

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article_5bab4a1f2e3bd4.05302545

Клименко В.Г., канд. техн. наук, доц.,
Чернышёв А.З., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО И ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА

В работе, в качестве компонента улучшающего свойства магнезиального вяжущего, исследован железорудный концентрат Лебединского ГОКа и продукты его термообработки.

Показано, что железорудный концентрат, содержащий значительные количества магнетита, улучшает структуру магнезиальной матрицы за счет ускоренного образования кристаллов оксихлорида магния, кольматирующих поры материала, и тем самым повышает физико-механические характеристики композиционного материала.

Предложен механизм модифицирования магнезиальных вяжущих железорудным концентратом, заключающийся в формировании мелкокристаллической структуры материала, армированной удлиненными кристаллами оксихлорида магния. Компоненты железорудного концентрата и магнезиальное вяжущее, имеющие повышенные сорбционные свойства, значительно ускоряют формирование такой структуры.

Ключевые слова: магнезиальное вяжущее, каустический магнезит, железорудный концентрат, магнетит, гематит, хлорид магния, водостойкость, микроструктура, кольматация пор, РФА, ДТА, РЭМ, рН.

Введение. Магнезиальные вяжущие вещества, наряду с гипсовыми, относятся к воздушным вяжущим веществам. Основу их составляет каустический магнезит и каустический доломит, которые получают обжигом магнезита или доломита. Каустический магнезит так же, как и нерастворимый ангидрит при затворении водой самостоятельно не гидратируется и не твердеет. Нужны активирующие добавки, в качестве которых чаще всего используются хлорид и сульфат магния. По срокам твердения магнезиальные вяжущие занимают промежуточное положение между портландцементом и гипсовыми вяжущими веществами.

Широкое распространение в нашей стране магнезиальные вяжущие, наряду с гипсовыми, ангидритовыми и известковыми, получили после Великой Отечественной войны, когда нужно было много дешевых и доступных строительных материалов для восстановления страны. Значительный вклад в развитие теории и практики производства магнезиальных вяжущих внесли такие ученые как: Ю.М. Бутт, Ю.М. Баженов, Л.Я. Крамар, Р.З. Рахимов, Л.Б. Сватовская, В.Н. Зырянова, Л.Я. Крамар и др. [1, 2].

В современной строительной индустрии России магнезиальные вяжущие вещества и строительные материалы на их основе не находят широкого распространения. Вместе с тем, данная группа вяжущих имеет ряд важных преимуществ (достоинств), таких как: высокая механическая

прочность на сжатие, низкая истираемость, высокая прочность сцепления с заполнителями и наполнителями, стойкость к воздействию агрессивных сред, бактерицидность, высокая технологичность. Дополнительными стимулами к применению материалов на магнезиальных вяжущих является значительная распространенность магнезиального и доломитового сырья, малая энергоёмкость получения каустического магнезита, повышенные защитные свойства от электромагнитных излучений.

К недостаткам магнезиальных вяжущих, ограничивающих их применение, необходимо отнести неравномерность изменения объема при твердении, низкую водостойкость, повышенную гигроскопичность [3]. Технические решения, предлагаемые в настоящее время для устранения данных недостатков, не идеальны и требуют дополнительных исследований.

В связи с этим, исследования в области получения эффективных композиционных материалов на основе магнезиальных вяжущих и местных наполнителей и заполнителей являются актуальными и заслуживают внимания. Организация производства магнезиального вяжущего из местных природных материалов позволит получить дешевый и высококачественный продукт, пригодный для производства широкого ассортимента строительных материалов, таких как: сухие строительные смеси (ССС), стеновые материалы, листовые изделия, самовыравнивающие

еся полы, материалы для защиты от электромагнитного и ионизирующего излучения. Кроме того, как с практической, так и с теоретической стороны, актуальными являются дальнейшие исследования процессов и продуктов взаимодействия в магнезиальных системах, содержащих различные типы наполнителей и заполнителей, в том числе и на основе оксидов железа. Исходя из этого, планировалась цель и задачи исследования.

Целью представленной работы была разработка составов водостойких сухих строительных смесей на основе магнезиального вяжущего и железорудного концентрата.

Методология. В качестве основного сырьевого компонента в работе использован железорудный концентрат Лебединского ГОКа. ЖК имеет следующий химический состав, масс. %: Fe_3O_4 – 94–96; Fe_2O_3 – 0,5–1,0; SiO_2 – 2,0–4,0. Магнетит (МГ), являющийся основной частью ЖК, – слабоокисленная железная руда черного цвета с размером частиц не более 35 мкм, плотностью 5800 кг/м³, удельной поверхностью 404–412 м²/кг [4,5]. Величина рН его водных суспензий (В/Т=12,5) равна 9,0–9,2 [6]. Гематит получали обжигом ЖК при 800 °С в течение одного часа в муфельной печи. В работе также использован каустический магнезит (MgO) по ГОСТ 4526-75 спецификации ч.д.а. с содержанием оксида магния не менее 98 %, а также $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ 4209-77 спецификации ч.д.а., содержание хлорида магния в котором не менее 98 %. Плотность MgO 3100–3400 кг/м³. Величина рН водной суспензии MgO (В/Т=12,5) – 11,1; насыщенного раствора MgCl_2 (В/Т=12,5) – 8,1; магнезиального вяжущего (МВ) (В/Т=6,25) – 9,16.

За основу взят литевой способ получения композиционных материалов. Тщательно перемешанная смесь ЖК и продуктов термообработки ЖК с каустическим магнезитом затворялась раствором MgCl_2 до получения нужной консистенции. Материал заливался в формы размером 2×2×2 см и твердел в паровоздушной среде. Физико-механические характеристики материала определяли после 7 сут твердения в высушенном до постоянной массы виде.

Исходные вяжущие вещества и материалы на их основе исследовались с помощью дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и потенциометрического методов анализа. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-4 методом порошковых дифрактограмм, а ДТА – на приборе NETZSCH STA в аргоно-кислородной среде ($\phi_{\text{Ar}}=20$ об. %). Нагрев проб проводили в Pt/Rh тиглях до 1000 °С со скоростью 10 °С в минуту. Структура матери-

ала изучалась на растровом электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

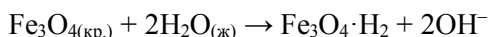
Обсуждение результатов. В связи с заявленной целью, авторами работы проведено модифицирование магнезиального цемента железорудным концентратом Лебединского ГОКа и продуктами его термообработки. Вначале была выбрана оптимальная концентрации MgCl_2 , в качестве жидкости затворения каустического магнезита. Известно [7,8], что химический состав затворителя существенно влияет на прочностные характеристики магнезиальных бетонов. Оптимальная концентрация жидкости затворения 26 мас. % ($\rho = 1220$ кг/м³). Расплыв конуса 180 мм, В/Т = 0,33.

Изучено влияние ЖК и продуктов термообработки ЖК при 800 °С (ЖК_{800}) на физико-механические характеристики магнезиального цемента. Из полученных данных рис. 1 следует, что в магнезиальное вяжущее без ухудшения его физико-механических характеристик можно вводить до 60 мас. % ЖК. При этом механическая прочность на сжатие с увеличением количества добавки ЖК увеличивается практически линейно. Количество добавки ЖК более 60 мас. % приводит к падению прочности композиционного материала, что связано с недостатком вяжущего вещества для связывания частиц наполнителя. Частицы наполнителя начинают контактировать друг с другом, нарушая структуру материала. Необходимо отметить, что даже при количестве добавки ЖК 80 мас. % прочность композиционного материала выше, чем у чистого магнезиального вяжущего.

Установлено, что термообработка ЖК при 800 °С с переводом магнетита в гематит, несколько снижает его активность. Это мы связываем с образованием значительного количества мелких кристаллов гематита. Для данного наполнителя также существует оптимальная концентрация добавки, составляющая 50–60 мас. %. Большие количества добавки приводят к падению прочности материала. ЖК увеличивает плотность материала с 1500 кг/м³ (МВ) до 2300–2500 кг/м³ (композиционный материал с количеством добавки ЖК 80 %) рис. 1 б,г. Полученный материал набирает основную прочность в течение 14 сут твердения. После 14 сут набор прочности продолжается, но менее интенсивно.

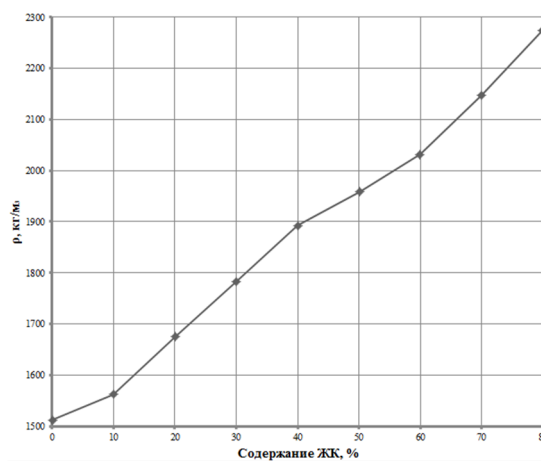
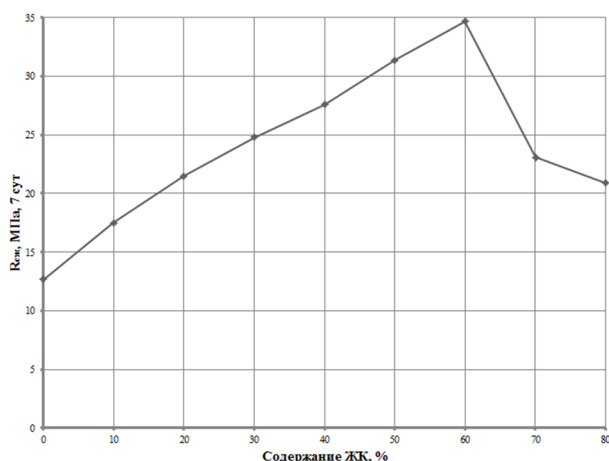
Рост прочности МВ с увеличением количества добавки ЖК и ЖКТ можно объяснить двумя возможными причинами: первая – уплотнение структуры за счет модифицирования магнезиальной матрицы ЖК, вторая – образование химических соединений в системе МВ + ЖК. **Магнетит обладает высокой сорбционной способностью**

к катионам и поляризует воду с отрывом ионов OH^- .



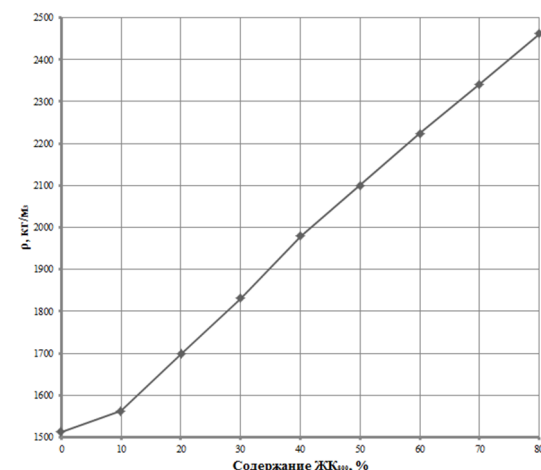
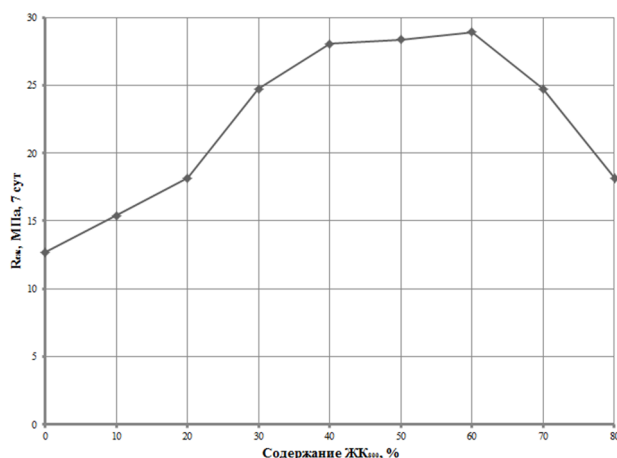
При смешивании суспензий МВ и ЖК, в зависимости от кислотности среды, наряду с гидроксохлоридами магния состава $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ могут образовываться гидроферриты магния, что подтверждается результатами ДТА (рис. 2) и РФА (рис. 3). ДТА МВ (рис. 2 а) отличается от ДТА композиционного материала состава МВ+ЖК (рис. 2 б). На дериватограмме МВ имеется два основных эндотермических эффекта:

первый – при $131,2^\circ\text{C}$, а второй – при $451,8^\circ\text{C}$. Общая потеря массы составляет $44,08\%$. Гидратная вода теряется в два этапа. Первый этап связан с нагревом проб до 200°C , а второй – $300\text{--}500^\circ\text{C}$. Термограмма гидратированного МВ идентична термограмме чистого $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [9]. Вместе с тем, МВ имеет несколько больше ППП ($44,08$), чем $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (35%), что указывает на присутствие в композиционном материале оксихлоридов магния. В присутствии ЖК на термограммах более четко проявляются эндоэффекты при $192,3$; $341,6$; 375 ; $416,2^\circ\text{C}$ и экзоэффекты при $250,0$ и $505,4^\circ\text{C}$.



а)

б)



в)

з)

Рис. 1 Влияние железорудного концентрата на физико-механические характеристики магнезиального цемента: а, в – влияние ЖК и ЖК₈₀₀ на прочность магнезиального цемента; б, з – влияние ЖК и ЖК₈₀₀ на плотность магнезиального цемента

Присутствие оксихлоридов магния состава $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ подтверждается наличием рефлексов на рентгенограмме при межплоскостных расстояниях, Å: $7,531$; $4,171$; $2,38$ (см. рис. 3). Карбонизированные оксихлориды магния

состава $\text{Mg}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{CO}_3) 6\text{H}_2\text{O}$ ($d=11,5$ Å) отсутствуют. В продуктах гидратации магнезиального вяжущего присутствует $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($d=4,796$; $2,38$; $1,807$; $1,57$; $1,49$ Å). На РФА МВ соответ-

ствуют рефлексы при межплоскостных расстояниях, Å: 7,531; 6,463; 3,345; 5,867; 4,796; 4,506; 4,171; 3,754; 3,296; 2,983; 2,734; 2,652; 2,571; 2,439; 2,380; 2,273; 2,217; 2,113; 1,975; 1,933; 1,807, а ЖК – рефлексы при межплоскостных

расстояниях, Å: 4,086; 3,909; 3,345; 3,126; 2,974; 2,536; 2,426; 2,099; 1,799; 1,720; 1,612; 1,479. На РФА фиксируется присутствие гидроферритов магния ($d=2,512; 2,08 \text{ \AA}$).

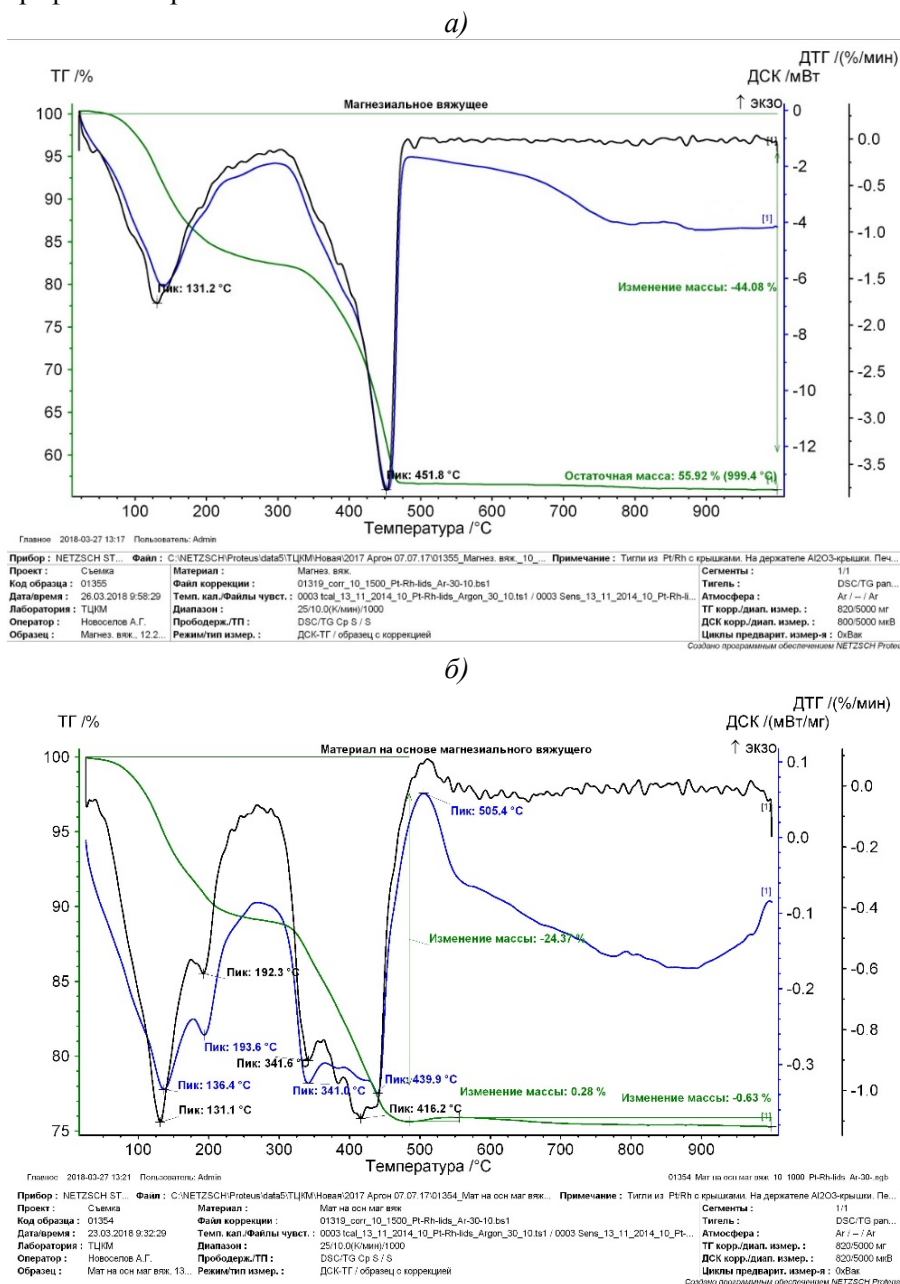


Рис.2 Дифференциально-термический анализ:

а – магнезиальное вяжущее; б – композиционный материал состава 50 % МВ + 50 % ЖК (7 суток твердения)

Особый интерес представляет изучение структурообразования магнезиальной матрицы в присутствии ЖК, обладающего повышенной сорбционной способностью к различным катионам. Для этого была выполнена РЭМ составов МВМ-60 и МВГ-60 с содержанием магнетита и гематита 60 мас. %. рис.4. Образование игольчатых и плоскопризматических кристаллов оксихлорида магния хорошо просматривается на границах с наполнителем и в поровом пространстве

материала. Видно, что частицы наполнителя за счет повышенных сорбционных свойств МВ и ЖК образуют значительное количество контактов срастания с магнезиальной матрицей. В конечном итоге это приводит к росту прочности композиционного материала с увеличением количества добавки ЖК. Для сравнения у материалов на основе гипсовых вяжущих и ЖК прочность материала с увеличением добавки ЖК не

растет, а падает, что указывает на слабые сорбционные свойства сульфата кальция. Катионы Fe^{+3} и Fe^{+2} ведут себя в структуре магниальной матрицы по-разному. Катионы Fe^{+2} встраиваются в структуру новообразований, в начальный период

гидратации, снижая растворимость оксигидрохлоридов магния, а катионы Fe^{+3} адсорбируются на поверхности гидратных фаз, нейтрализуя их отрицательный заряд, снижая притяжение диполей воды.

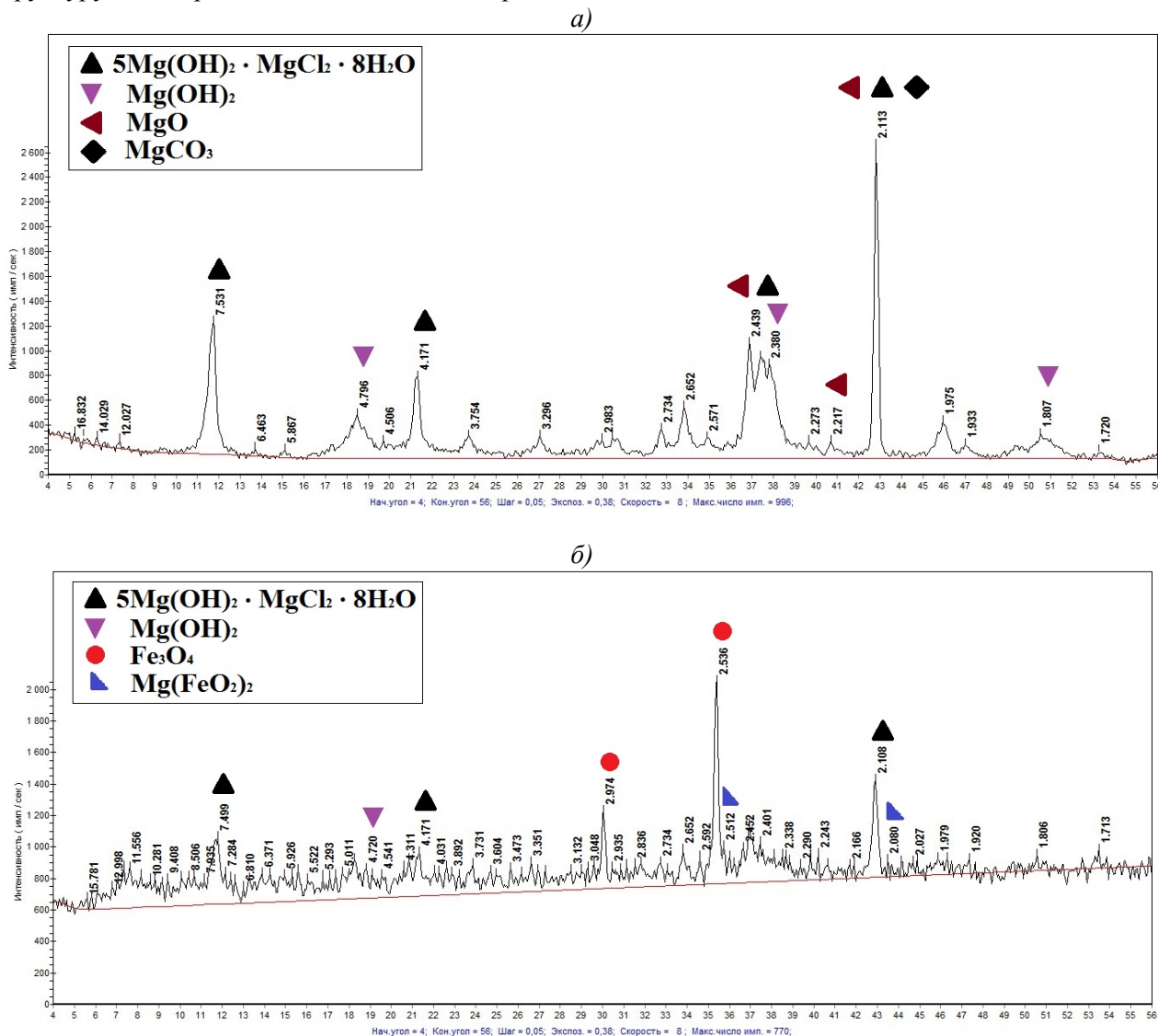


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ:

а – магниальное вяжущее; б – композиционный материал состава 50% МВ + 50% ЖК (7 суток твердения)

Эффективным способом снижения гигроскопичности магниальных материалов может стать нейтрализация заряда поверхности гидратных новообразований путем введения в структуру противоположных заряженных ионов. Учитывая, что структурообразующие фазы хлоромгниальной матрицы заряжены отрицательно, то для нейтрализации его поверхности необходимы добавки, способные к диссоциации при гидролизе с образованием положительно заряженных ионов двух- и трехвалентных металлов, таких как железо, цинк, алюминий.

Водостойкость полученного материала определялась по коэффициенту размягчения. У композиционного материала состава 40 % МВ + 60 % ЖК он составляет 0,8. Образцы чистого МВ в воде быстро разрушаются. Согласно литературным данным [10], введение в состав магниальной матрицы добавок Fe^{3+} в виде тонкоизмельченной железной руды с содержанием Fe_2O_3 до 65 % положительно влияет на повышение его водостойкости. Повышает водостойкость магниального цемента сульфатный затворитель. Но сульфомгниальный камень имеет прочность вдвое меньше, чем оксигидрохлоридный.

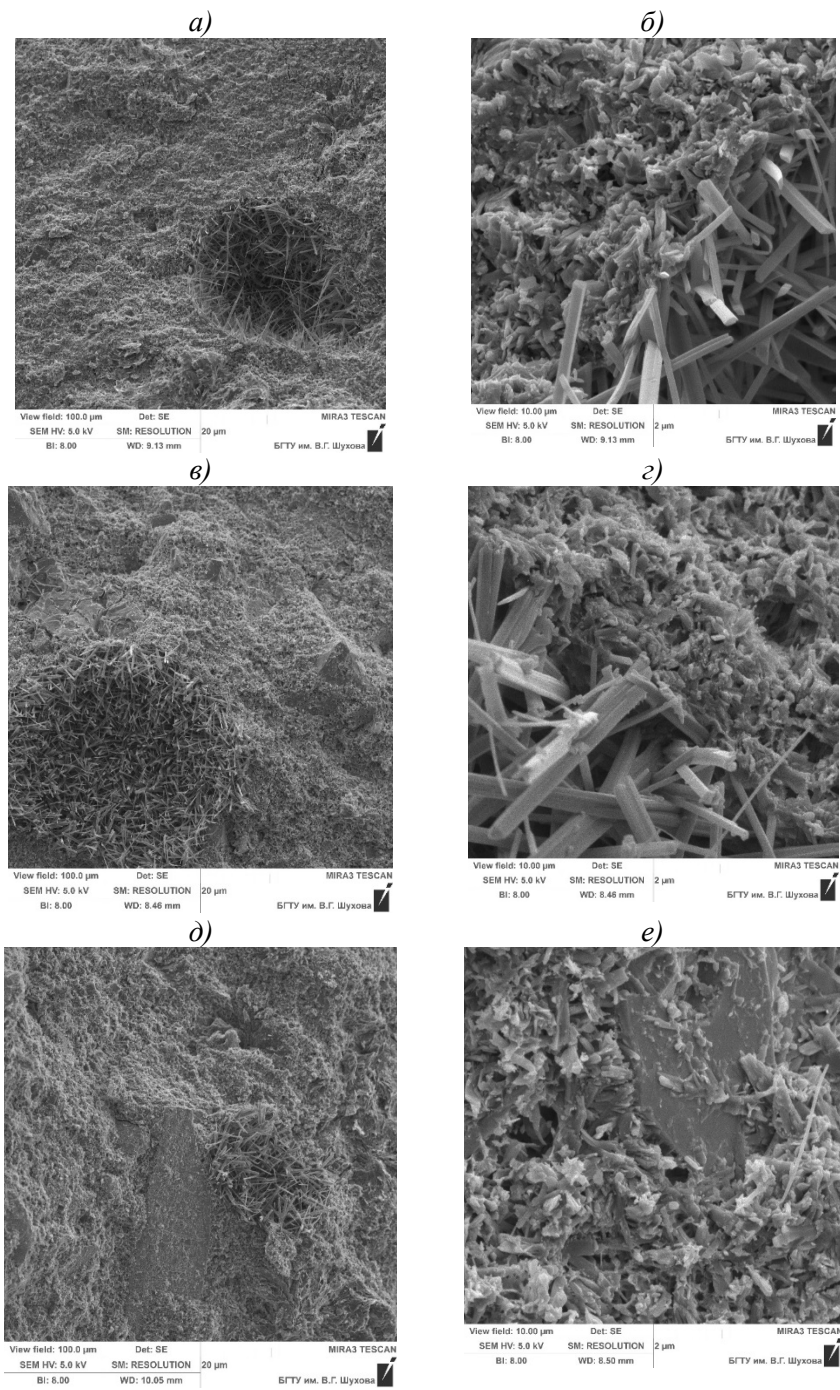


Рис. 4. Микрофотографии:

a, б – МВ; *в, з* – МВ + ЖК (МВМ–60); *д, е* – МВ + ЖК₈₀₀ (МВГ–60) *a, в, д* – разрешение съемки 100 мкм; *б, з, е* – разрешение съемки 10 мкм

Выводы. На основе теоретических и экспериментальных данных установлена возможность использования железорудного концентрата Лебединского ГОКа в производстве сухих строительных смесей на основе магниального вяжущего. Показано, что железорудный концентрат, содержащий значительные количества магнетита, улучшает структуру магниальной матрицы за счет ускоренного образования кристаллов оксихлорида магния, кольматирующих поры материала, и тем самым повышает физико-меха-

нические характеристики композиционного материала. Предложен механизм модифицирования магниальных вяжущих железорудным концентратом, заключающийся в формировании мелкокристаллической структуры материала, армированной удлиненными кристаллами оксихлорида магния. Компоненты железорудного концентрата и магниальное вяжущее, имеющие повышенные сорбционные свойства, значительно ускоряют формирование такой структуры.

Источник финансирования. Программа развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.
2. Шелдягин В.В. Магнезиальный цемент. М.: Госхимиздат. 1993. 140.
3. Устинова Ю.В., Насонова А.Е., Козлов В.В. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих // Вестник МГСУ. 2010. №4. С. 123–127.
4. Matyukhin P.V. Theoretical preconditions of new kinds of nuclear protective metal composite materials development based on ferric and bismuth oxides capsulated into metallic aluminum matrix // International Journal of Applied and Fundamental Research. 2011. № 2. P. 42.
5. Matyukhin P.V., Yastrebinskii R.N., Pavlenko V.I., Cherkashina N.I. The high-energy radiation effect on the modified iron-containing composite material // World Applied Sciences Journal. 2013. № 25. P. 1343.
6. Klimenko V. G., Kashin G. A., Prikaznova T. A. Plaster-based magnetite composite materials in construction // IOP Conf. Series Materials Science and 327 (2018) 032029 doi: 10.1088/1757-899X/327/3/032029.
7. Смирнов Б.И., Соколова Е.С., Сегалова Е.Е. Исследование химического взаимодействия окиси магния с растворами хлористого магния различной концентрации // Журнал прикладной химии. Вып. 3. С. 505–515.
8. Третьякова Н.С., Кузнецова Т.В. Влияние концентрации затворителя на свойства композиционных магнезиальных вяжущих // Строительные материалы и изделия: Межвузовский сборник научных трудов. Магнитогорск: МГТУ, 2002. С. 52–54.
9. Махрова У.В., Ещенко Л.С., Крупица Н.В. Получение полигидратов оксида магния как наполнителей для электрореологических суспензий // Труды БГТУ. Минск. 2012. №3 (150). С. 99–103.
10. Зимич В.В., Крамар Л.Я., Черных Т.Н., Пудовников В.Н., Перминов А.В. Особенности влияния добавки золя гидроксида железа на структуру и свойства магнезиального камня // Вестник ЮУрГУ. Серия. Строительство и архитектура. 2011. Вып. 13. №35. С. 25–32.

Информация об авторах

Клименко Василий Григорьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

E-mail: klimenko.vg@bstu.ru, Klimenko3497@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Чернышёв Александр Заавич, студент.

E-mail: rusman1896@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в июне 2018 г.

© Клименко В.Г., Чернышёв А.З., 2018

Klimenko V.G., Chernyshev A.Z.

COMPOSITE MATERIAL BASED ON MAGNESIA BINDER AND IRON ORE CONCENTRATE

The iron ore concentrate in Lebedinsky GOK and the products of its heat treatment were studied as a component that improves the properties of magnesia binder.

It is shown, that the iron ore concentrate, containing significant amounts of magnetite, improves the structure of the magnesium matrix due to the accelerated formation of magnesium oxychloride crystals, which colmate the pores of the material, and thereby increases the physical and mechanical characteristics of the composite material.

The mechanism of modification of magnesia binders with iron ore concentrate is proposed, which consists in the formation of a fine-crystal structure of the material reinforced with elongated crystals of magnesium oxychloride. The components of iron ore concentrate and magnesium binder, having increased sorption properties, significantly accelerate the formation of such a structure.

Keywords: magnesia binders, caustic magnesite, iron ore concentrate, magnetite, hematite, magnesium chloride, water resistance, microstructure, pore colmatation, RFA, DTA, SEM, pH.

REFERENCES

1. Butt U.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Chemical technology of binders. M.: Higher school, 1980, 472 p.
2. Shelygin V.V. Magnesia cement. M.: Goschimizdat, 1993, 140 p.
3. Ustinova U.V., Nasonova A.E., Kozlov V.V. Increasing water resistance of magnesia binders. Vestnik MGSU, 2010, no. 4, pp. 123–127.
4. Matyukhin P.V. Theoretical preconditions of new kinds of nuclear protective metal composite materials development based on ferric and bismuth oxides capsulated into metallic aluminum matrix. International Journal of Applied and Fundamental Research, 2011, no. 2, p. 42.
5. Matyukhin P.V., Yastrebinskii R.N., Pavlenko V.I., Cherkashina N.I. The high-energy radiation effect on the modified iron-containing composite material. World Applied Sciences Journal, 2013, no. 25, p. 1343.
6. Klimenko V. G., Kashin G. A., Prikaznova T. A. Plaster-based magnetite composite materials in construction. IOP Conf. Series Materials Science and 327 (2018) 032029 doi: 10.1088/1757-899X/327/3/032029.
7. Smirnov B.I, Socolova E.S., Senegalova E.E. Study of chemical interaction of magnesium oxide with solutions of magnesium chloride of different concentrations. Journal of applied chemistry, 1967, no. 3, pp. 505–515.
8. Tretiakova N.S., Kuznetsova T.V. The influence of the concentration of the gate on the properties of composite magnesia binders. Building materials and products: interuniversity collection of scientific papers. Magnitogorsk: MGTU, 2002, pp. 52–54.
9. Machrova E.V., Eschenko L.S., Крупица Н.В. Getting poligidrat of magnesium oxide as fillers for electrorheological suspensions. Proceedings of BSTU, Minsk, 2012, no. 3 (150), pp. 99–103.
10. Zimich V.V., Kramar L.Y., Chernykh T.N., Pudovikov V.N., Perminov A.V. Features of the effect of iron hydroxide Sol additive on the structure and properties of magnesia stone. Vestnik UYSU. Series of Construction and architecture, 2011, vol. 13, no. 35, pp. 25–32.

Information about the author

Vasily G. Klimenko, PhD, Assistant professor.
E-mail: klimenko.vg@bstu.ru, Klimenko3497@yandex.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Alexandr Z. Chernyshev, student.
E-mail: rusman1896@mail.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in June 2018

Для цитирования:

Клименко В.Г., Чернышёв А.З. Композиционный материал на основе магниезального вяжущего и железорудного концентрата // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №9. С. 85–92. DOI: 10.12737/article_5bab4a1f2e3bd4.05302545

For citation:

Klimenko V.G., Chernyshev A.Z. Composite material based on magnesia binder and iron ore concentrate. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 9, pp. 85–92. DOI: 10.12737/article_5bab4a1f2e3bd4.05302545