

12. ГОСТ 28245-89. Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения [Электронный ресурс] // Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии: – Режим доступа: <http://protect.gost.ru>.
13. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. Elemental analysis of organic compounds with the use of automated chns analyzers Journal of Analytical Chemistry, 2008. – V. 63. – № 11. – p. 1094-1106.
14. Лиштван И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
15. Чухарева Н.В., Тихова В.Д., Зарубина О.Н., Шишмина Л.В. Изменение элементного состава и оптических свойств торфа под действием термической модификации // Вестн. КрасГАУ. – Красноярск, 2013. – № 11. – С. 85-93.
16. Сартаков М.П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья: дисс. ... докт. биол. наук. – Тюмень, 2012. – 295 с.

МАГНИЙ СИЛИКАТНЫЕ ВЯЖУЩИЕ КОМПОЗИЦИИ

С.К. Казанцева

Научный руководитель доцент Н.А. Митина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Магнезиальные вяжущие вещества — тонкомолотые порошки, состоящие в основном из оксида магния MgO, каустический магнезит получают обжигом природного магнезита $Mg(CO_3)$, температура процесса до 750...850°C, карбонат магния диссоциирует с образованием оксида магния $MgCO_3 = MgO + CO_2$. Обожженный продукт размалывают.

Основными минералами магнезиальных пород, кроме магнезита, являются диопсид $CaMgSi_2O_6$, тремолит $2CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$, серпентинит $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (содержание минерала в породе 70–80 % мас.). Диопсид характеризуется цепочечной структурой пироксенов, тремолит – ленточной структурой амфиболов, серпентинит – слоистой структурой с открытым двухслойным пакетом слоев. Кристаллы диопсида в породах имеют удлинённо-призматическую форму, кристаллы тремолита и серпентинита – волокнистую и игольчатую. Они твердеют при затворении водными растворами солей магния. Магнезиальные вяжущие, затворенные соевым раствором, отличаются интенсивным твердением, высокой прочностью и износостойкостью.

Основным ограничением широкого использования магнезиальных вяжущих является влажность помещения или окружающего воздуха, так как в воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает, причиной этому является образование водорастворимых продуктов гидратации и твердения. Многими исследователями проводятся обширные работы по повышению водостойкости изделий на основе магнезиальных вяжущих, но они в основном направлены на подбор состава заполнителя либо добавок в вяжущее [4].

Каустический магнезит получают из природного магнезита $MgCO_3$ обжигом при температуре 700- 800 °C и последующим тонким измельчением. В составе каустического магнезита находится не менее 75% оксида магния MgO. Если каустический магнезит затворить водой, то процесс гидратации идет очень медленно, а затвердевший материал имеет низкую прочность. На практике каустический магнезит затворяют растворами хлорида или сульфата магния. В таких растворах повышается растворимость MgO и резко ускоряется процесс твердения. Каустический магнезит вкуче с раствором хлорида магния активизирует кремнеземсодержащие, алюмосиликатные и другие природные и техногенные вещества. Хлористый магний для этих целей получают при переработке Карабогазской рапы (минерал бишофит) или выпариванием из воды лиманов и некоторых соленых озер. Для этой цели используют также природную каменную соль — карналлит, состоящую из смеси хлоридов магния и калия. Начало схватывания магнезитного теста должно наступать не ранее 20 мин, а конец — не позднее 6 ч после затворения. Уже через сутки прочность затвердевшего вяжущего должна быть не менее 1,5 МПа. Марочная прочность затвердевшего каустического магнезита 40...50 МПа.

Анализ научной информации дает достаточно полное представление о разнообразных направлениях в исследованиях по повышению водостойкости магнезиальных вяжущих. Одно из перспективных направлений увеличения водостойкости воздушных вяжущих – применение добавок, дающих различные эффекты, например:

- введение фосфорсодержащих добавок приводит к образованию нерастворимых комплексных соединений;
- в сочетании с портландцементом водостойкость обусловлена твердением клинкерных минералов;
- неорганические добавки (HCl, H₂SO₄, H₃BO₃) способствует формированию мелкопористых плотных структур;
- органические соединения защищают поверхность затвердевших фаз водонепроницаемой пленкой [2,3].

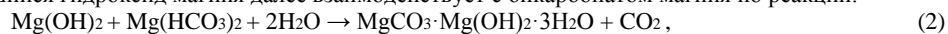
Эти виды добавок достаточно эффективны, но большинство из них дороги и дефицитны.

Недостатком изделий на магнезиальных вяжущих, получаемых с применением в качестве затворителя раствора хлористого магния, является их повышенная гигроскопичность. Для уменьшения гигроскопичности и увеличения водостойкости, наряду с применением минеральных добавок, целесообразно использовать другие виды затворителей. Основная цель применения затворителей отличающихся от растворов солей магния – получение водонерастворимых соединений, нами предлагается использовать бикарбонат магния, полученный карбонизацией газа CO₂ в автоклаве при давлении 0,9 МПа.

При взаимодействии каустического магнезита с водным раствором $Mg(HCO_3)_2$ сначала протекает реакция гидратации:



Образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с бикарбонатом магния по реакции:



с образованием гидрата гидрокарбоната магния и диоксида углерода, который вступая во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образует вторичный бикарбонат магния:



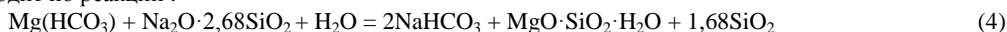
Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния с образованием новой порции гидрата гидрокарбоната магния, который вместе с гидроксидом магния образует первичные продукты гидратации магнезимального цемента, обеспечивающих его твердение в процессе перекристаллизации первичных коллоидных продуктов в кристаллическое состояние. В результате протекания реакций гидратации и твердения с участием бикарбоната магния образуются нерастворимые в воде соединения - $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$. За счет этого образцы магнезимального вяжущего не разрушаются в водных условиях. Отсутствие растворимых соединений в цементном камне из такого вяжущего предопределяет его повышенную водостойкость с коэффициентом водостойкости более 1, и такой цементный камень твердеет с увеличением прочности не только в воздушной среде с относительной влажностью более 75 %, но и в воде после предварительного твердения на воздухе в течение 3-7 суток [1].

Цель настоящей работы – исследование состава модифицированной связки, полученной на основе бикарбоната магния и жидкого стекла. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- подбор плотности жидкого стекла;
- установление оптимального соотношения раствора бикарбоната магния и жидкого стекла.

После смешения двух жидкостей образуется гелеобразный осадок. Было выяснено, что наибольшее количество геля образуется при плотности жидкого стекла 1100 кг/м^3 и соотношении 90% бикарбоната магния к 10% жидкого стекла. При затворении полученным веществом каустического магнезита смесь приобретает ярко выраженные тиксотропные свойства, что является положительным эффектом для использования разрабатываемых бетонов в качестве ремонтных составов.

При проведении экспериментов использовали магнезимальное вяжущее, модифицированную жидкость затворения, получали смешением в разном соотношении раствора бикарбоната магния и жидкого стекла различной плотности. Процесс получения жидкого стекла: сырьевую смесь расплавляют в стекловаренных печах при температуре 1300 ... 1400°C, после стекломассу выгружают в вагонетки. При быстром охлаждении полученная стекломасса твердеет и раскалывается, образовавшиеся куски называют силикат - глыбой. Растворимое стекло представляет собой натриевый силикат ($Na_2O \cdot nSiO_2$), где $n = 2,5...4$ — модуль стекла. Чем больше модуль стекла, тем выше его клеящие свойства и кислотостойкость. При этом взаимодействие этих веществ происходит по реакции :



Для исследования процесса твердения магнезимального вяжущего с модифицированной жидкостью затворения были изготовлены экспериментальные образцы магнезимального вяжущего размером $2 \times 2 \times 2$ см. из теста нормальной густоты, состоящего из магнезита трех видов: порошок магнезитовый каустический, каустический брусит и магнезит.

После суточного твердения на воздухе образцы извлекались из форм и далее твердели в различных условиях: на воздухе, в воздушно-влажных условиях и в воде. Через определенное количество суток твердения у образцов определялся предел прочности при сжатии.

Результаты испытаний образцов на прочность при сжатии представлены в таблице.

Таблица

Прочность при сжатии образцов магнезимального вяжущего твердеющих в воздушной среде

Магнезимальное вяжущее	Среда твердения	Прочность при сжатии, МПа			
		3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.
Каустический магнезит	Воздух	9,058	10,094	12,628	15,681
Каустический брусит	Воздух	5,478	8,243	9,226	9,875
Порошок магнезимальный каустический	Воздух	7,319	6,334	7,656	7,800

Из результатов данной таблицы прочности образцов можно сделать вывод, что в начальные сроки твердения 0-3 суток темп нарастания прочности магнезимального цемента высокий. Далее набор прочности несколько замедляется.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что заменяя традиционную жидкость затворения магнезимальных вяжущих на модифицированную гелеобразную смесь, можно получить прочные магнезимальные композиции с высокой водостойкостью, которая будет создаваться за счет образования твердых нерастворимых соединений.

Литература

1. Лотов В.А., Митина Н.А. Получение водостойкого магнезиального вяжущего. // Техника и технология силикатов, 2010 – Т.17, – № 3. – С.19-22.
2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. – Рига: Зинатне, 1972. – 310 с.
3. Философов П.П. Местные доломитовые вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1984. – 92 с.
4. Мирюк О. А. Смешанное магнезиальносиликатное вяжущее // Теоретические и методологические проблемы современных наук: материалы IX Международной научно-практической конференции (Новосибирск, 5 октября 2013 г.). – Новосибирск: ООО агентство «Сибпринт», 2013. – С. 182–187.

МАГНЕЗИАЛЬНАЯ АКТИВИЗАЦИЯ ТВЕРДЕНИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ**М.В. Кальгин**

Научный руководитель профессор О.А. Мирюк

Рудненский индустриальный институт, г. Рудный, Республика Казахстан

Большинство минералов природного и техногенного сырья не проявляет вяжущих свойств в нормальных условиях. При увеличении дисперсности сырья, воздействии на него извести и растворов солей, под влиянием гидротермальной обработки наблюдается значительный рост гидратационной способности минералов.

Известно активизирующее влияние $Mg(OH)_2$ и $MgCl_2$ по отношению к природным силикатам: диопсиду, цеолиту, тремолиту, серпентиниту [1]. По мнению [1], под действием гидроксида и соли магния из кристаллической решетки силикатов выходят катионы кальция, магния и протекают ионно-обменные процессы.

Цель работы: исследование гидратационных свойств минералов техногенного компонента смешанного магнезиального вяжущего.

Исследованы смеси, включающие 35% каустического магнезита и 65% силиката (табл.). Содержание минерала приближено к предположительно рациональному количеству техногенного компонента в смешанном вяжущем [2, 3]. Для затворения использован раствор хлорида магния плотностью 1220 кг/м³. Образцы, изготовленные из пластичного теста, твердели на воздухе. Фрагменты испытанных на прочность образцов подвергали физико-химическим исследованиям.

Таблица

Свойства мономинеральных магнезиальных вяжущих

Силикаты		Расход затворителя, %	$MgCl_2 : MgO$	Предел прочности при сжатии, МПа, образцов размером (2x2x2) см в возрасте, сут			
название	структура			2	7	28	90
Актинолит	Ленточная	49,1	0,826	30	36	43	40
Альбит	Каркасная	38,6	0,624	36	53	65	59
Андрадит	Островная	31,5	0,539	42	46	57	70
Диопсид	Цепочечная	34,9	0,590	42	47	61	58
Скаполит	Каркасная	38,1	0,652	33	47	57	60
Хлорит	Слоистая	55,9	0,944	15	17	17	13
Эпидот	Островная	34,3	0,573	38	58	64	60
Каустический магнезит		55,0	0,325	48	64	63	57

Добавление каждого минерала сопровождается изменениями расхода раствора соли для магнезиального вяжущего, которые на ранних стадиях коррелируют с механическими характеристиками камня. Отмечено, что повышение расхода затворителя до определенной величины (в данном случае – 38,6% для альбитового состава) не ухудшает прочности камня. Это согласуется с данными [4], свидетельствующими о росте активности магнезиальных вяжущих, затворенных избыточным количеством раствора. Высокая потребность в затворителе вяжущего с актинолитом обуславливает снижение его прочностных показателей. Пластинчатые частицы хлорита, введенного в состав вяжущего, адсорбируют затворитель и вызывают повышение водопотребности, однако в процессах гидратации минерал инертен. Слабое активизирующее влияние магнезиального вяжущего на актинолит и хлорит предопределено особенностью кристаллохимического строения минералов, повышенным содержанием гидратной воды в составе этих силикатов.

По интенсивности упрочнения в ранние сроки смешанные вяжущие уступают каустическому магнезиту. С течением времени твердения прочностные характеристики вяжущих на основе альбита, эпидота, диопсида, андрадита достигают контрольного уровня. Примечательно, что максимальную активность проявляют вяжущие, содержащие островные и цепочечные силикаты.

По данным дифрактометрических исследований, в гидратированных вяжущих сохраняется MgO ($d = 0,210$ нм). С учетом содержания оксида магния в магнезиальном и смешанных вяжущих отмечено сходство в скорости гидратации MgO . Однако в отличие от каустического магнезита в вяжущих с альбитом и диопсидом степень связывания MgO в гидраты – наименьшая, а в вяжущих с андрадитом и актинолитом – наибольшая. Интенсивное связывание MgO в андрадитовом вяжущем обусловлено, по-видимому, образованием гидросиликатов магния. В смеси с актинолитом значительная часть MgO преобразуется в гидроксихлориды магния. Отмечены сходства гидратообразования вяжущих из альбита и скаполита. С течением времени