол.: А.В. Гайдай [и др.]. – Киев, 2008. – С. 215.

14. Марчик, Е.В. Пенобетон неавтоклавного твердения на магниальном цементе / Е.В. Марчик, М.И. Кузьменков // Научно-технические технологии – 2008: тез. докл. XII Междунар. науч.-практ. конф. 9–11 сент. 2008 г. / Волгогр. гос. техн. ун-т; редкол.: В.С. Тимофеев [и др.]. – Волгоград, 2008. – С. 216–217.

Патенты Республики Беларусь

15. Способ получения каустического доломита: пат. 10407 Республики Беларусь, МПК6 С 04 В 9/00 / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, Н.Г. Стародубенко, Е.В. Марчик [и др.]; Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20061175; заявл. 23.11.06; опубл. 12.04.07 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 1. – С. 88.

16. Магнезиальное вяжущее: пат. 12344 Республики Беларусь, МПК6 С 04 В 9/00 / М.И. Кузьменков, Н.Г. Стародубенко, Е.В. Марчик; Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20071431; заявл. 23.11.07; опубл. 01.06.09 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4. – С. 102.

17. Сырьевая смесь для изготовления магнезиального вяжущего: пат. 12124 Республики Беларусь, МПК6 С 04 В 9/00 / М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский, Е.В. Марчик; Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20080616; заявл. 15.05.08; опубл. 21.04.09 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4. – С. 102.

18. Сырьевая смесь для изготовления неавтоклавного пенобетона: положительное решение на выдачу патента от 19.04.10 по заявке на изобретение № а 20090160, МПК8 С 04 В 28/30 / Е.В. Марчик, М.И. Кузьменков, С.В. Плышевский; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т.; заявл. 15.01.09 г.

Заявки на изобретение

19. Затворитель магнезиального цемента на основе каустического доломита: заявка на изобретение № а 20091789, МПК9 С 04 В 9/04 / С.В. Плышевский, Е.В. Марчик, М.И. Кузьменков [и др.]; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т.; заявл. 15.12.09 г.



Марчык Алена Вацлаваўна

Атрыманне з даламіту магнезіяльнага цэменту і пенабетону на яго аснове

Ключавыя словы: даламіт, абпал, дэкарбанізацыя, каўстычны даламіт, бішафіт, эпсаміт, цвярдзенне, магнезіяльны цэмент, неаўтаклаўны пенабетон, уласцівасці, тэхналагічны працэс.

Мэта работы – правядзенне сістэмных даследаванняў па вывучэнні працэсу дэкарбанізацыі даламіту радовішча «Руба», даследаванне хіміі працэсаў затварэння каўстычнага даламіту растворамі соляў магнію, распрацоўка складу і тэхналагічных параметраў вытворчасці неаўтаклаўнага пенабетону на аснове магнезіяльнага цэменту.

Метады даследавання – рэнтгенафазавы аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, электронна-зондавы мікрааналіз, ІЧ-спектраскапія, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз.

Вывучаны ўплыў дысперснасці абпальваемага матэрыялу на характарыстыкі трываласці цэментнага каменю. Распрацаваны спосаб паскарэння працэсу дэкарбанізацыі даламіту за кошт ужывання содавых прадуктаў (содавы плаў ці кальцыніраваная сода), што дазволіла знізіць тэмпературу абпалу даламіту на 100–120 °С і павялічыць тэмп набору трываласці цэменту ў раннія тэрміны цвярдзення. На падставе атрыманых даных аптымізаваны тэмпературна-часавыя параметры працэсу дэкарбанізацыі даламіту (тэмпература абпалу 800–825 °С (700–750 °С – у прысутнасці дабавак), час абпалу 30–40 хвіл, хуткасць набору тэмпературы 15–20 °С/хвіл).

Даследаваны і аптымізаваны рэжым затварэння каўстычнага даламіту растворамі хларыду і сульфату магнію, вывучаны фізіка-хімічныя працэсы, якія ляжаць у аснове цвярдзення магнезіяльнага цэменту. Устаноўлены адрозненні ў механізме цвярдзення магнезіяльнага цэменту ў залежнасці ад віду і шчыльнасці затваральніка. Паказана стымулюючая роля хларыдаў калію і натрыю, якія прысутнічаюць у складзе раствору хларыду магнію ў колькасці 0,1–1,2% KCl і 0,1–0,6 % NaCl на хуткасць набору трываласці цэментнага каменю. Распрацаваны тэхналагічныя параметры працэсу затварэння каўстычнага даламіту з выкарыстаннем хларыду і сульфату магнію, якія забяспечваюць комплекс неабходных эксплуатацыйных уласцівасцяў магнезіяльнага цэменту (трываласць на сціск, трываласць пры выгіне, трываласць на зрух, час схоплівання, водаўстойлівасць).

Даследаваны спосабы паскарэння працэсу цвярдзення неаўтаклаўнага пенабетону ў раннія тэрміны. Аптымізаваны склад пенабетону, што ўключае каўстычны даламіт, адсеў будаўнічага пяску альбо прысак-вынас, сульфат магнію, пенаўтваральнік, ваду, і асноўныя тэхналагічныя параметры яго атрымання, якія забяспечваюць уласцівасці, параўнальныя з аўт. клаўным ячэйстым бетонам.

Распрацаваны тэхналагічныя схемы атрымання каўстычнага даламіту і пенабетону на аснове магнезіяльнага цэменту. Праведзены санітарна-гігіенічныя і тэхнічныя выпрабаванні каўстычнага даламіту і затваральніка – сульфату магнію. Уласцівасці распрацаваных матэрыялаў знаходзяцца на ўзроўні прыведзеных аналагаў, а іх кошт прыкладна ў 2 разы ніжэйшы.

Галіна выкарыстання вынікаў дысертацыі – прамысловасць будаўнічых матэрыялаў.

Марчик Елена Ваславовна

Получение из доломита магнезиального цемента и пенобетона на его основе

Ключевые слова: доломит, обжиг, декарбонизация, каустический доломит, бишофит, эпсомит, твердение, магнезиальный цемент, неавтоклавный пенобетон, свойства, технологический процесс.

Цель работы – проведение системных исследований по изучению процесса декарбонизации доломита месторождения «Руба», исследование химии процессов затворения и твердения каустического доломита растворами солей магния, разработка состава и технологических параметров производства неавтоклавного пенобетона на основе магнезиального цемента.

Методы исследования – рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ.

Изучено влияние дисперсности обжигаемого материала на прочностные показатели цементного камня. Разработан способ интенсификации процесса декарбонизации доломита за счет применения водных растворов содовых продуктов (содовый плав или кальцинированная сода), что позволило снизить температуру обжига доломита на 100–120 °С и повысить скорость набора прочности цемента в ранние сроки твердения. На основании полученных данных оптимизированы температурно-временные параметры процесса декарбонизации доломита (температура обжига 800–825 °С (700–750 °С – в присутствии добавок), время обжига 30–40 мин, скорость набора температуры 15–20 °С/мин).

Исследован и оптимизирован режим затворения каустического доломита растворами хлорида и сульфата магния, изучены физико-химические процессы, лежащие в основе твердения магнезиального цемента. Установлены различия в механизме твердения магнезиального цемента в зависимости от вида и концентрации затворителя. Показана стимулирующая роль хлоридов калия и натрия, присутствующих в составе раствора хлорида магния в количестве 0,1–1,2 % KCl и 0,1–0,6 % NaCl, на скорость набора прочности цементного камня. Разработаны технологические параметры процесса затворения каустического доломита с использованием хлорида и сульфата магния, обеспечивающие комплекс необходимых эксплуатационных свойств магнезиального цемента (прочность на сжатие, прочность на растяжение при изгибе, прочность на сдвиг, сроки схватывания, водостойкость).

Исследованы способы ускорения процесса твердения неавтоклавного пенобетона в ранние сроки. Оптимизирован состав пенобетона, включающий каустический доломит, тонкодисперсный отсев строительного песка либо золу-унос, сульфат магния, пенообразователь, воду, и основные технологические параметры его получения, обеспечивающие основные физико-механические свойства, сравнимые с автоклавным ячеистым бетоном.

Разработаны технологические схемы получения каустического доломита и пенобетона на основе магнезиального цемента. Проведены санитарно-гигиенические и технические испытания каустического доломита и затворителя – сульфата магния. Свойства разработанных материалов находятся на уровне известных аналогов, а их стоимость примерно в 2 раза ниже.

Область применения результатов диссертации – промышленность строительных материалов.

Marchik Elena Vaclavovna

Obtaining from dolomite of magnesium cement and a foam concrete on its basis

Keywords: dolomite, roasting, decarbonization, caustic dolomite, bischoffite, epsomite, hardening, magnesium cement, foam concrete, properties, technological process.

The aim of the work is carrying out of system researches on the process of studying decarbonization of dolomite from deposit dolomite «Ruba», research of chemistry processes of mixing solutions of magnesium salts of caustic dolomite, working out of structure and technological parameters of manufacture of foam concrete on its basis.

Research methods – X-ray phase analysis, scanning electronic microscopy, electron-probe microanalysis, infrared spectroscopy, differential thermal analysis.

Influence of dispersion of a burnt material on the strength parameters of cement stone is studied. The way of an intensification of decarbonization process of dolomite at the expense of application of soda products solutions (soda fusion cake ore calcinate soda) is developed, that has allowed to lower temperature of roasting of dolomite on 100–120 °C and to raise rate of a set of durability of cement in early terms of hardening. On the basis of it temperature-time parameters of decarbonization process of dolomite (temperature of roasting 800–825 °C (700–750 °C in the presence of additives), time of roasting is 30–40 min, speed of a set of temperature 15–20 °C/min) are optimized.

The mode of caustic dolomite hardening is investigated and optimized by chloride solutions and magnesium sulphate, the physical and chemical processes underlying of hardening of magnesium cement are studied. Distinctions in the mechanism of magnesium cement hardening depending on a kind and density of mixing solution are established. The stimulating role of potassium and sodium chlorides, present at structure of magnesium chloride solution in number of 0,1–1,2 % KCl and 0,1–0,6 % NaCl on the rate of a set of durability of cement stone is shown. Technological parameters of hardening process of caustic dolomite with use of chloride and magnesium sulphate, providing a complex of necessary operational properties of magnesium cement (durability on compression, durability at a bend, durability on shift, terms of setting, water resistance).

Ways of acceleration of process of foam concrete hardening in early terms are investigated and developed. It is optimized the structure of foam concrete including caustic dolomite, fine-grained elimination of building sand or ashes-ablation, magnesium sulphate, foaming agent, water, and the basic technological parameters of its reception providing properties comparable with autoclaved concrete.

Technological schemes of caustic dolomite and foam concrete on a basis of magnesium cement reception are developed. Sanitary-and-hygienic, technical and chemical tests of caustic dolomite and magnesium sulphate solution are conducted. Properties of the developed materials are at level of the known analogues, and their cost approximately in 2 times more low.

The scope of the dissertation – the industry of building materials.

Научное издание

Марчик Елена Вацлавовна

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ДОЛОМИТА МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА
И ПЕНОБЕТОНА НА ЕГО ОСНОВЕ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Ответственная за выпуск Е.В. Марчик

Подписано в печать 13.05.2010. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,4.
Тираж 60 экз. Заказ 165 .

Отпечатано в Центре редакционно-издательских и полиграфических технологий
учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.