

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ СУЛЬФОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Т.Ф. Свит

Методом термогравиметрии изучен механизм процессов образования, состав и характер продуктов взаимодействия компонентов системы $\text{MgSO}_4 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ в условиях, близких к промышленному производству магнезиальных вяжущих веществ. Результаты работы представляя практический интерес в связи с недостаточной изученностью механизма твердения магнезиальных вяжущих на основе каустического магнезита и сульфата магния и могут быть использованы при разработке методов получения магнезиальных цементов из природного минерального сырья Алтайского края.

Ключевые слова: термогравиметрия, магнезиальные вяжущие, каустический магнезит

ВВЕДЕНИЕ

В процессе комплексной переработки природного минерального сырья Алтайского края могут быть получены сгущенные магниихлоридные рассолы, содержащие до 20-25 % MgCl_2 [1] с примесями хлорида натрия и сульфата магния, служащие сырьём для производства различных соединений магния, в том числе, оксида магния (каустического магнезита) или получаемых на его основе магнезиальных вяжущих веществ, используемых в производстве строительных изделий [2,3].

В основе промышленного способа производства магнезиальных вяжущих лежит процесс взаимодействия каустического магнезита (MgO) или доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) с водными растворами солей, преимущественно, хлорида магния, с последующим твердением образовавшегося продукта на воздухе [3]. В качестве затворяющей жидкости в производстве магнезиальных вяжущих можно использовать и растворы сульфата магния, вместо или в смеси с растворами хлорида магния.

Большинство исследователей магнезиальных цементов считает, что твердение магнезиальных вяжущих обусловлено кристаллизацией соединений, описываемых общей формулой $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{MgO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (оксихлоридный цемент) или $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{MgO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (окисульфатный цемент). По данным различных авторов, x может меняться в пределах от 1 до 9, а y – от 5 до 21 моля [4-7]. Состав образующихся соединений зависит, прежде всего, от соотношения между компонентами системы в исходной смеси веществ и её температуры [8,9].

Исследованиями установлено, что часть воды в составе магнезиальных вяжущих веществ содержится в виде основной соли

$\text{MgCl}_2 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2$ (т.н. конституционная вода), другая её часть (кристаллизационная вода) – находится во внешней сфере соединения и связана менее прочно, чем конституционная. Поэтому продукты взаимодействия в исследуемых магнезиальных системах правильнее называть гидроксохлоридами и гидроксосульфатами магния, которые при относительно низких температурах образуются в виде кристаллогидратов различного состава, и описывать их общей формулой $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (y-x)\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (y-x)\text{H}_2\text{O}$.

Некоторые исследователи придерживаются гидратационной теории твердения А.А. Байкова, согласно которой при затворении каустического магнезита растворами солей MgO растворяется, а когда раствор становится насыщенным им, вода присоединяется к частичкам MgO , находящимся в твердой фазе. Образующийся при этом на поверхности каустического магнезита гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в виде гелевидной массы связывает частички MgO . Вследствие испарения воды и гидратации внутренних слоёв каустического магнезита происходит перекристаллизация и затвердение всей системы.

Существует также мнение об образовании в магнезиальных системах твердых растворов гидроксида магния в хлориде или сульфате магния [2].

В связи с тем, что единого мнения о характере продуктов гидратации и твердения магнезиальных вяжущих веществ нет, изучение состава и свойств продуктов взаимодействия компонентов магнезиальных смесей и механизма процессов их образования остается актуальной проблемой.

Так как в литературе имеется достаточно обширная информация о хлормагнезиальных цементах (цементы Сореля) и недоста-

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ СУЛЬФОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

точно полно освещены вопросы, касающиеся процессов формирования, характера и свойств продуктов, образующихся при получении сульфомагнезиальных цементов, настоящая работа посвящена исследованию термогравиметрическим методом механизма взаимодействия компонентов тройной системы $\text{MgO} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами служили свежепрокалённый реактивный оксид магния и раствор сульфата магния, который получали растворением в воде кристаллического сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (эпсомита) квалификации «химически чистый».

Образцы магнезиальных вяжущих с заданным мольным соотношением между MgSO_4 и MgO готовили, тщательно перемешивая рассчитанные количества оксида магния с кристаллическим сульфатом магния и водой, добавляемой в таком количестве, чтобы готовые смеси по консистенции соответствовали тесту «нормальной густоты» [2]. Полученные по стандартной методике образцы в виде кубиков размером $2 \times 2 \times 2$ см оставляли на воздухе в течение 1, 7 и 28 суток. По истечении заданного времени твердения образцы измельчали и подвергали химическому анализу и термогравиметрическому исследованию на дериватографе системы Paulik. С этой целью образцы в количестве 300 – 350 мг помещали в печь дериватографа и нагревали по заданной программе до 900°C со скоростью примерно 10°C в минуту.

Мольное соотношение между MgSO_4 и MgO в исследуемых образцах менялось от 1:1 до 1:7, содержание воды в них составляло от 7 до 27 молей на 1 моль MgSO_4 .

Отдельные образцы магнезиальных вяжущих подвергали анализу сразу же после смешения компонентов или спустя полсуток, а также через год хранения их на воздухе.

В качестве примера небольшая часть результатов исследования представлена в таблице 1 и в виде дериватограмм на рисунке 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены дериватограммы образцов, в которых мольное соотношение между MgSO_4 и MgO составляет: 1:1 (а), 1:3 (б) и 1:5 (в). Время твердения магнезиальных смесей 28 суток.

Анализ термогравиметрического исследования образцов свидетельствует о протекании целого ряда процессов дегидратации, которые отчётливо отражены на дериватограммах ярко выраженными эндотермическими эффектами на кривых ДТА (при температурах 120, 150, 160-180, 210-220, 350, 450-460, 620 и 650°C), а также изменением наклона соответствующих участков кривых потери (убыли) массы образцов (кривые ТГ).

По мере увеличения содержания MgO в образцах низкотемпературные эффекты ($120-350^\circ\text{C}$) на дериватограммах уменьшаются, а высокотемпературные увеличиваются. Выше 400°C эндотермические эффекты отвечают разложению безводных фаз.

Особенностью изучаемой системы является наблюдаемое почти во всех случаях наложение эндозффектов друг на друга, что свидетельствует о непрерывности процессов обезвоживания и разложения фаз.

Относительное уменьшение массы образцов при их нагревании в процессе термогравиметрического исследования приведено в таблице 1. Характеристика образцов дана в виде мольного отношения компонентов исследуемых смесей и времени их твердения. Третья графа таблицы показывает общее уменьшение массы образца в процентах от её начальной величины. В последующих графах в указанном интервале температур приведена потеря массы образца, выраженная в долях от общей убыли массы.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил детально рассчитать и идентифицировать наблюдаемые процессы термического разложения образцов, сопровождающиеся последовательным выделением в газовую фазу кристаллизационной и конституционной воды, и на основании расчетов описать процессы образования продуктов гидратации и твердения исследуемых магнезиальных смесей.

Результаты исследования представлены образованием в изучаемой магнезиальной системе 2-х видов соединений: кристаллогидратов сульфата магния, выделяющихся в твердую фазу в процессе твердения смесей, и кристаллогидратов гидросульфатов магния. Фазовые превращения кристаллогидратов при их дегидратации происходят в интервале температур до $380-400^\circ\text{C}$.

Согласно литературным данным, при температуре $122-124^\circ\text{C}$ идёт процесс превращения $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который, в свою очередь, при $160-170^\circ\text{C}$ обезвоживается с образованием моногидрата

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, дегидратация последнего происходит при температуре 320-350 °С.

Наличие эндотермического эффекта при 350 °С рассматривалось нами как доказа-

тельство существования в продуктах твердения образцов свободных, т.е. не связанных с $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гидратов MgSO_4 .

Таблица 1

Относительное уменьшение массы образцов в системе $\text{MgO} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в процессе термической дегидратации

Мольное отношение $\text{MgSO}_4:\text{MgO}:\text{H}_2\text{O}$ в образце	Время твердения, сутки	Уменьшение массы образца, %				
		Общая	в интервале температур, °С			
			50-300	300-400	400-500	500-700
1	2	3	4	5	6	7
1:1:9	1	47,9	82,9	5,7	8,6	2,8
1:1:8,5	7	48,7	81,6	4,6	7,9	5,9
1:1:5,7	28	38,9	68,4	14,0	13,2	4,4
1:3:8,8	1	57,5	82,6	-	13,0	4,4
1:3:8,5	7	38,7	64,6	-	33,8	1,6
1:3:7	28	34,4	44,4	7,9	41,3	6,4
1:5:17,5	7	49,3	52,2	-	43,6	4,2
1:5:8,8	28	33,1	37,7	3,8	52,8	5,7
1:7:26	3	53,4	71,2	-	24,9	3,8
1:7:15	7	40,1	49,5	-	42,1	8,4
1:7:12	28	34,6	34,3	-	57,2	8,5

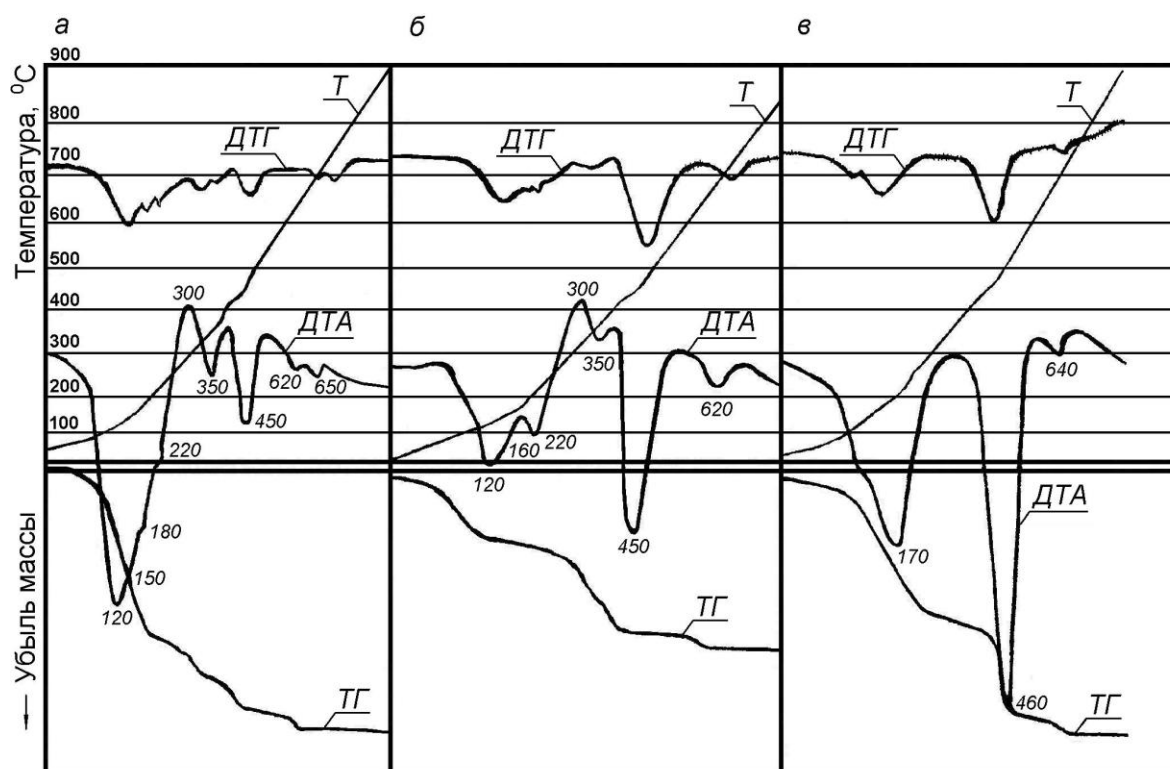


Рисунок 1. Дериватограммы сульфомагнезиальных вяжущих веществ

Величина эндозффекта 350 °С уменьшается при повышении содержания в магнезиальных смесях MgO . Как правило, он исчезает на дериватограммах образцов с соотношением $\text{MgO} : \text{MgSO}_4$ более 3.

На некоторых дериватограммах отчетливо виден экзотермический эффект при температуре 300 °С, соответствующий по-видимому, образованию безводных гидросульфатов магния, имеющих более высокую температуру разложения. Для их образова-

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ СУЛЬФОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

ния необходимо существование в системе в свободном состоянии сульфата магния в виде моногидрата и гидроксида магния, образующегося в процессе гидратации оксида магния.

Наличие свободного гидроксида магния подтверждается в ряде случаев эндозффектом его разложения при температуре 400 °С. Он появляется в смесях, в которых формирование гидроксосульфатов в процессе твердения не завершилось (как правило, в продуктах в возрасте не более семи суток).

При температурах выше 400 °С идет разложение гидроксосульфатов с выделением конституционной воды. На дериватограммах образцов имеются эндотермические эффекты при температурах 420-430, 450, 620-630 и 650 °С. В ряде случаев первые два и два последние сливаются, и на кривых нагревания явно видны эффекты при 450 – 460 °С и 450, 620-630 или 650 °С. О наличии всех эффектов можно судить только по изменению наклона кривой ДТА.

С повышением содержания MgO в образцах и времени твердения величина эффекта при 450 °С увеличивается, а эффектов при 620 - 650 °С остается примерно на одном уровне. В последнем температурном интервале количество выделяющейся воды всегда меньше 1 моля на моль сульфата магния.

С учётом литературных данных о продуктах взаимодействия компонентов в рассматриваемой системе, можно предположить, что каждая температура выше 400 °С отвечает разложению безводного гидроксосульфата определённого состава. При этом чем выше температурная остановка, тем меньше соотношение между MgO и MgSO₄ в соединении. По изменению массы образцов можно сделать вывод, что при указанных выше температурах идёт ступенчатое разложение соединений: MgSO₄·5Mg(OH)₂ (420-430 °С), MgSO₄·3Mg(OH)₂ (450 °С), 2MgSO₄·3Mg(OH)₂ (620-630 °С) и MgSO₄·Mg(OH)₂ (650 °С).

Продуктами твердения сульфомагнезиальных вяжущих веществ могут быть гидроксосульфаты магния с соотношением Mg(OH)₂ : MgSO₄, равным 5 или 3, а также их смеси и смеси этих соединений с сульфатами магния и гидроксидом магния.

Состав продуктов зависит от концентрации жидкой фазы, которая в процессе твердения непрерывно меняется, а их количество – от массы жидкой фазы.

Термогравиметрическое исследование свежеприготовленных смесей сразу же после затворения образцов показало наличие на кривых нагревания больших экзотермических эффектов, соответствующих, по-видимому, образования гидратов гидроксосульфатов магния в интервале температур до 100 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных и результаты наших исследований показывают, что в процессе смешения оксида магния с кристаллическим сульфатом магния и водой в условиях, близких к промышленным методам получения магнезиальных цементов, образуются кристаллогидраты гидроксосульфатов магния различного состава. Образованию их предшествует процесс гидратации оксида магния. В пределах исследуемых соотношений между компонентами изучаемой системы образование твердых растворов не наблюдалось. При нагревании продуктов твердения цементов до 300 °С из них удаляется кристаллизационная вода. Разложение безводных гидроксосульфатов магния с выделением конституционной воды протекает ступенчато в интервале температур 400 - 650 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боброва, Г.Ф. Гидрохимический режим минеральных озёр соляноозёрной степи и пути их промышленного использования // Межвузовский сб. Химия и технология минеральных солей и галургических производств.- Барнаул.-1978 г.- с.3-15.
2. Каминскас А.Ю. Технология строительных материалов на магнезиальном сырье Вильнюс: Мокслас,-1987.- 344 с.
3. Ваганов А.П. Ксилолит Л.: Госстройиздат, 1959.- 142 с.
4. Шелягин В.В. Магнезиальный цемент.- М.: Госхимиздат, 1993.- 140 с.
5. Рамачандран В.С. Применение дифференциально-термического анализа в химии цементов М.: Стройиздат, 1977.- 290 с.
6. В.П. Данилов, И.Н. Лепешков // Журнал неорганической химии, 1980, т.25, №5.-с.1432.
7. Demedink T. and Cole W.F. // Australian J.Chem.- 1957, 10.-287 p.
8. Адамовичюте О.Б., Яницкий И.В., Вектарис Б.И. // Журнал. прикл. химии, 1962, т.35, №11.-с.2551.
9. Е.И. Ведь, Б.Ф. Блудов, И.Н. Пивень, Е.Ф.Жаров.- Труды Белгородского технологического института строительных материалов, 1972, в. 1.- с.42-49.