

- **Химия в строительстве**
- **Модуль 2. Неорганические строительные материалы**
- **Тема: Воздушные и гидравлические вяжущие вещества**
- **Лекция: Магнезиальные вяжущие**

Магнезиальные вяжущие



Магнезиальные вяжущие

- Магнезиальными вяжущими называются каустический магнезит и каустический доломит, изготовленные умеренным обжигом природных магнезитов и доломитов. Главная особенность этих вяжущих заключается в том, что они затворяются не водой, а водными растворами некоторых солей.
- **Сырьё**
- Сырьём для магнезиальных вяжущих выступают главным образом карбонаты. В природе встречаются карбонаты магния $MgCO_3$, двойные карбонаты кальция и магния $CaMg(CO_3)_2$.
- **Магнезит** ($MgCO_3$), как и кальцит, кристаллизуется в виде ромбовидных кристаллов. Цвет магнезита – белый с жёлтым или сероватым оттенком. Иногда снежно-белый. Встречается и «аморфный» магнезит с характерным фарфоровидным раковистым изломом, кристаллическое строение которого обнаружили лишь рентгенографически. Твёрдость магнезита 4-4,5, плотность – 2,9-3,1 г/см³.
- Основным отличием магнезита от кальцита является то, что он под действием соляной кислоты не вскипает на холоде, а растворяется лишь при нагревании. Также, в отличие от кальцита, магнезит значительно меньше распространён в природе. Залежи кристаллического магнезита образовались гидротермальным путём и встречаются в тех районах, где есть месторождения доломита или доломитизированных известняков.

Сырье для производства магнезиальных вяжущих

- Предполагают, что магнезит может выщелачиваться из доломитов горячими щелочными растворами: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 2\text{MgCO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
- Скрытокристаллические разновидности магнезита возникли в результате выветривания ультраосновных пород. Магнезиальные силикаты, содержащиеся в этих породах, под влиянием воды и CO_2 полностью разрушаются:
 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 = 3\text{MgCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
- При этом магний выделяется в виде гидрокарбоната, выветривающийся в нижних горизонтах коры и превращающийся в магнезит.
- В кристаллическом магнезите всегда есть примеси доломита. А в скрытокристаллическом – примеси свободного (опал) или связанного (силикаты магния) кремнезёма, что объясняется происхождением этих минералов. Кроме того, в магнезите обычно имеются примеси сидерита FeCO_3 , кальцита Al_2O_3 .
- К месторождениям гидротермального происхождения относится Саткинское. К месторождениям, образованным при выветривании ультраосновных пород, – Халиловское (Южный Урал).
- Мощность пластов магнезита в Саткинском месторождении достигает 40 м.
- Халиловское месторождение находится на западе большого змеевикowego массива и представляет собой жилы различной мощности, длина которых достигает 10 м, а ширина – 0,05-1,0 м. Халиловский магнезит содержит существенное количество примесей кремниевой кислоты, а также CaO .
- Кроме того, небольшие месторождения кристаллического магнезита встречаются и в других районах Урала (Усть-Катав, Белорецкий завод), а также в Сибири.

Сырье для производства магнезиальных вяжущих: доломит

- **Доломит** распространён больше магнезита. Химическая формула доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. В его кристаллической решётке ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} попеременно чередуются вдоль тройной оси. Цвет доломита – серовато-белый, иногда с желтоватым, буроватым или зеленоватым оттенком. Твёрдость 3,5-4,0, плотность 2,8-2,9 г/см³. По растворимости в HCl он занимает промежуточное положение между кальцитом и магнезитом.
- Мнения о происхождении доломитов довольно противоречивы. Часть доломитовых месторождений, очевидно, представляет собой химические осадки. Очень часто доломит встречается в древних отложениях докембрийского и палеозойского периодов.
- Доломит мог образоваться в результате химического взаимодействия CaCO_3 и MgSO_4 в морской воде по реакции:
- $2\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В пользу этой гипотезы говорит то обстоятельство, что доломитовые породы зачастую сопровождаются залежами гипса и ангидрита.
- Также доломит образовывался и при доломитизации известняков.
- Месторождения доломита широко распространены вдоль западного и восточного склонов Уральского хребта, на Волге, в Донбассе и других районах СНГ.

Сырье для производства магнезиальных вяжущих: брусит

- **Брусит** $Mg(OH)_2$ имеет слоистую структуру. Цвет белый, твёрдость 2,5, плотность 2,3-2,4 г/см³. Встречается в массивах Урала, Кавказа, Сибири; а его волокнистая разновидность обнаружена в Баженовском месторождении асбеста.
- Магнезиальное сырье служит для получения металлического магния, а также для нужд химической и нефтехимической промышленности и производства высококачественных огнеупоров. В связи с этим выпуск магнезиальных вяжущих материалов, несмотря на то, что они обладают набором ценных свойств, ограничен.
- Сегодня проводится серьёзная научная работа по получению оксида магния из морской воды. А, в частности, из рапы озёр Присивашья, где уже действует экспериментальная установка по получению ценных веществ (бромидов, гидроксида магния и др.) из рапы. $Mg(OH)_2$ получают из рапы осаждением известковым молоком: $MgCl_2 + Ca(OH)_2 - Mg(OH)_2 + CaCl_2$.

Магнезиальный цемент

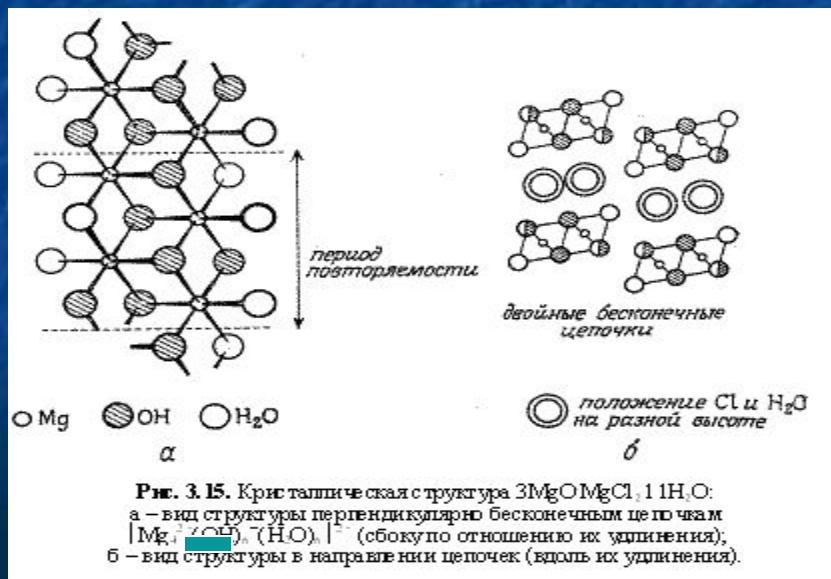
- Магнезиальный цемент, или цемент Сореля, названный так в честь его изобретателя, является, так же как воздушная известь и строительный гипс, мономинеральным вяжущим веществом, состоящим в основном из одного химического соединения. В данном случае таким соединением является оксид магния, получаемый путем термической декарбонизации минерала магнезита:
- $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2\uparrow$
- Карбонат магния значительно менее термостоек, чем карбонат кальция, и данная реакция идет с заметной скоростью уже выше 300 °С, а давление диоксида углерода 0,1 МПа достигается при 650 °С. В зависимости от температуры обжига магнезита оксид магния получается в различных технологических формах, различающихся по химическим свойствам: легкая магнезия (500–700 °С), энергично реагирующая с водой и разбавленными кислотами, каустический магнезит (700–900 °С) со средней реакционной способностью и тяжелая магнезия (1200–1600 °С), отличающаяся химической инертностью. Последняя форма представляет собой кристаллический MgO с кубическим типом элементарной ячейки (минерал периклаз), а первые две формы – его скрытокристаллические разновидности.

Каустический магнезит

- В качестве вяжущего вещества применяют в основном **каустический магнезит**, который из-за наличия в магнезите примеси доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ содержит некоторое количество CaCO_3 . Вследствие сильной экзотермичности его взаимодействия с водой, а также из-за недостаточной прочности образующегося при этом $\text{Mg}(\text{OH})_2$ для затворения магнезиального цемента применяют не воду, а концентрированные водные растворы солей магния – хлорида или сульфата. В этом случае процесс гидратации MgO замедляется, температура твердеющей системы снижается и образующаяся структура обеспечивает необходимую прочность камня.
- При этом состав новообразований, возникающих на стадии коллоидации, соответствует не гидроксиду магния, а его основным солям. Так, при использовании в качестве затворяющей жидкости раствора MgCl_2 в качестве продукта коллоидации образуется гель, состоящий из различных гидрохлоридов магния, например по реакции:
 - $$5\text{MgO} + \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}_6(\text{OH})_{10}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$
 - Из этого геля впоследствии, на стадии кристаллизации, образуются гидроксохлориды с меньшей основностью и гидроксид магния, например:
 - $$[\text{Mg}_6(\text{OH})_{10}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}_4(\text{OH})_6]\text{Cl}_2 + 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 7\text{H}_2\text{O}.$$

Магнезиальный цемент

- Продукт твердения магнезиального цемента обладает значительной механической прочностью и твердостью, главным образом вследствие наличия в нем более или менее длинных полимерных цепочек, образованных ковалентными и координационными связями магний–кислород с кислотными остатками на концах. Например, основная соль – продукт данной реакции – соответствует следующей структурной формуле, в которой стрелками изображены координационные химические связи между атомами магния и кислорода. Кроме того, затвердевший цемент характеризуется хорошей полируемостью и высокой адгезией к различным наполнителям, например, древесине. Этим объясняется его использование в качестве связующего в композиционных материалах ксилолит и фибролит, где в качестве наполнителя, используются соответственно древесные опилки и стружка.



Производство

- Производство магнезиальных вяжущих заключается в предварительном измельчении сырья, обжиге и помоле.
- Дробление производится до кусков различных размеров, что зависит от конструкции печей: для шахтных печей средний размер кусков обычно составляет 50-60 мм, а при обжиге во вращающихся – 10-15 мм.
- Диссоциация магнезита и доломита является процессом эндотермическим. На разложение 1 кг магнезита расходуется 1440 кДж теплоты, а для полной диссоциации доломита немного больше.
- Для обжига магнезита применяют либо шахтные печи с выносными топками, либо вращающиеся печи. В шахтных печах поддерживается температура 700-800, а во вращающихся – 900-1000°C. Более высокая температура обжига во вращающихся печах объясняется тем, что длительность пребывания материала в них значительно меньше. Производительность шахтных печей обычно составляет 20-30 т/сут. при расходе топлива – 10-15% от массы готового продукта. Производительность вращающихся печей – 50-120 т/сут. при расходе топлива в 20-30%.
- Если обжиг осуществлялся в шахтной печи, то перед помолом производится дробление в шаровых мельницах. Тонкость помола каустического магнезита должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 не превышал 5%, а на сите № 008 – 25%. Для предотвращения гидратации магнезит упаковывается в металлические барабаны.

Каустический магнезит

- Каустический магнезит делится на 4 марки (по ГОСТу): ПМК-88, ПМК-87, ПМК-83, ПМК-75. Содержанием MgO у каждой из них соответственно не менее 88, 87, 83 и 75%. ПМК-88 применяется для специальных целей. ПМК-87 и ПМК-83 предназначается для химической, энергетической и стекольной промышленности. ПМК-75 можно использовать в качестве вяжущего.
- Производства каустического доломита практически не отличается от производства каустического магнезита. Из доломита можно получить материалы различного состава и назначения в зависимости от температуры обжига: при температуре $\sim 750^{\circ}\text{C}$ – каустический доломит (состоит из MgO и CaCO_3), при $800-850^{\circ}\text{C}$ – доломитовый цемент (MgO, CaO, и CaCO_3), при $900-1000^{\circ}\text{C}$ – доломитовую известь (MgO и CaO), а при $1400-1500^{\circ}\text{C}$ – металлургический доломит, который обжигается до спекания.
- Для получения каустического доломита обжиг производится таким образом, чтобы продукт содержал возможно больше MgO и минимальное количество CaO. Плотность каустического доломита должна находиться в пределах $2,78-2,85$ г/см³. Более высокая плотность свидетельствует о высоком содержании свободной извести.
- В качестве магнезиального вяжущего можно также применять и кальцинированный магнезит, который является отходом производства металлургического магнезита и представляет собой пыль, осаждающуюся в пылеосадительных устройствах вращающихся печей.

■ Затворители

- Особенность магниальных вяжущих заключается в том, что для затворения используется не вода, а растворы солей.
- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ выпускается в виде технического плавленого продукта. Сырьём для производства хлорида магния служит карналлит или рапа. Хлорид магния высоко гигроскопичен, почему изделия из каустического магнезита, затворенные хлоридом натрия, довольно гигроскопичны.
- Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (горькая соль) входит в состав рапы всех самосадочных озёр. Хотя прочность вяжущих, затворённых сульфатом магния, ниже прочности вяжущих, затворенных $MgCl_2$, гигроскопичность их гораздо меньше. Иногда применяют в смеси с $MgCl_2$ и железный купорос $FeSO_4$, что увеличивает водостойкость изделий и снижает их гигроскопичность.
- Повышение концентрации затворителей замедляет схватывание и твердение. Что в итоге повышает конечную прочность. Однако применение растворов плотностью более 1,30 г/см³ приводит к появлению трещин и образованию высолов.
- Б.Г. Скрамтаев предложил затворить магниальные вяжущие 5-15%-ми растворами соляной или серной кислоты. При этом могут быть использованы кислотосодержащие отходы химической промышленности. А если учесть, что при производстве $MgCl_2$ и $MgSO_4$ расходуются кислоты, получается значительная экономия. Однако у этого способа есть и недостаток – необходимость принятия специальных мер по технике безопасности.
- В процессе производства магнезита из рапы озёр вяжущие можно затворять самой рапой.

Гидратация и твердение

- MgO по сравнению с CaO характеризуется большей инертностью при взаимодействии с водой. Это происходит потому, что плёнка образовавшегося $Mg(OH)_2$ препятствует проникновению воды вглубь зёрен. Теплота гидратации MgO зависит от условий гидратации и составляет от 38 до 42 кДж/кг. Установлено, что $Mg(OH)_2$ может иметь две формы: стабильную и метастабильную. Метастабильная форма представляет собой гель, который с течением времени кристаллизуется.
- При затворении MgO водой реакция начинается не мгновенно, а только спустя некоторое время. Через 3-4 ч., когда температура достигает максимума, вода, ещё не успевшая вступить в реакцию, закипает и гидратация прекращается, а само тесто растрескивается. Прочность получаемых изделий невелика. Именно поэтому магнезиальные вяжущие, затворенные водой, не получили распространения. Если же MgO затворить не водой, а растворами солей, то прочность на растяжение затвердевшего камня достигает 10 МПа и более. Наиболее распространены магнезиальные цементы, затворенные хлоридом магния.

Твердение каустического магнезита

- Твердение каустического магнезита в присутствии солей происходит следующим образом.
- При гидратации в присутствии $MgCl_2$ на первом этапе образуется гидроксид хлорида магния состава $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$, который с течением времени распадается на $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ и $Mg(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$. В затвердевшем каустическом магнезите рентгенофазовым анализом установлено присутствие $MgCl_2 \cdot n3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ и $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ кристаллизуется в виде волокон и придает материалу повышенную прочность на изгиб. При гидратации в присутствии $MgSO_4$ образуется $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, который при температуре выше $50^\circ C$ переходит в $MgSO_4 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$. $Mg(OH)_2$, как и $Ca(OH)_2$, может карбонизоваться с образованием тригидрата карбоната магния, улучшающего цементирующие свойства.



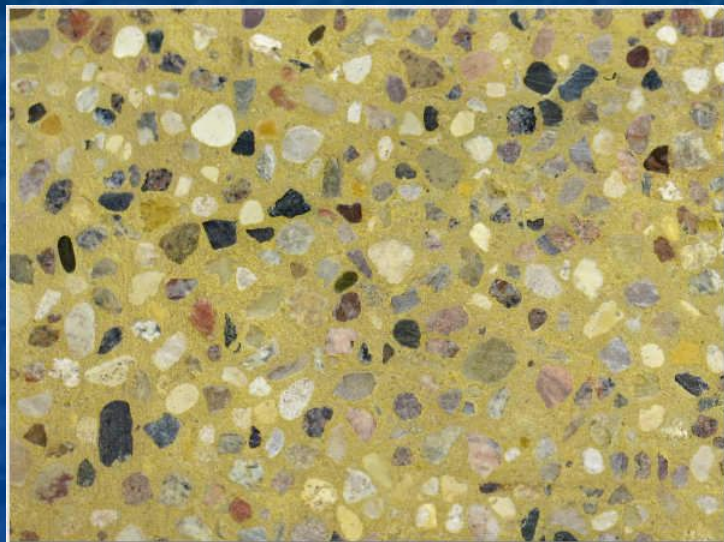
Твердение каустического доломита

- При твердении каустического доломита также возникает оксихлорид магния. CaCO_3 создаёт центры кристаллизации, повышая плотность изделий. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ может вступать во взаимодействие с высокодисперсным SiO_2 уже при нормальной температуре. Наиболее быстро такая реакция осуществляется в автоклаве при 174°C и в зависимости от соотношения $\text{MgO} : \text{SiO}_2$ и температуры образуются керолит, сепиолит или серпентин в виде гелей, а затем превращаются в волокнистые кристаллы, которые не только повышают прочность, но и действуют как армирующий материал.
- На основе каустического магнезита можно также получить так называемый гелевый цемент. Твердение его основано на том, что адсорбированная вода, содержащаяся в геле $\text{Mg}(\text{OH})_2$, удаляется введением MgO . При этом гель уплотняется и кристаллизуется. Вместо MgO для химического связывания адсорбированной воды можно вводить обожжённый доломит, прокалённые Al_2O_3 , BaO , CaO . Затвердевшие гелевые цементы состоят либо из гидроксида магния, либо из смеси гидроксида магния и гидроксидов алюминия, бария или кальция. Они обладают значительной прочностью.

Схема получения магнезиального вяжущего



- **Каустический магнезит и каустический доломит: свойства и применение**



■ **Каустический магнезит и каустический доломит: свойства и применение**

- Каустический магнезит – быстро твердеющее вяжущее. Начало схватывания не ранее, чем через 20 минут, а конец – не позднее, чем через 6 ч. от начала затворения. Объемная масса каустического магнезита в рыхло насыпном состоянии составляет 700-850 кг/м³.
- Сроки схватывания каустического доломита растянуты. Начало схватывания наступает через 3-10 часов. Конец – через 8-20 часов. При испытании в тесте пластичной консистенции каустический магнезит, затворенный раствором MgCl₂ плотностью 1,2 г/см³, в возрасте 1 суток воздушного твердения имеет прочность на растяжение не менее 1,5 МПа, а через 28 суток – 3,5-4,5 МПа. Прочность на сжатие трамбованных образцов из раствора с песком (1:3) через 28 суток воздушного твердения составляет 40-60 МПа. При высоком качестве магнезита прочность может достигать 80-100 МПа.
- В первые сроки твердения темп нарастания прочности высокий. Обычно в возрасте 1 суток прочность бетонов и растворов достигает 30-50, а в возрасте 7 суток – 60-90% максимально возможной. После 28 суток прирост прочности весьма незначителен либо вовсе отсутствует.
- Магнезиальные вяжущие образуют высококачественные растворы со стружками, опилками и другими отходами деревообрабатывающей промышленности. При этом органические заполнители не гниют, что связано с относительно низким рН твердеющего магнезиального цемента и его высокой плотностью.
- Образцы из смеси магнезита и древесных опилок (3:1) имеют прочность на сжатие 40-50 МПа, а на растяжение – 3,0-3,5 МПа. Твердение таких смесей сопровождается объемными деформациями, причём в первый период (до 5 суток) они набухают (до 0,5-1 мм/м), а затем дают усадку. Набухание изделий резко возрастает при увеличении относительной влажности воздуха до 85-90%, что отрицательно сказывается на качестве изделий. Прочность каустического доломита значительно ниже. Образцы из трамбованного раствора состава 1:3 на этом вяжущем имеют предел прочности на сжатие 10-30 МПа.
- И каустический магнезит, и каустический доломит являются воздушными вяжущими. В воде и во влажной атмосфере их прочность резко снижается.

- Магнезиальный цемент применяют чаще всего с органическими заполнителями. Такие изделия отличаются повышенной ударной вязкостью, хорошо обрабатываются, жаропрочны, обладают звукоизоляционными свойствами.
- Изделия из магнезиальных вяжущих, заполнителем в которых являются древесные опилки, получили название ксилолитовых (ксилолит (греч.) – дерево-камень). Из ксилолита делают плитки, ступени, плиты для подоконников и т.п. Устраивают из него тёплые бесшовные полы, долго не истирающиеся и весьма гигиеничные.
- В состав массы для ксилолитовых полов наряду с MgO , $MgCl_2$ и опилками иногда вводят мелкий асбест, тальк, повышающие плотность. и мраморную крошку, увеличивающую стойкость к истиранию.
- Применяется каустический магнезит также для изготовления фибролита, т.е. материала, в котором в качестве заполнителя используется длиноволокнистая древесная масса. Фибролит выпускается в виде плит или пластин. Объемная масса фибролитовых плит, имеющих прочность на изгиб 0,5-3 МПа, равна 400-600 кг/м³.
- На основе магнезиальных вяжущих производят также теплоизоляционные пено- и газоматериалы.
- Магнезиальные вяжущие можно применять для штукатурных работ, используя в качестве заполнителя песок.



Применение магнезиального цемента

- Магнезиальный цемент используется в основном с органическими заполнителями. Подобная продукция отличается высшим уровнем ударной вязкости, прекрасно обрабатывается, жаропрочна, имеет звукоизоляционные свойства.
- Продукция из магнезиальных вяжущих, где в качестве заполнителя используются древесные опилки, называется ксилолитовой (что с греческого переводится как дерево-камень). Ксилолит применяется для производства плиток, ступеней, плит для подоконников и др. Из него устраивают теплые бесшовные полы, которые довольно гигиеничны и долгое время не истираются.
- Для ксилолитовых полов в состав массы вместе с $MgCl_2$, MgO и опилками иногда добавляется тальк, мелкий асбест, которые увеличивают плотность. Может добавляться мраморная крошка, повышающая устойчивость к истиранию.
- Также каустический магнезит используется для приготовления фибролита. Это материал, где в роли заполнителя применяется длиноволокнистая древесная масса. Выпуск фибролита осуществляется в форме пластин или плит. Объемная масса плит из фибролита, которые обладают прочностью на изгиб 0,5-3 МПа, составляет 400-600 кг/м³.
- Также на основании магнезиальных вяжущих изготавливаются газо- и пенотеплоизоляционные стройматериалы.
- Магнезиальные вяжущие могут применяться для оштукатуривания, с применением песка как заполнителя.



Рис. 3.5. Микрофотография шифра готового изделия (плитки): темная основная вяжущая масса – магнетитовый цемент, крупнозернистый облицовочный материал (белые зерна) представлены кварцем с примесью полевых шпатов, слюды и других минералов песка-наполнителя.
Проходящий свет, кингми параллельны, увеличение 25^x

- Спасибо за внимание!