

СЪВРЕМЕННИ МЕТОДИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА МАГНЕЗИТНО ИНДУСТРИАЛНО ПОКРИТИЕ

Гюнтер Линд

Институт за икономически изследвания
Бон, Германия

РЕЗЮМЕ

В настоящата статия са описани основните съвременни методи за производство на магнезитни индустриални покрития. За производство на индустриални подови покрития се използва каустичен магнезит. Под каустичен магнезит се разбира в техниката магнезиев окис (MgO), който е получен при процес на изгаряне при температура на топене, съдържащ остатъци от първоначалния материал $MgCO_3$. При отделянето на магнезит вследствие на процеса на нагриване се осъществяват физико-химични процеси, които могат да се анализират посредством вземане на проби от нагрят в различна степен магнезитни руди и наблюдавани под електронен микроскоп. Проведените изследвания върху магнезитната руда изследват свързващи вещества с концентрация от 83-91%, които въпреки че показват еднаква химическа структура при анализирани притежават различни стойности на коефициент на твърдост. Порази тази причина е необходимо при избор на съответната магнезитна руда да се сравни съдържанието на MgO с химическата ѝ активност. Направените опити показват, че отношение на смесване между $MgCl_2$: MgO от порядъка на 1: 2, 1: 3 дават най-добри резултати както по отношение на коефициент на твърдост така и на надлъжно разширение. При съотношение 1: 2.11 се образува химическото съединение $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$. При съпоставянето между дървени въглища и пясъчна смес показва, че намаляването на количеството на дървени стърготини променя съществено коефициентът на удължаване на магнезита. Посредством добавяне на фосфати и ситен чакъл към магнезита се получава в една област на покритието магнезиев сулфат, а в друга магнезиев силикат. Тези две съединения не са водоразтворими и могат да се използват широко в бъдещото производство на магнезитни покрития.

През 1967 г. френския химик А. Сорел откри, че е възможно производството на бетонни материали посредством добавяне на разтвори от концентриран $MgCl_2$ към активен магнезиев окис. Това откритие намери широки приложение в много области под наименованието "цемент на Сорел". Едно съществено приложение на това откритие беше създаването на материала "Xyolith" посредством добавяне на дървени стружки към сместа от $MgO/MgCl_2$. Днешно време се добавят както минерални така и органични допълнителни вещества към сместа от $MgO/MgCl_2$ с цел създаване на съвременни покрития. За да се задоволят изискванията на съвременната индустрия по отношение на твърдост за производство на покрития е необходимо да се спазят изискванията за качество на свързващото вещество магнезиев окис (MgO) /получен при изгаряне в среда със сода каустик/, така и градирането на основата $MgCl_2$ в определено отношение за да може да се получи зададеното качество на индустриалното покритие. Посредством добавяне на допълнителни съставки към фосфорна киселина и активна силициева киселина беше постигнато значително подобряване на влагоустойчивостта на покритието. Заедно с това беше необходимо да се разработят "мостове" в материала от епоксидна смола, които да отнемат възникналите разрушаващи напрежения в материала водещи до неговото пълно разрушаване. Рудата магнезит може да се достави за производство на подови покрития от следните страни:

Турция – областта Ескисехир

Югославия – областта Сърбия – Македония

Гърция – областта Йеракини

Китай

Канада

Австралия

Морски магнезит

Образуването на магнезит респ. находища на магнезит се среща в скалните масиви ултрамафити. Те се срещат също така в дунити, перотити и серпентинити.

Въз основа на стъпаловидното рудообразуване със силно изгаряне на допълнителни скали, което се базира на образуването на минерала Olivins, може да се осъществи образуване на магнезит само при ниски температури при наличие на въглероден окис. Чист магнезит може да се срещне в находището на големи късове /при замърсявания под 2%/. Магнезит в такава форма се среща в многопластови находища, както и находища, които се състоят от патати. Не рядко магнезитът е свързан със серпентин, при което се стига до пясъковидни образувания /две серпентинови плочи обхващат една магнезитова плоча/. За добив като суровина магнезита се получава в кариери. Магнезитът свързан в големи късове и магнезита разположен на отделни пластове се получава посредством взривяване на стени след което след раздробяване се получава необходимата зърнеста форма. Магнезитовите скали се срещат по принцип със съдържание на магнезит от порядъка на 45-49%. Обогащането на магнезитната

руда се извършва в шахтови или въртящи се пещи. За производство на индустриални подови покрития се използва каустичен магнезит. Под каустичен магнезит се разбира в техниката магнезиев окис (MgO), който е получен при процес на изгаряне при температура на топене, съдържащ остатъци от първоначалния материал $MgCO_3$. При отделянето на магнезит вследствие на процеса на нагряване се осъществяват физико-химични процеси, които могат да се анализират посредством вземане на проби от нагряти в различна степен магнезитни руди и наблюдавани под електронен микроскоп. Изходният материал има следния състав показан в таблица 1 в началото на процеса на обработка:

Таблица 1. Състав на магнезитната руда в проценти.

SiO_2	1.58%
Fe_2O_3	1.54 %
Al_2O_3	0.25%
CaO	0.43%
MgO	45.87%
CO_2	50.30%

Химическите процеси и свързаните с тях морфологични промени могат да се обобщат по следния начин:

1. След отнемане на въглероден двуокис (CO_2) от кристалната решетка на магнезита ($MgCO_3$), като краен продукт получаваме магнезиев окис MgO .

2. Вследствие на нарастването на температурата в магнезитната руда се извършва нова кристализация-наблюдава се увеличаване на разстоянията в кристалната решетка.

“Химическата активност” е физическо свойство на магнезита, което възниква вследствие на особения вид на горене и е свързано с кристалната решетка материала. Кристалната решетка на естествения природен магнезит ($MgCO_3$) спада към ромбоидната система, докато кристалната решетка на изгорелия магнезит притежава като микрокристал кубична форма. При изгаряне на първичния магнезит ($MgCO_3$) се отделя въглеродна киселина и ромбоидната структура на кристалната решетка се превръща постепенно в кубична структура, която при разтопена руда се намира в чиста форма. Термично обработеният магнезит по своята кристална структура представлява смесена форма между магнезиев карбонат ($MgCO_3$) и магнезиев окис (MgO). След откритието на Сорел за анализиране на процесите на втвърдяване на оксихлоридните съединения са публикувани редица патенти и статии [1],[2],[3]. В настоящата публикация сме анализирали само някои от тях. При разработване на процесите на втвърдяване редица изследователи са се занимавали с въпроса за химическия състав на крайните продукти на съединенията на MgO и $MgCl_2$. Едва чак след 1925 г. редица изследователи са насочили своето внимание към изследване на процесите на втвърдяване. *Feitknecht* е установил, че трябва да бъде достигната определена прагова концентрация на магнезиевата сол за да се извърши процеса на втвърдяване така, че с

нарастване на концентрацията на магнезиевия хлорид ($MgCl$) нараства и разтварянето на магнезиевия окис (MgO). *Kahler* обяснява реакционната активност на магнезиевия окис с промени в структурата на кристалната решетка, което има като следствие увеличаване на енергията на материала. В своите следващи трудове *Feitknecht* анализира протичащите процеси при втвърдяване с помощта на рентгенографски методи.

Той установява, че две базисни съединения на магнезиевия хлорид се характеризират с ясни рентгенограми. Образуват се нестабилни съединения $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ което се преобразува в съединението $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$. В по нови изследвания се посочва, че фазите $Mg_2(OH)_3 \cdot Cl \cdot 4H_2O$ и $Mg_3(OH)_3 \cdot Cl \cdot 4H_2O$ са основните крайни продукти от реакцията между MgO и $MgCl$. Процесът на втвърдяване според *Tooper*, *Cartz* се дължи на тънки игловидни кристали, които растат върху частици от MgO . Благоприятна предпоставка за този вид растеж се явяват повреди в кристалната решетка на материала, които възникват при премахване на киселината в магнезита [7]. Под дървени въглища се разбира смес от каустично изгорен магнезит, различни дървени стружки, каолин и железен окис. Едно пълно изследване и сравнение на съществуващите видове магнезит и цементи е направено от *W. Albrecht* и *H. Schneider* [4]. В тези изследвания става дума за свързващи вещества с концентрация от 83-91%, които въпреки че показват еднаква химическа структура при анализирани притежават различни стойности на коефициент на твърдост. Порази тази причина е необходимо при избор на съответната магнезитна руда да се сравни съдържанието на MgO с химическата ѝ активност. Направените опити показват, че отношение на смесване между $MgCl_2$: MgO от порядъка на 1: 2, 1: 3 дават най-добри резултати както по отношение на коефициент на твърдост така и на надлъжно разширение. При съотношение 1: 2.11 се образува химическото съединение $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$. При съпоставянето между дървени въглища и пясъчна смес показва, че намаляването на количеството на дървени стърготини променя съществено коефициентът на удължаване на магнезита. По долу в настоящата статия са посочени следните изисквания към качеството при избор на магнезитна руда: химически състав на магнезита:

1. Съдържание на $MgO > 85\%$
2. Топлинни загуби $< 3\%$
3. Съдържание на $CaO < 2\%$
4. Съдържание на $FeO_3 < 1\%$

Установените вследствие на химически анализ гранични стойности са установени опитно и са практически потвърдени от практиката и сравнителни анализи при методите за поставяне на различни индустриални покрития. Физико-химическите свойства на магнезита като химическа активност се проверяват посредством температурните загуби на материала с помощта на уреда на *Lamprecht* чрез т.н температурни криви. Съединенията

на магнезита се получават равномерно при бавно нарастваща температурна крива при бързо намаляваща химическа активност. Крайната температура на реакцията е от порядъка на 150-180 С. Високата температура показва доколко материала е активен. Бавното нарастване на температурата е необходимо тъй като се получава забавяне вследствие на отсъствие на реакция от порядъка на 1- 1.5 часа. Разширяването на материала се характеризира с получаване на ивици съдържащи разтвор с дължина 100 см, широчина от 10 см и дебелина 1 см. При тези ивици се получава максимално свиване от 5 мм – максимално нагъване от 2 мм. При този метод е необходимо да бъде избран вида на магнезиевия хлорид. По – долу са показани химическата формула и физико-химическите свойства на магнезиевия хлорид:

Химическа формула: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (малки количества $MgCl_2 \cdot 4H_2O$)

Физико-химическа структура: бяла сол, с леко оцветяване, много хидроскопична и се втечнява при допир с въздуха.

Разтворимост: разтваря се във вода много бързо - разтвора е практически химически неутрален.

Изпаряването на лугата с цел оптимално използване на магнезиевия окис показва според направени изследвания на *Schneider, Albrecht*, че при висока степен на изпаряване количеството на лугата намалява при постоянна консистенция. Установено е от различни изследователи, че при използване на луга със градус от 21 °зададената като норма долна граница на съдържание на $MgCl_2$ не може да бъде спазена и че при по-голяма концентрация на лугата съдържанието на магнезиевия хлорид се намалява. Направените опити показват, че оптималното изпаряване на лугата трябва да бъде между 25 – 26 °BE. Тези стойности са потвърдени и от практика. Всички останали опити респективно произведени разтвори са направени при тази степен на изпаряване. В следващите опити се показва, как може да се произведе индустриално покритие с предварително зададена твърдост от 70-80 N/mm². На базата на произведените изпитателни мостри е показано изменението на коефициента на твърдост и на огъване в материала. Освен това се проверява и степента на изтъкване и твърдостта на покритието на материала. При поставяне на материала във водна среда е показано промяната на коефициента на твърдост в зависимост от престояването във водата. Структурата на подовата маса е следната: кварцов пясък с големина на зърната 0-3 : 66.6%; кварцов пясък с големина на зърната 0-2 ;20.0% фин кварцов пясък 8.67% ; оцветител съдържащ железен окис 2.06% каолин : 2.67%. Горезброените компоненти се смесват в автоматична смесителна инсталация в продължение на 3 минути. Полученият продукт се пакетира в пакети от 50 kg. Производството на единица смес в бързосмесваща инсталация се извършва за време от 2 минути и следните компоненти: съотношение на смесване от порядъка на : 3 x 50 kg; 50 kg магнезит, тип IV ; 55 l магнезиев хлорид 26 °BE;

За производство на изпитателните тела беше излята смес със следните форми: 4 x 4 x 16 см. Освен това бяха излети плочи с големина от 25 x 25 x 2 см , при което повърхнината беше уплътнена и изравнена. Получените

призми съдържащи изисквания материал служиха за проверка на специфичната плътност на материала, твърдост на опън , твърдост на натиск и в началото на експериментите за изследване на степента на втвърдяване. Излетите плочи бяха използвани за проверка на степента на втвърдяване и на износване. През 1966 г. американския учен *L. Prior* в Охайо установи, че масата на магнезиевия окис се свързва в неразтворим магнезиев оксихлорид при наличие на добавки. След добавяне на различни фосфати се получават различни по състав цемента от магнезиев окси сулфат. Направените опити показват, че концентрирани разтвори се произвеждат най-лесно при използване на водоразтворими фосфатни соли като например натриев хекса мета сулфат – тези соли предотвратяват утаяването на магнезиева сол от разтвора при ниски околни температури. Получените цемента съдържат водоразтворими магнезиеви-окси сулфати и/или магнезиеви оксихлориди като основна фаза. Те съдържат само следи от хидроксидни фази , което показва че те наистина са неразтворими . Беше направен опит с използване на електронен микроскоп за проверка на състава на получения материал – магнезит от тип I от Турция. Съотношението на смесване беше в следното количество: 3000 g магнезит, 1800 g $MgCl_2$, 25 °BE , допълнително са добавя фосфорна киселина с концентрация от порядъка на 1.2 или 3 %.

Стойността на рН е от порядъка на : $MgCl_2$ 25 ° Be 6.0, $MgCl_2$ разтвор от 1 % или 0.5%,

Различните видове магнезитни руди , както и тяхната концентрация са показани в приложение (А) на фиг.1-2. Като обобщение от тези изследвания може да се посочи, че при 1% концентрация процесът на свързване е най-благоприятен. Същата хипотеза се отнася и за процесите на "разстилане" и "свиване" на материала. За период от 48 чс. не можа да бъде регистрирано свързване на опитната полоса от хоросан с покритието. Снимките направени с електронен микроскоп показват, че при добавяне на фосфорна киселина настъпва промяна на структурата на магнезита, като нормалната мрежова структура на $MgCl_2$ се превръща в затворена сферична форма. При направените опити за производство на високо устойчиво индустриално покритие с добавяне на фосфор се използва същия състав както при описаните по-горе опити: произвежда се подово покритие , което притежава твърдост от порядъка на 70-80 N/mm². Към сухата смес се добавя магнезиев окис. В последствие към сместа се добавя същото количество разтвор от магнезиев хлорид с 1% разтвор на фосфорна киселина (H_3PO_4). Резултатите на направените изследвания показват, че нормалното високоустойчиво индустриално покритие след престояване на 28 дни във водна среда няма необходимата твърдост.

При използването на добавъчни смеси след 28 дни имаше загуба на твърдост от порядъка на 17 %. След 56 дни не настъпи никаква промяна по отношение на твърдостта на материала. След престояване на открито за период от 28 дни твърдостта се увеличава с около 22 %. Направеният опит показва, че допълнителното овлажняване на материала се отразява положително върху магнезитното покритие. Описаните по-горе проби бяха анализирани след престояването им във водна среда за

изпускане на хлорни йони. Установено беше, че съвсем малко количество хлорни йони бяха измити от водата. Това изследване е от голяма важност, тъй като показва че при допълнителна обработка с вода високоустойчивото магнезитно покритие намалява отдаването на хлориди от материала. Направен беше и допълнителен опит за производство на водноустойчиво магнезитно индустриално покритие посредством добавяне на дребен речен чакъл. Дребният чакъл представлява много добър обменник на катиони и може да обменя Mg- йони с водородни йони. Освен това се образуват магнезиеви силикати на алкална основа. Йонната обмяна трябва да ускори образуването на магнезиеви хлоридни кристали и на силикати. За този проведен опит беше използван същия състав както при предишните опити. При опита беше редуциран състава на кварцовия пясък с помощта на масата на дребния чакъл, т.с бяха образувани смеси със състав от 5-50 процента.

Таблица 2. Качествен състав на дребния чакъл SiO₂

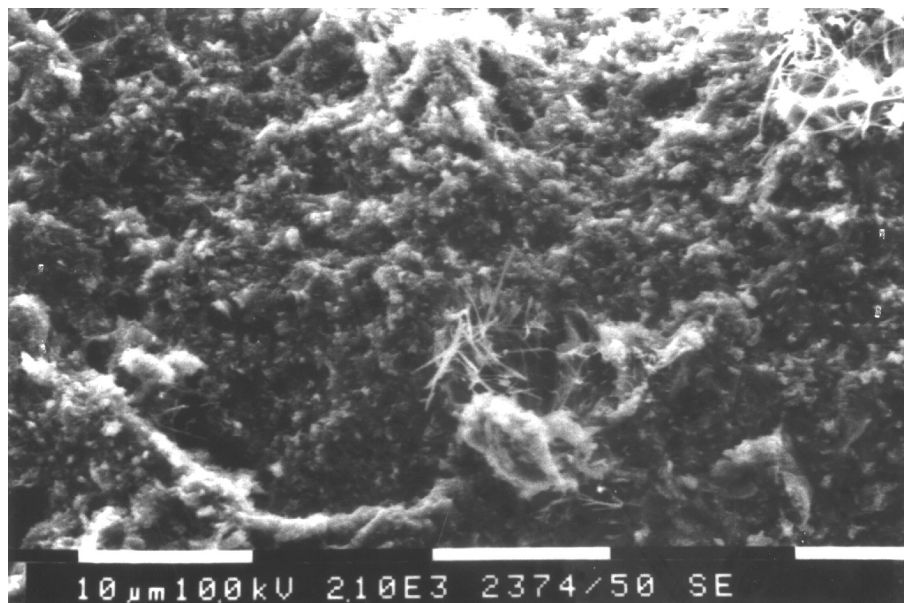
94.2 %		Al ₂ O ₃ + TiO ₂	0.5%
Fe ₂ O ₃	0.5%	CaO	0.3%
MgO	0.5%		

Специфична повърхност: 150 кв.мм/г

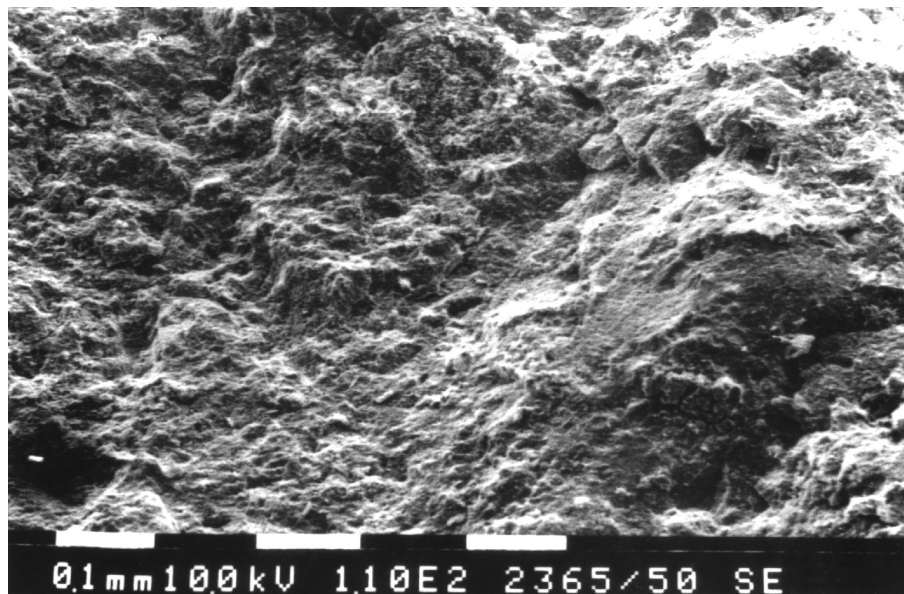
Произведените призми бяха оставени да престоят 28 дни във вода, при което водата ежедневно трябваше да бъде сменяна. Призмите от водната среда бяха сравнявани със съхранените призми в хладилно помещение или при нормална температура. От направените експерименти можа да се установи, че устойчивостта на въздух и на водна среда се е увеличила и двата режима на работа са

довели до увеличаване на устойчивостта на материала на опън и огъване. Образуването на окиси и хлориди респ. силикати беше доказано с помощта на растерни електронни снимки на пукнатините върху материала. Напряжения и деформации в магнезитното покритие настъпват посредством натоварвания отгоре, деформации на пода, температурни промени, вследствие на стареене и изсъхване на материала. На пълното свързване на покритието с пода могат да попречат напрежения по напречния разрез на покритието /напрежения на срязване/ и нормални напрежения в покритието. Поради практически невъзможността за деформиране се появяват нормални напрежения във втвърдено магнезитно покритие. До днес обаче не е установено дали по време на фазата на втвърдяване на магнезитното покритие се появяват напрежения. От изследване на появата на напрежения може да се види, че критичната област се намира между магнезитното покритие и бетонната основа. Посредством произвеждането на високоустойчиво магнезитно покритие с якост от 70-80 N/mm² върху бетонна плоча от 25-30 мм се постига ефекта от доближаване на два еластични модула. В заключение искаме да подчертаем, че направените изследвания върху магнезитните индустриални покрития показват че върху избора на магнезита като изходен материал решаващо значение има неговата химическата активност, която е определяща за твърдостта на покритието. Посредством добавяне на фосфати и ситен чакъл се получава по принцип същия резултат, т.с в една област се образува магнезиев сулфат, а в друга магнезиев силикат. Тези две съединения не са водоразтворими и могат да се използват широко в бъдещото производство на магнезитни покрития.

Приложение А.



Фигура 1. Снимка с електронен микроскоп на магнезитна руда от тип 1 без примеси.



Фигура 2. Снимка с електронен микроскоп на магнезитна руда от тип 1 с примеси при увеличение 2100 пъти.

SOME APPROACHES FOR PRODUCING OF MAGNESIT INDUSTRIAL COVER

Gunter Lind

ABSTRACT

In the following article are considered the main contemporary approaches for producing of magnesit industrial cover. For the production of industrial floor covers are used caustic magnesit. Under caustic magnesit we understand magnesium oxide MgO , what is produced by the process of burning by melting point and contains sediments of former material $MgCO_3$. For separation of magnesit after heating there are going physical-chemical processes – these could be analyzed of means of probe taking from magnesit ore and observation with electronic microscope. The examination for magnesit ore studied the binding substances with concentration of 83-91 %. These substances have identical chemical structure but different coefficient of hardness. By reason of is necessary to compare the substance of MgO with its chemical activity. The maked trials give us , that the mixing ratio between $MgCl_2$: MgO is 1:2 or 1:3 gives best results with regard to the coefficient of hardness und latitude expand. By mixing ration of 1:2.11 is builded the chemical substance $MgCL_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$. By comparision of the wood-coal and sand is proven that the decreasing of quantity of wood change the coefficient of stretch for the magnesit. By addition of phosphates and gravel to magnesit is obtaining in one area magnesium sulfat and in the other area magnesium silicat. These substances are not soluble in the water und could be used for further producing of magnesit covers.