

Е.В. Лазаревич, Н.Е. Никитенко, А.А. Гилевич, А.А. Орлов

РАЗРАБОТКА БЕЗОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЕРПЕНТИНОВ

В данной работе показаны недостатки производства вяжущих систем способом обжига: требуются значительные материальные, временные, финансовые затраты, в процессе обжига происходит выделение вредных веществ (например – CO₂), что отрицательно сказывается на экологической обстановке в регионе производства. В ходе литературного обзора выявлено, что одним из способов решения проблемы обжига сырья для получения вяжущих систем является использование необожженных магнезиальных пород. При этом, такие магнезиальные породы как брусит, магнезит и доломит взаимодействуют с ортофосфорной кислотой очень быстро, с выделением большого количества тепла и газов (водяного пара или углекислого газа), что препятствует получению на их основе материала. Далее в работе описывается, что приемлемой скоростью реакции обладают композиции на основе природных магнезиальных силикатов, что сделало их композиции с ортофосфорной кислотой объектом данного исследования.

В статье описаны перспективы получения материалов на основе серпентиновых пород (побочный продукт производства асбеста) и ортофосфорной кислоты. Описаны методы и материалы использованные для проведения экспериментов. Установлено, что на основе серпентинов и ортофосфорной кислоты возможно получить безобжиговую вяжущую систему способную твердеть и набирать прочность. Показано влияние концентрации фосфорной кислоты на прочность и плотность серпентин-фосфатных систем. В ходе исследований выявлено, что наибольшая прочность и плотность серпентин-фосфатного камня получается при минимальном количестве кислоты и ее наибольшей плотности. Выявлено, что в ходе взаимодействия кислоты и серпентина выделяется газ, способствующий поризации системы, что может позволить получить ячеистый материал. Направление, описанное в статье, является перспективным для получения материалов на основе безобжиговой вяжущей системы с использованием побочных продуктов промышленности.

Ключевые слова: серпентин-фосфатные системы, безобжиговая вяжущая система; побочные продукты промышленности.

E. V. Lazarevich, N. E. Nikitenko, A. A. Gilevich A. A. Orlov

DEVELOPMENT OF NONFIRED MATERIALS BY SERPENTINE

In this paper, shortcomings in the production of binding systems by firing are shown: significant material, temporary, financial costs are required, during the firing process, emissions of harmful substances (eg CO₂) occur, which adversely affects the environmental situation in the production region. In the course of the literature review it was revealed that one of the ways to solve the problem of firing raw materials for the production of binding systems is the use of unburned magnesia rocks. In this case, such magnesian rocks as brucite, magnesite and dolomite interact with orthophosphoric acid very quickly, with the release of a large amount of heat and gases (water vapor or carbon dioxide), which prevents the production of material on their basis. Further, it is described in the present work that compositions based on natural magnesium silicates possess an acceptable reaction rate, which made their compositions with orthophosphoric acid the object of this study.

The article describes the prospects of obtaining materials based on serpentine rocks (a byproduct of asbestos production) and orthophosphoric acid. The work described methods and materials used to conduct experiments. It is established that on the basis of serpentines and orthophosphoric acid, it is possible to obtain a non-burning astringent system capable of hardening and gaining strength. The influence of the concentration of phosphoric acid on the strength and density of serpentine-phosphate systems is shown. During the research it was revealed that the greatest strength and density of the serpentine-phosphate stone is obtain with the minimum amount of acid and its greatest density. It was revealed that during the interaction of acid and serpentine, a gas is released that contributes to the porosity of the system, which may allow the production of cellular material. The direction described in the article is promising for obtaining materials on the basis of a non-burning binder system using by-products of the industry.

Keywords: serpentine-phosphate systems, non-burning binder system; By-products of industry.

Традиционный и наиболее распространенный способ получения вяжущих веществ строительного назначения – это обжиг. Обжиг требует значительных материальных, временных и финансовых затрат. Так же в процессе обжига происходит выделение вредных веществ (например – CO₂), что отрицательно сказывается на экологической обстановке. Эта проблема свойственна и магниезиальным вяжущим системам.

Одним из способов решения этих проблем является использование необожженных магниезиальных пород [1, 2, 3, 4] и специального затворителя, например, ортофосфорной кислоты. При этом брусит, магнезит и доломит также взаимодействуют с ортофосфорной кислотой очень быстро, с выделением большого количества тепла и газов (водяного пара или углекислого газа), что препятствует получению на их основе материала [5]. Приемлемой скоростью реакции обладают композиции на основе природных магниезиальных силикатов, что сделало их композиции с ортофосфорной кислотой объектом данного исследования.

В работе использовали ортофосфорную кис-

лоту 70 % концентрации (ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия»).

В качестве минерального порошка в вяжущей композиции использовали тонкоизмельченный серпентин (3MgO×2SiO₂×2H₂O) Кiemбаевского месторождения (основной минерал серпентин с примесью брусита), который является побочным продуктом добычи асбеста и представляет собой порошок серого цвета с тонкостью помола по остатку на сите № 02 от 8 до 10 % [6]. Серпентинитовая порода измельчена до удельной поверхности 1800 см²/г, имеет состав: SiO₂ – 37,45%, Al₂O₃ – 1,53%, Fe₂O₃ – 8,32%, CaO – 2,23%, MgO – 36,24%. Методы испытаний представлены в таблице 1.

Плотность и прочность при сжатии серпентин-фосфатного камня определяли в соответствии с требованиями ТУ 5744-001-60779432-2009. Подвижность смесей, получивших в ходе работы, очень различалась, для ее определения использовали 2 методики. По первому варианту (Н) – подвижность определяли по глубине погружения иглы прибора Вика в тесто, смесь штыковали в два подхода по 15 раз. По второму вари-

Таблица 1

Свойства серпентин-фосфатного камня

№	Содержание воды	Содержание кислоты	Подвижность, мм	Вид подвижности*	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа
	Значение, %	Значение, %				
1	0	21,4	3	H	2,04	55,2
2	15	21,4	127	D	1,70	10,0
3	28,6	21,4	201	D	1,26	5,3
4	0	35	113	D	1,88	25,3
5	15	35	195	D	1,35	7,5
6	28,6	35	246	D	1,14	3,9
7	0	50	142	D	1,56	12,1
8	15	50	208	D	1,18	6,4
9	28,6	50	280	D	0,98	2,7

анту (D) подвижность определяли по диаметру расплыва лепешки из теста на встряхивающем столике (ГОСТ 310.4-81), смесь штыковали в два подхода: 15 раз и 10 раз; столик встряхивали 20 раз.

Основываясь на проведенном литературном обзоре и предварительных экспериментах, был спланирован и реализован двухфакторный эксперимент, факторами в котором являлись:

- 1) количество воды в затворителе от массы серпентина;
- 2) количество кислоты в затворителе от массы серпентина.

План-матрица эксперимента и свойства полученных композиций представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

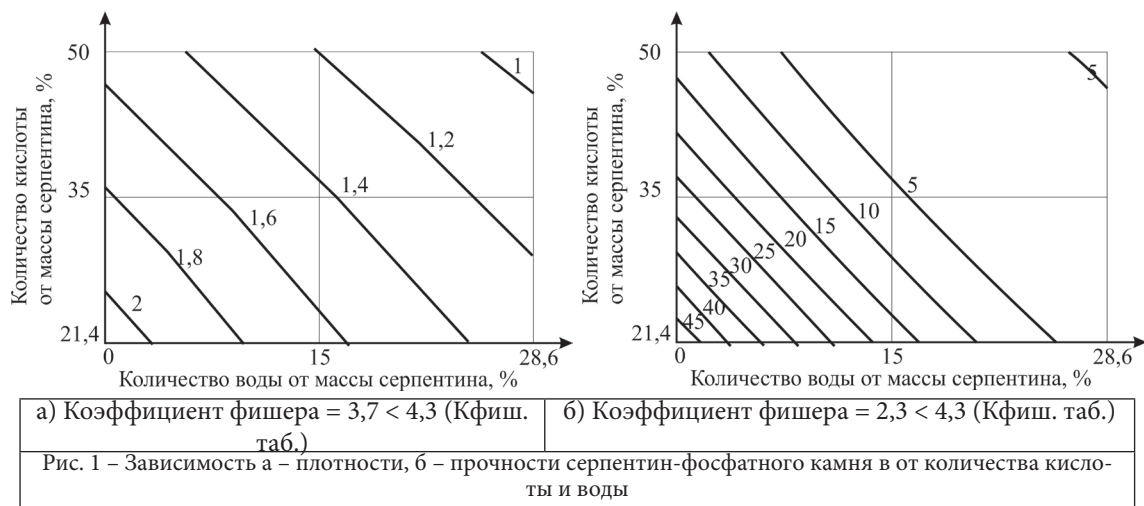
Для проведения эксперимента изготавливали образцы кубики 2x2x2 см из теста, которое получали затворением молотого серпентина раствором ОФК различной концентрации. У теста определяли подвижность. У камня вяжущего определяли предел прочности при сжатии и плотность в 28 суток твердения, равномерность изменения объема..

ваеся количество фосфатов магния в серпентин-фосфатном камне, плотность которых ниже, чем у исходного серпентина.

Зависимость изменения прочности при сжатии от факторов соответствует изменению плотности, т.е. чем выше плотность, тем выше прочность.

Прочность исходного серпентина составляет около 100 МПа, что значительно выше прочности фосфатов магния, таким образом, чем больше количество затворителя, тем больше исходной породы переходит в фосфаты, тем ниже прочность камня. Увеличение газовыделения поризует структуру, так же закономерно снижая прочность серпентин-фосфатного камня.

При увеличении количества кислоты относительно массы серпентина (компонента, содержащего MgO) изменяется фазовый состав, получаемого материала. Так при низких дозировках (недостатке кислоты) должен формироваться однозамещенный фосфат магния MgH_2PO_4 , а при высоких – образуются дву- и трехзамещенные фосфаты ($MgHPO_4$ и $Mg_3(PO_4)_2$) [4]. Данный фактор должен оказывать значительное влияние



Из зависимости представленной на рисунке 1 можно сделать вывод, что увеличения количества воды и/или кислоты в затворителе приводит к снижению плотности камня. Такой эффект связан: во-первых, с увеличением газовыделения при снижении плотности затворителя (разбавлении кислоты водой); во-вторых, при увеличении количества затворителя, закономерно увеличи-

на свойства серпентин-фосфатных композиций, в том числе и на прочность, однако нуждается в исследовании. Необходимо проведение исследований с целью установления влияния фазового состава на свойства, получаемых композиций.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011.

Литература

1. Чернова Е. А. К вопросу о применении фосфатных связующих в композициях с карбонатсодержащими отходами промышленности. / Е. А. Чернова // XVII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011 год. – 480 с.

2. Нурбатуров К. А. Эффективный способ поризации силикатных систем для производства теплоизоляционных жаростойких материалов / К. А. Нурбатуров, А.А. Родионова, В.А. Югай, А.В. Кан // Известия научно-технического общества «КАХАК» – 2007, № 1(16). – С. 102.
3. D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar // Cement and Concrete Research. – 2001 year. vol. 31, is. 3. P 455–465.
4. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
5. Соколова С.В. Влияние структурно-энергетических характеристик гидроксидов металлов на их химическое связывание с ортофосфорной кислотой с целью получения фосфатных связующих для жаростойких бетонов / С.В. Соколова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 9. – С. 29–31.
6. Крамар Л.Я. Применение серпентиновых отходов добычи хризотил-асбеста в производстве строительных материалов / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Прокофьева В.В. // Сухие строительные смеси. – М: Композит XXI век. – 2011 год. С. 14–16.
7. Тер-Григорян, М. С. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / М. С. Тер-Григорян, Е. Н. Зедгенидзе, М. М. Сычѳв и др.// ЖПХ. – 1981. – LIV. – №9. – С. 2044-2048.

References

1. Chernova E. A. K voprosu o primeneniі fosfatnyh svyazuyushchih v kompozitsiyah s karbonatsoderzhashchimi othodami promyshlennosti [To the question of the use of phosphate binders in the compositions with the carbonate-containing waste industry] / E. A. Chernova // XVII international scientific and practical conference “Modern technique and technologies” – Tomsk: Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2011. – 480 p.
2. Nurbaturov K. A. Eффективnyj sposob porizatsii silikatnyh sistem dlya proizvodstva teploizolyatsionnyh zharostojkih materialov [An efficient method of pore silicate system for the production of heat-resistant insulating materials] / A. K. Nurbaturov, A. A. Rodionova, V. A. Yugai, A. V. Kan // proceedings of the scientific-technical society “QAGHAQ” – 2007, № 1(16). – S. 102.
3. D. A. Hall, R. Stevens, and B. El-Jazairi, The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar // Cement and Concrete Research. – 2001 year. vol. 31, is. 3. P 455-465.
4. Sudacas, L. G. Fosfatnye vyazhushchie sistemy [Phosphate binders system]. – SPb.: RIA “Quintet”, 2008. – 260 p.
5. Sokolov S. V. Vliyanie strukturno-ehnergeticheskikh harakteristik gidrooksidov metallov na ih himicheskoe svyazyvanie s ortofosfornoj kislotoj s cel’yu polucheniya fosfatnyh svyazuyushchih dlya zharostojkih betonov [The Influence of structural-energy characteristics of the hydroxides of the metals in their chemical linkage with phosphoric acid for the purpose of receiving phosphate binders for heat-resistant concrete] / Sokolov S. V. // Refractories and technical ceramics. – 2004. No. 9. – P. 29-31.
6. Kramar L. Y. Primenenie serpentinyovyh othodov dobychi hrizotil-asbesta v proizvodstve stroitel’nyh materialov [The use of serpentine waste production of chrysotile asbestos in construction materials] / L. Y. Kramar, T. N. Chernykh, A. A. Orlov, V. V. Prokofiev // Dry mixes. – M: Kompozit XXI Vek. 2011. P.14-16.
7. Ter-Grigorian, M. S. Himicheskie osnovy tekhnologii i primeneniya fosfatnyh svyazok i pokrytij [Chemical basis of technology and application of phosphate ligaments and coatings] / M. S. Ter-Grigoryan, E. N. Zedginidze, M. M. Sychev et al.// jph. – 1981. – LIV. No. 9. – Pp. 2044-2048.

Орлов А.А.,

к.т.н., доцент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, E-mail: kosheen_s@mail.ru

Лазаревич Е.В.,

студент 3 курса, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,
E-mail: lazarevichv_e2@mail.ru

Никитенко Н.Е.,

студент 3 курса, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, E-mail:
kosheen_s@mail.ru

Гилевич А.А.,

студент 3 курса, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, E-mail:
kosheen_s@mail.ru

Orlov A.A.,

PhD in construction, docent, South-Ural State University, c. Chelyabinsk. E-mail: kosheen_s@mail.ru

Lazarevich E.V.,

student, South-Ural State University, c. Chelyabinsk. E-mail: lazarevichv_e2@mail.ru

Nikitenko N.E.,

master, South-Ural State University, c. Chelyabinsk. E-mail: Aniki174@gmail.com

Gilevich A.A.,

master, South-Ural State University, c. Chelyabinsk. E-mail: Bosst34@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2017