

МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РЕМОНТНО-РЕСТАВРАЦИОННОГО СОСТАВА

© Батаева Петимат Денаевна

Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И.Ибрагимова Российской академии наук, г. Грозный; отдел материаловедения, аспирант,
bataeva_ggntu@mail.ru

Аннотация. Исследованы свойства магнезиального вяжущего-каустического магнезита, как одного из компонентов для приготовления ремонтно-реставрационного состава, используемого при ремонте, восстановлении и реставрации памятников истории и культуры.

Результаты исследования каустического магнезита позволили сделать вывод о том, что на нем можно получать растворы не только с минеральными, но и с органическими добавками, наполнителями и заполнителями, что важно для проектирования ремонтных, восстановительных и реставрационных работ на объектах культурного наследия.

Ключевые слова: каустический магнезит, аморфный магнезит, периклаз, гигроскопичность, гидратация, гидросиликат, гелевое вяжущее, глинозем, цемянка, декарбонизация.

MAGNESIA BINDER FOR THE PREPARATION OF REPAIR AND RESTORATION COMPOSITION

© Bataeva Petimat Denaevna

Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation,
Grozny; department of materials science, student,
bataeva_ggntu@mail.ru

Abstract. The properties of magnesia binder-caustic magnesite, as one of the components for the preparation of a repair and restoration composition used in the repair, restoration and restoration of historical and cultural monuments, have been investigated.

The results of the study of caustic magnesite made it possible to conclude that it is possible to obtain solutions with it not only with mineral, but also with organic additives, fillers and aggregates, which is important for the design of repair, restoration and restoration work at cultural heritage sites.

Key words: caustic magnesite, amorphous magnesite, periclase, hygroscopicity, hydration, hydrosilicate, gel binder, alumina, cementum, decarbonization.

Выполненные поисковые исследования ремонтно-реставрационных составов для кладки стен и штукатурных работ при восстановлении и реставрации памятников археологии, истории и культуры показали, что в качестве одного из вяжущего аналога может служить магнезиальное вяжущее - каустический магнезит.

Каустический магнезит – это порошок, состоящий из окиси магнезия и примесей, получаемый помолом магнезита, обожжённого при температуре 600-800°С.

Каустический магнезит получают из горной породы, составляющей из углекислой соли магнезия $MgCO_3$ которая встречается в природе в двух видах и модификациях: кристаллический и аморфный. В зависимости от содержания, оксида MgO и примесей каустический магнезит делится на три класса: первый класс предназначен для нужд промышленности - химической и магнезиевой; второй и третий классы используются как вяжущие. Каустический магнезит является воздушным вяжущим, которое, в отличие от других вяжущих, слабо затворяется водой, но хорошо затворяется растворами хлористого или сернокислого магнезия [2]. Для затворения каустического магнезита могут быть применены и другие соли как $ZnCl_2$, $FeSO_4$ и др.

Кристаллический магнезит встречается в виде минералов белого, желтого и редко желтого цветов. Цвет кристаллического магнезита меняется в зависимости от содержания примесей $CaCO_3$, $FeCO_3$ и др.

Аморфный магнезит - это фарфоровидная масса, в большинстве случаев, белого цвета. Цвет аморфного магнезита меняется также в зависимости от примесей $CaCO_3$, SiO_2 и др. от желтоватого, бурого к серому.

Магнезит - кристаллический и аморфный, обладает сравнительно большим объемным весом $3,1 \div 3,3$ гр/см³ и $2,9 \div 3,0$ гр/см³, соответственно.

Российская Федерация богата месторождениями магнезита, который нашел широкое применение в строительстве и промышленности строительных материалов. Химический состав каустического магнезита по ГОСТ 1216 приведен в таблице 1, химический состав магнезита природных месторождений приведен в таблице 2.

Технологическая цепочка производства каустического магнезита включает добычу сырья, дробление, обжиг и помол [2]. Добытый в открытых карьерах природный магнезит дробят в щековых и других дробилках, доводя до фракции 25 - 65 мм, затем производят его обжиг в обжиговых печах.

При обжиге магнезит разлагается на MgO и CO_2 в соответствии с химической реакцией:

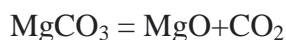


Таблица 1

Химический состав каустического магнезита в % по ГОСТ 1216

Показатели	Класс		
	I	II	III
Содержание:			
-окиси магнезия, не менее.....	87	83	75
-кальция, не более.....	1,8	2,5	4,5
-кремнезема, не более.....	1,8	2,5	4

-полуторных окислов, не более.....	2	Не нормируется	
Потери при прокальвании, не более.....	6	8	18
Содержание влаги, не более.....	1,5	1,5	1,5

Таблица 2

Химический состав магнезита природных месторождений

MgO	CaO	R ₂ O ₃	SiO ₂	Прочие примеси
40,0-47,0	0,2-4,5	0,1-4,2	0-4,7	49,0-52,0

Реакция разложения MgCO₃ (карбонат магния) эндотермическая. В зависимости от химического состава магнезита и от физического состояния температуры начала декарбонизации колеблются от 800°С до 700°С. При обжиге магнезита в условиях термического воздействия 800°С и более окись магния (MgO) переходит в плотное состояние и приобретает крупнокристаллическое строение. Таким образом получается новое строение материала, которое называется периклазом. Периклаз не вступает в реакцию с водой и не взаимодействует с ней.

Оксид магния (MgO), полученный при температуре 400-700°С и измельченный в шаровой мельнице до 300 см²/гр. гидратируется при температуре 18-25°С полностью в течение 20-30 минут.

Периклаз, как уже было отмечено, почти не реагирует с водой. Незначительно реагирует с водой периклаз измельченный до 4000-4500 см²/гр. При температуре 800-900°С происходит разложение углекислого кальция (CaCO₃) с образованием примеси окиси кальция (CaO), относящийся к вредной, так как при затворении магнезита хлористым магнием окись кальция вступает в реакцию с ним, образуя хлористый кальций (CaCl₂). Хлористый кальций повышает гигроскопичность материала и ухудшает его долговечность.

Воздействие высокой температуры (1450°С и выше) на магнезит переводит его в обожженное состояние. Измельченный обожженный магнезит не обладает вяжущими свойствами и является хорошим огнеупором.

Повышение температуры обжига приводит к увеличению плотности каустического магнезита, а по плотности можно судить о качестве самого магнезита и вяжущем из него. Плотность каустического магнезита 3,1 ÷ 3,3 гр/см³, при пережоге – более 3,4 гр/см³, а при недожоге – менее 3,1 гр/см³. Плотность периклаза составляет 3,6 ÷ 3,8 гр/см³.

Известно, что реакция разложения углекислого магния (MgCO₃) обратимая, поэтому углекислый газ (CO₂) из печи нужно интенсивно удалять. Рекомендуется также вести обжиг магнезита при более высокой от теоретической температуры с учетом образования периклаза при температуре выше 900°С.

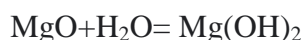
В нашем случае предполагается обжиг магнезита кустарным способом, как это делали наши предки в далеком прошлом при получении компонента вяжущей композиции для растворов кладки стен и штукатурных растворов.

Сначала размалываем магнезит в куски размером 25 ÷ 65 мм с использованием каменной молотилки. В кустарной печи магнезитовой гравий фракции 25 ÷ 65 мм

обжигаем при температуре 700-800°C. Расход условного топлива составляет $10 \div 20\%$ веса обожжённого магнезита. Затем обожженный магнезит размалываем двумя способами: ручным способом и в лабораторной шаровой мельнице.

При затворении водой каустический магнезит твердеет медленно и набирает незначительную прочность. Скорость резко возрастает при затворении каустического магнезита растворами хлористого магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) или сернокислого магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Для ускорения твердения применяется железный купорос, который одновременно уменьшает выцветание.

Схватывание и твердение каустического магнезита происходит за счет гидратации окиси магния. Химическая реакция гидратации окиси магния выглядит следующим образом:



Однако, эта реакция протекает медленно ввиду слабой растворимости оксида магния в воде и образования на ее частицах плотных, по своей природе, пленок гидрата окиси магния, которые тормозят проникновение воды к активному компоненту, что в свою очередь приводит к замедлению процесса твердения и существенному падению прочности материала. Этот способ гидратации водой наиболее приемлем для приготовления ремонтно-реставрационного состава.

Ремонтный состав на основе каустического магнезита является одним из предпочтительных, так как по своему химическому составу подобен аналогу, то есть пробе, взятой из швов кладки стен некропольных и акропольных строений Юга России.

Исследования показывают на применимость теории А.А. Байкова в нашем случае, когда первоначально растворяется окись магния (MgO). При насыщении раствора по отношению к MgO , вода начинает потихоньку реагировать, присоединяясь к твердофазным частичкам окиси магния. В данном случае не происходит переход смеси в раствор, при этом, образующейся гидрат окиси магния, выделяется в виде гелевидных масс на поверхности частичек каустического магнезита. Коагуляция гелевидных масс приводит к перекристаллизации системы и ее затвердеванию.

Твердение каустического магнезита как в воде, так и в водных растворах солей $MgSO_4$, $FeSO_4$, $ZnCl_2$ и ряда других солей изучено недостаточно. Возможно, что процесс твердения каустического магнезита обусловлен образованием гидрата окиси магния. Это обстоятельство подлежит детальному исследованию, так как каустический магнезит представляет собой воздушное вяжущее, сохраняющее свою структуру в воздухе, но легко разрушающееся в воде.

Для придания каустическому магнезиту гидравлических свойств и повышения водостойкости нужно вводить в его состав активные минеральные добавки из горных и других пород, предполагая, что гидрат окиси магния и активные добавки, как трепел, пемза, туф и другие, с течением времени образуют водостойкий гидросиликат магния. Соотношение каустического магнезита и активной добавки следует рассчитать и экспериментально откорректировать.

На основе MgO можно получить гелевое вяжущее или гелевый цемент. Гелевое вяжущее представляет собой смесь порошка гидрата окиси магния способная к химической реакции с водой.

Механизм твердения гелевого вяжущего представляет собой следующее. При гидратации водой гидрат окиси магнезия образует коллоидную смесь, которая удерживает некоторое количество воды.

При удалении физически связанной воды гель кристаллизуется и переходит в плотное состояние. Воду желательно удалять не физическим путем, что может отрицательно повлиять на набор прочности, а химическим: связыванием ее порошкообразной окисью магнезия при температуре $15\div 25^{\circ}\text{C}$.

В качестве добавок, кроме окиси магнезия, для достижения той же цели можно использовать доломит, обожженный при температуре $1000\div 1100^{\circ}\text{C}$, а также обожжённой при той же температуре глинозем Al_2O_3 . Это обстоятельство важно с точки зрения местной ресурсообеспеченности исследуемого ремонтно-реставрационного состава.

Предварительные поисковые исследования, выполненные в КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН, показали, что плотность разрабатываемого ремонтно-реставрационного вяжущего - каустического магнезита возрастает с увеличением температуры обжига. Каустический магнезит обожженный при температуре $600\div 650^{\circ}\text{C}$ имеет среднюю плотность $3,2 \text{ г/см}^3$ и объемную массу 750 кг/м^3 . Плотность при повышении температуры свыше 650°C растет. Объемная масса при увеличении тонкости помола вяжущего уменьшается. От тонкости помола и температуры обжига зависят сроки схватывания каустического магнезита: грубый помол и пережог замедляют сроки схватывания, а тонкий помол и недожог ускоряют процесс схватывания вяжущего. Согласно ГОСТ 1216 начало схватывания каустического магнезита $20\div 25$ мин, а конец схватывания – до 6 часов от начала затворения. Таким образом, каустический магнезит является быстротвердеющим вяжущим, что необходимо учитывать при подборе ремонтно-реставрационного состава.

Каустический магнезит обладает высокой прочностью при растяжении и сжатии: прочность при растяжении в возрасте 1 сут. составляет не менее 15 кг/см^2 , в возрасте 28 сут. составляет $40\div 45 \text{ кг/см}^2$, а при сжатии - $300\div 500 \text{ кг/см}^2$ и более. Прочность на растяжение при изгибе является одним из важных свойств ремонтного состава, которая обеспечивает сцепление двух слоев: материнского и ремонтного.

Образцы раствора из каустического магнезита состава 1:3 при жестком трамбовании после 28 суток воздушного твердения достигают марок 400, 500 и 600, а при хорошем качестве сырьевых компонентов прочность достигает $800\div 1000 \text{ кг/см}^2$.

Установлено, что интенсивности нарастания прочности на сжатие и прочности на изгиб зависят от температуры обжига: каустический магнезит, обожженный при температуре 700°C в начальные сроки твердеет быстро, а обожженный при температуре 800°C и более с небольшим пережогом твердеет медленно.

Через 1 сутку твердения прочность бетона и раствора достигает $30\div 40\%$ марочной прочности, а через 7 суток $70\div 80\%$ марочной прочности.

На каустическом магнезите можно получить высококачественные бетоны и растворы не только с минеральными, но и с органическими добавками, наполнителями и заполнителями (творог, молоко, простокваша, яйцо, опилки, стружки, цемьянка, зола и др.) [1, 3-5], что важно для получения составов с ремонтными и реставрационными свойствами.

При испытании утрамбованных образцов бетона, состоящих из каустического магнезита и опилок в соотношении 3:1 прочность при растяжении достигает $35 \div 40$ кг/см², а при сжатии $450 \div 550$ кг/см².

Вяжущее из каустического магнезита, затворенное солями, являются гидратным вяжущим, т.е. воздушным. В воде или во влажных условиях прочности бетона и раствора падают резко, что ограничивает области применения магнезиального вяжущего как ремонтно-реставрационного состава.

Бетон и раствор на магнезиальном вяжущем подвержен деформациям при твердении: образцы из полупластичной смеси каустического магнезита в соотношении магнезита и заполнителя 3:1 в течение 3 суток при твердении в воздушной среде набухают на $0,6 \div 0,8$ мм/м, затем на 28 сутки дают усадку $0,8 \div 1,6$ мм/м и более.

При росте относительной влажности воздуха до $70 \div 80\%$ набухание бетона усиливается, а при выдерживании во влажности $90 \div 95\%$ набухание резко возрастает.

Старение каустического магнезита происходит вследствие поглощения влаги и углекислоты из воздуха вследствие длительного (2-4 месяца) хранения.

Магнезиальный цемент помимо ремонтно-реставрационных нужд может применяться для изготовления целого ряда строительных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баженов Ю.М., Муртазаев С.-А.Ю., Батаев Д.К.-С., Аларханова З.З., Гойтемиров Р.У., Мажиев Х.Н., Хасбулатова З.С., Батаева П.Д. Ways to improve properties of high-strength building polymer composites (Пути улучшения свойств высокопрочных строительных полимеркомпозитов) // 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 905 (2020) 012006. – 7 p. Doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/905/1/012006>. III Международный симпозиум «Инженерные науки и науки о Земле: прикладные и фундаментальные исследования», посвященный 75-летию профессора Абдул-Хамида Махмудовича Бислиева. КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН 28-29 февраля 2020 года.
2. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. - 3-е изд. перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
3. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш., Батаев Д.К.-С., Аласханов А.Х. Теоретические основы совместимости многокомпонентных наполненных вяжущих систем / Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2020. № 1(Т.47). С. 165-174.
4. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р. Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии // Строительные материалы. 2020. № 1-2. С. 73-77.
5. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш., Сайдумов М.С., Хубаев М.С.-М. Роль тонкомолотого наполнителя техногенной природы в рецептуре наполненных вяжущих для высококачественных бетонов // III Международная научно-

практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «МИЛЛИОНЩИКОВ-2020», Грозный, 21 сентября 2020. С. 226-234.

REFERENCES

1. Bazhenov Yu. M., Murtazaev S.-A. Yu., Bataev D. K-S., Alarkhanova Z. Z., Goytemirov R. U., Mazhiev H. N., Khasbulatova Z. S., Bataeva P. D. Ways to improve properties of high-strength building polymer composites // 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 905 (2020) 012006 – - 7 p. Doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/905/1/012006>. III International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research", dedicated to the 75th anniversary of Professor Abdul-Hamid Makhmudovich Bisliev. Kh. I. Ibragimov Research Institute of the Russian Academy of Sciences February 28-29, 2020.
2. Volzhensky A.V. et al. Mineral binders: (technology and properties). Textbook for universities / A.V. Volzhensky, Yu. S. Burov, V. S. Kolokolnikov. - 3rd ed. Rev. Moscow: Stroyizdat, 1979. 476 p.
3. Murtazaev S.-A. Yu., Salamanova M. Sh., Bataev D. K-S., Alaskhanov A. Kh. Theoretical bases of compatibility of multicomponent filled binding systems / Bulletin of Dagestan State Technical University. Technical sciences. 2020. No. 1 (vol. 47). Pp. 165-174.
4. Murtazaev S.-A. Yu., Salamanova M. Sh., Nakhaev M. R. Possible ways of alternative solutions to problems in the cement industry // Building materials. 2020. No. 1-2. Pp. 73-77.
5. Murtazaev S.-A. Yu., Salamanova M. Sh., Saidumov M. S., Khubaev M. S.-M. The role of fine-ground filler of technogenic nature in the formulation of filled binders for high-quality concrete // III International Scientific and Practical conference of students, postgraduates and young scientists "MILLIONAIRES-2020", Grozny, September 21, 2020. Pp. 226-234.