

Министерство образования и науки РФ
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
Институт «Архитектурно-строительный»
Кафедра «Строительные материалы и изделия»

ПРОЕКТ ПРОВЕРЕН

Рецензент

/А.Е. Захезин/

« »

2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

/Т.Н. Черных/

« »

2017 г.

Пояснительная записка к дипломной работе

08.03.01.2017.210.00.00.П3

*Исследование влияния условий твердения на процессы фазообразования
серпентин-фосфатных композиций*

Руководитель проекта

/Т.Н. Черных/

« »

2017 г.

Автор проекта

студент группы АС –405

/Ж.А. Шайдт/

« »

2017 г.

Нормоконтролёр

/Т.Н.Черных/

« »

2017 г.

Челябинск

2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1Литературий обзор	6
1.1 Виды и особенности сереитииового сырья	6
1.2 Примениение сереитииа	9
1.3 Твердение сереитии-фосфатных комиозий	13
1.4 Влияние технологических факторов и состава на процессы структурообразования и свойства сереитии-фосфатных комиозий	16
Выводы по литературному обзору	20
Цели и задачи работы	21
2Материалы и методы исытаний	22
2.1 Материалы	22
2.1.1 Сереитии	22
2.1.2 Ортофосфорная кислота	22
2.2 Методы исследования.....	24
2.2.1 Дериватографический анализ	24
2.2.2 Калориметрический метод исследования	27
3 Математическое плаирование эксперимента.....	30
4 Микрокалориметрическое исследование процессов твердения сереитии-фосфатных композиций при различных температурах твердения.....	33
5 Термическое исследование состава продуктов твердения сереитии-фосфатных комиозий, полученных при различных температурах твердения.....	41
6 Описание процессов твердения сереитии-фосфатных комиозий в различных условиях твердения	55
7 Разработка рекомендаций по получению сереитии-фосфатных комиозий	58
Выходы по работе	59

Библиографический сиисок	60
Приложение А	65
Приложение Б.....	76

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее значимых направлений развития строительной отрасли является создание эффективных, экологически чистых, отвечающих требованиям современности строительных материалов. Появляются вопросы рационального использования, снижения энергозатрат на производство и уменьшения нагрузки на окружающую среду. Для технического прогресса в промышленности строительной индустрии важно максимальное использование добываемого сырья и отходов промышленности.

Поэтому научный и практический интерес представляют разработки и внедрение технологий строительных материалов на основе серпентина и производства на их основе широкой номенклатуры современных строительных материалов и изделий.

Исследования в области производства вяжущих на основе серпентина и получения на их основе строительных материалов с требуемыми свойствами являются актуальными.

В работе проведено исследование влияния условий твердения на процессы структурообразования серпентин-фосфатной композиции.

Исходным материалом являлся серпентин, который является побочным продуктом производства.

Материалы, полученные во время исследований, обладают хорошей жаростойкостью, прочностью. Такие материалы служат хорошей защитой конструкций (например, вентиляционных шахт) от разрушенной во время пожара.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Виды и особенности серпентинового сырья

Серпентинсодержащие породы представляют собой комплексное минеральное сырье. На сегодняшний день технологии позволяют использовать серпентиниты и продукты их переработки в металлургической, огнеупорной, стекольной, керамической, химической и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве.

Серпентин и его свойства

Серпентиновые минералы относятся к группе водных силикатов магния, их химическая формула $3\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$. По кристаллической структуре серпентины – сложные минералы. Косиовыми минералам группы относятся: хризотил, лизардит, антigorит. Имеют структурные различия, в ряде случаев определяющие области практического использования. Содержание оксидов в серпентине следующее, вес. %: $\text{MgO} - 43,0$; $\text{SiO}_2 - 44,1$ и $\text{H}_2\text{O} - 12,9$; соотношение между компонентами колеблется в незначительных пределах. В виде примесей всегда присутствуют оксиды железа FeO и Fe_2O_3 , а также NiO . Цвет серпентина от темно-зеленого до зеленовато-черного, твердость 2,4–3,0, плотность 2,5–2,7 г/см³, прочность на сжатие порядка 400–625 кг/см². Серпентин обладает способностью удерживать 10–13% химически связанной воды при высоких температурах (~до 500°C).

Разновидности:

1. Офит (благородный серпентин) – плотный, просвечивающий в краях желто-зеленый серпентин с восковым блеском.
2. Хризотил-асбест – тонковолокнистый светло-зеленый, иногда золотистый серпентин с шелковым блеском.

Особенностями кристаллической структуры, определяющими характер наложения слоев и ширину пакетов, выделяются несколько минеральных видов. Наиболее распространены такие минеральные виды группы

серпентина, как моноклинная сингония, несколько сходная с хлоритом по внешним характеристикам, которая носит название антигорита (по долине Антигорно, близ Пьемонта в Италии). Другим полиморфом, также слоистой структуры, является тривиальный лизардит (по городу Лизард в Англии). Различать эти минеральные виды без специальных исследований затруднительно, особенно потому что они часто образуют тонкие смеси.

Имеются разновидности с содержанием Fe, Mn, Ni:

Непунт – чистый никельантигорит $\text{Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, гарнперит – никелевый хризотил.

Серрофит – плотная разновидность антигорита или в основном серпентина, керолит – аналогичен ihm, но имеет более высокое содержание кремнезема (~ 50%) и низкое MgO (30%). Гриналит $\text{Fe}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$,

Кронштедит $\text{Fe}_6[\text{Fe}_2+\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ и бертьерин $\text{Fe}_6[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ отвечают некоторым окисленным хлоритам.

Гроувсит – марганцевый аналог бертьерина.

Амезит $(\text{Mg}, \text{Al})_6[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ – аналог корундофилита, но с одинарными кремнекислородными слоями.

Кристаллографическая характеристика:

Сингония моноклинная.

Класс симметрии. Призматический – Cm, C₂ или C_{2/m}.

$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – серпентин, змеевик (Молярная масса = 277,11; состав, %: MgO 43,63; SiO₂ 43,37; H₂O 13,00; Mg 26,31; Si 20,27; O 51,96; H 1,46). В виде примесей содержат обычно FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ и др. Структурная формула $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$. Разновидности серпентина – хризотил и антигорит. Моноклинная сингония; a = 14,66, b = 18,5, c = 5,33 Å; β = 93°16'. В таблице 1.1 приведена дифракционная характеристика природного серпентина (Урал).

Таблица 1.1 – Дифракционная характеристика природного серпентина (Урал)

d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
7,38	10	1,789	6	1,304	8
4,619	4	1,738	2	1,277	6
3,661	10	1,655	2	1,164	4
2,625	4	1,530	10	1,100	2
2,487	10	1,500	8	1,074	2
2,141	8	1,411	6	1,057	2
1,966	4				

Габитус кристаллов – тонкие волокна, цвет – темно-зеленый и буровато-зеленый, желтоватый, желто-зеленый, блеск стеклянный, жирный; $n_g=1,545–1,561$, $n_0=1,532–1,552$, по другим данным $n_g=1,511–1,571$, $n_m=1,502–1,570$, $n_p=1,490–1,560$; обычно оптически отрицателен, $2V$ – колеблется в широких пределах. Плотность $2,5–2,7$ г/см³. В кислотах разлагается.

Хризотил. Спутанно-волокнистая разновидность серпентина; хризотил параллельно-волокнистого строения называется хризотил-асбестом. Формулы $Mg_6Si_4O_{10} \cdot (OH)_8$. Моноклинная сингония; $a=14,66$, $b=9,24$, $c=5,33$ Å; $\beta=93^{\circ}16'$; $Z=1$. Дифракционная характеристика d , Å: 7,33(9); 4,604(7); 3,695(10); 2,163(9); 1,724(4); 1,528(10). Габитус кристаллов – волокна; цвет – зеленый, желтый, серый; $n_g=1,555$. $n_m=1,543$ (вычисленный), $n_p=1,542$; по другим данным $n_g=1,54–1,55$, $n_p=1,53–1,54$; (+) $2V=30–35^{\circ}$; спайность совершенная по (001) и несовершенная по (110) под углом 130° . ДТА: (-) 100–150 и (-) 700–800°C (ступенчатая дегидратация); (+) 800–900°C (кристаллизация нового соединения). При нагревании основная масса воды ($\sim \frac{2}{3}$) выделяется при температурах до 110°C, остальная масса – при температурах от 110 до 370°C. Химически связанная вода удаляется при нагревании до ~700°C. $T_{пл}=1550$ °C. Коэффициент теплопроводности 0,35 – 0,41 Вт/(м·град). Плотность 2,4–2,6 г/см³. Твердость 2–3. В HCl растворяется. Обладает высокой прочностью на разрыв по оси волокон. Прочность

недеформированных волокон на растяжение ~2156–3577 МПа. Природный асбестовый минерал. Синтетически получают гидротермальным синтезом под давлением при температуре <500°C.

Антигорит. Разновидность серпентина в виде листовых агрегатов. Варант формулы $Mg_6Si_4O_{10} \cdot (OH)_8$. Может содержать небольшие количества железа и алюминия. Моноклинная сингония; $a = 5,3$, $b = 9,25$, $c = 13,52$ Å; $\gamma = 91^\circ 4'$; $Z = 2$. Дифракционная характеристика (d , Å): 7,30; 3,63; 2,52. Габитус кристаллов – пластинки с совершенной спайностью по (001), чешуйки; цвет зеленоватый, коричневатый или желтоватый; $n_g = 1,571$, $n_m = 1,570$, $n_p = 1,560$; (-) 2 V – средний. Плотность 2,55–2,58; 2,62 г/см³. Твердость 2–2,5. Природный минерал. Может быть получен искусственно.

1.2 Применение серпентина

На сегодняшний день в строительной промышленности серпентинизированные горные породы находят свое применение в качестве заполнителей для бетонов (щебня). Также в разное время были попытки применения в таких строительных материалах и изделиях, как вяжущее для растворов и бетонов; газобетонные смеси; автоклавный кирпич; керамическая изделия (майоликовые изделия и керамическая плитка); глазурь и эмаль; минеральная вата и каменное литье. Наиболее перспективным направлением является применение серпентинов в качестве сырьевого материала для производства керамики, вяжущего для строительных растворов и материалов автоклавного твердения.

Одним из важных направлений использования серпентиновых отходов является производство смешанных вяжущих. Известно, что серпентиновые породы при термообработке (650–700 °C) разлагаются с выделением оксида магния и других активных минералов, способных к твердению при затворении растворами солей сульфатов и хлоридов. Учитывая то, что затворение продуктов обжига сульфатами вместо хлоридов способствует понижению гигроскопичности, возникает вопрос о том, более

дешевых материалов, способных в смеси с магнезиальным (серпентиновым) вяжущим играть роль сульфатного затворителя. Одним из таких продуктов является фтор-аигидрит, который является отходом производственной линии плавиковой кислоты. В чистом виде его используют в качестве вяжущего вещества, но он твердеет очень медленно, поэтому процесс его гидратации необходимо идентифицировать. Эффективными регуляторами сроков схватывания являются добавки, механизм действия которых заключается в щелочией активации безводного сульфата кальция. Таким образом, совместное использование магнезиального вяжущего из серпентинов и фторангида эффективно, т. к. в комплексном вяжущем фторангидрит является «затворителем» магнезиального вяжущего, а MgO является активатором фтораигидрита, это обуславливает повышенные технические свойства. Кроме того, комплексное вяжущее затворяется водой и пропадает необходимость приготовления в строительном производстве жидкого затворителя, уменьшается гигроскопичность получаемых композиций, а синергетический эффект от совместного применения серпентинового магнезиального вяжущего и фтораигидрита в комплексе позволяет получать прочность на 15–20 % выше прочности каждого компонента. Получаемое вяжущее можно эффективно применять в производстве отделочных материалов: шпаклевок и штукатурок для внутренних работ.

Другим примером использования серпентиновых пород является производство керамических материалов. Были выявлены следующие керамические свойства серпентиновых пород (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Керамические свойства серпентиновых отходов

Свойство	Значение
Тонкость помола – остаток на сите 02	не более 15 %
Предел пластичности	32,4 %
Предел раскатывания	19,4 %
Число пластичности	13,0 %
Рабочая влажность	26 %
Воздушная усадка	4,9 %
Огневая усадка (при $t_{обж}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	17 %
Водопоглощение (при $t_{обж}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	17,5 %

Исходя из полученных данных, сырье пригодно для применения в качестве керамического и относится по ГОСТ 9169-75 к среднепластичному.

Эти данные определяют полусухой способ формования, что обеспечивает максимальную прочность и плотность сырья. В ходе исследования также выявили, что наиболее эффективной добавкой, снижающей температуру обжига, является хлорид магния, также положительный эффект дает оксид железа. При использовании MgCl_2 прочность образцов возрастает при температуре обжига $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 2 раза относительно бездобавочного материала. После обжига серпентиновой шихты получается керамический материал с прочностью 10–20 МПа. Отсюда следует, что серпентины пригодны для производства стеновой керамики типа пустотного кирпича. На основе серпентинового сырья можно получить прочный строительный камень путем автоклавного синтеза. Природные водные силикаты магния после обжига в тонкоизмельченном состоянии при затворении водой схватываются и твердеют и при нормальной температуре.

Известно, состав силикатных материалов, таких как силикатный кирпич и камни, включает две обязательных составляющих:

- 1) силикатный компонент, например, кварцевый песок, кварцевая пыль или некоторые природные силикаты с избыточной поверхностной энергией;
- 2) щелочной компонент, например, оксиды или гидроксиды кальция и магния. Наиболее эффективными являются составы с использованием в

комплексе хризотил-асбеста в качестве сплакатного компонента и извести в качестве щелочного. Введение в состав песка является нецелесообразным, так как оно не оказывает упрочняющего действия на матрицу, так как отходы хризотил-асбеста сами являются синтетическим компонентом и им требуется щелочная активация. Добавка хлорида магния оказывает положительное влияние на прочность материала, являясь активатором синтеза новых гидросиликатов в твердеющей системе, являющихся каркасом и обеспечивающими прочность. При использовании серпентиновых пород в этой области производства стройматериалов можно получать стекловой кирпич, аналогичный по свойствам синтетическому, с маркой по прочности не ниже М50. Следовательно побочные продукты промышленности – отходы дробления хризотил-асбеста, состоящие преимущественно из серпентина, являются перспективным сырьем для производства строительных материалов. Материалы, получаемые с их применением, не уступают по свойствам аналогичным строительным материалам, при этом решается важная экологическая проблема утилизации накопленных отвалов пород.

Периклазовые порошки после затворения их кислотой дают тестообразные массы, способные отвердевать с образованием достаточно прочного материала. Эти материалы представляют большой интерес в различных областях строительства.

Такие материалы на основе фосфатных вяжущих, как жаростойкие и огнеупорные бетоны, клеп и покрытия, футеровочные материалы, керамоподобные материалы, зубные цементы, электрополимерные цементы и материалы, а также вяжущие, укрепляющие грунты, в настоящее время находят широкое применение.

Фосфатные вяжущие системы представляют собой гетерогенные смеси твердое – жидкое характеризующиеся достаточно высокими концентрациями дисперсной фазы. Твердение таких систем происходит в условиях тесного контакта твердых частиц, причем процесс сопровождается

постепенным и аростанием содержания твердой фазы как за счет физических факторов, так и за счет химического связывания жидкости затворения.

1.3 Твердение серпентин-фосфатных композиций

Твердение фосфатных вяжущих происходит при комнатной температуре или при нагревании в результате химического взаимодействия цемента с жидкой фазой. Продуктами взаимодействия являются кислые фосфаты либо гидраты средних фосфатов. При нагревании выше 100°C и новообразования подвергаются реакции поликонденсации, в результате которой образуются полимерные фосфаты различных типов и происходит упрочнение вяжущего.

Вяжущие и другие свойства фосфатов определяются главным образом двумя структурными особенностями. Во-первых, почти во всех соединениях фосфор проявляет устойчивую структурную координацию с тетраэдрической симметрией, соответствующей sp^3 -гибридизацией его электронного облака. В фосфатах группировка PO_4 является фундаментальной структурой единицей, которая сохраняет приблизительно тетраэдрическую форму во всех известных соединениях. Каждая из четырех связей имеет в определенной степени π -характер. Образование π -связей повышает кратность связей P – O в тетраэдре PO_4^{3-} , причем изменение кратности одинаково для всех связей. Во-вторых, фосфаты способны образовывать различные соединения: полип-, мета-, ультрафосфаты. В них различают четыре структурные группы – изолированные, концевые, средние, разветвленные.

Фосфаты, содержащие только изолированные группы, составляют класс ортофосфатов, а состоящие из одних средних групп – класс метаfosфатов (или кольцевых фосфатов). Полифосфаты содержат концевые и средние, а ультрафосфаты еще и разветвленные группы.

В изолированных группах распределение π -связей примерно одинаково (в отсутствии катиона, т.е. в растворах), кратность связей около 1,25, а

вяжущие свойства минимальны. В конденсированных фосфатах, если принять кратность связей в мостиковой группировке равной единице, кратность связей в концевых группах повышается до 1,33 (расстояние Р – О = 1,51 Å), в срединных до 1,5 (1,48 – 1,49 Å), в точках разветвления до 2 (1,46 Å). При переходе от незолированной группы к копьевой, а затем к срединной и разветвленной неравномерность повышения π-связей повышается. Этим объясняются высокие вяжущие свойства у фосфатов, содержащих срединные и разветвленные группы. Поэтому для повышения прочности фосфатных вяжущих в их состав вводят наполнители, способствующие образованию мета- и ультрафосфатов. Приведенные выше распределение кратностей связей Р – О несколько меняются под влиянием катионов. В некоторых случаях образуются сверхветвистые группы, имеющие точки разветвления в четырех направлениях. Например, сверхветвистая группа в конденсированном фосфате алюминия

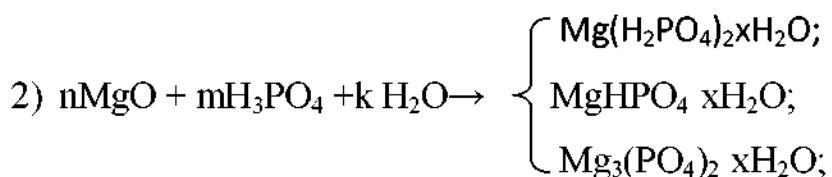
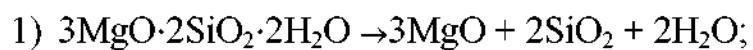
Вяжущие свойства фосфатов, наряду со способностью образовывать полимерные структуры, которые реализуются только при нагревании, объясняются еще тем, что они способны образовывать спиральные межмолекулярные водородные связи. Это свойство характерно для кислых и гидратов средних фосфатов и обусловливается подвижностью облака π-электронов в связях Р – О. Водородные связи между молекулами связки и на границе между связкой и поверхностью наполнителя обеспечивают образование механически прочной структуры (уже при комнатной температуре).

Таким образом, твердение, а затем упрочнение при нагревании материалов на фосфатных связующих объясняются появлением двух основных механизмов: образованием водородных связей и полимеризацией фосфатов. Очевидно, что при низких температурах (ниже 100 °С) действует преимущественно первый механизм, а с повышением температуры обработки, в условиях образования полифосфатов – второй.

Для придания фосфатным материалам определенной совокупности свойств их часто обрабатывают при температуре 100 – 600°C, а эксплуатироваться они могут и при более высоких. При этом прочностные свойства их меняются в зависимости от характера изменения интенсивности всех факторов, ответственных за прочность. Водородная связь может существовать до 400 – 700°C, пока в матерiale содержится вода. Полимерная структура может сохраняться в зависимости от состава связки до различных температур – до 300°C. Переход сложных поли-, мета- и ультрафосфатов в проприо- и ортофосфаты приводит к снижению прочности фосфатных материалов в интервале температур 600 – 1000°C обычно на 40 – 50 %.

Следует отметить, что твердение фосфатных вяжущих протекает по механизму, характерному для большинства минеральных вяжущих, т. е. наблюдаются обычные три стадии твердения: индукционный период выкристаллизации, индукционный период структурообразования и период упрочнения вяжущего.

Химические реакции, происходящие при твердении:



где $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \ x\text{H}_2\text{O}$ – однозамещенные фосфаты магния;

$\text{MgHPO}_4 \ x\text{H}_2\text{O}$ – двухзамещенные фосфаты магния;

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \ x\text{H}_2\text{O}$ трехзамещенные фосфаты магния.

Так как в исследуемых системах содержание оксида магния мало, сначала образуются однозамещенные фосфаты магния, которые со временем могут перейти в двухзамещенные и трехзамещенные фосфаты магния.

У однозамещенного фосфата магния растворимость по сравнению с двухзамещенным и трехзамещенным выше, у него низкая водостойкость, следовательно, необходимо добиться того, чтобы как можно больше

одиозамещеного фосфата магния перешло в двухзамещенный и трехзамещенный.

1.4 Влияние технологических факторов и состава на процессы структурообразования и свойства серпентин-фосфатных комиозий

Интенсивность химических реакций является основным фактором, определяющим способность вещества обладать вяжущими свойствами. Изучая характер протекания химических реакций между оксидами и фосфорной кислотой, Кииджери пришел к выводу, что при нормальных условиях происходит твердение только умеренно реагирующих комиозий, содержащих слабоосновные или амфотерные оксиды.

На качество фосфатных материалов влияет также степень завершения процесса отверждения цементирующей фазы, которая характеризуется формированием достаточно жестких и прочных структур и образованием химических соединений, стойких к воздействию воды, влажного воздуха, агрессивных сред, нагреванию. Например, для фосфатных строительных материалов, эксплуатируемых в атмосферных условиях, температура отверждения определяется получением водостойких продуктов. Такими конечными продуктами отверждения, обладающими достаточно высокой степенью водостойкости, являются средние и основные соли фосфорной кислоты.

Прочность цементирующей фазы, а, следовательно, и всего фосфатного материала в значительной степени зависит от выбора затворителя и его концентрации. Массы на ортофосфорной кислоте имеют более высокую прочность по сравнению с составами на основе синтезирующих фосфатных связующих. Однако последние термодинамически более стабильны и, соответственно, материалы на их основе при высоких температурах (700 – 900 °C) разупрочняются в меньшей степени.

Значительное влияние на качество фосфатных материалов оказывает состав связующих, незначительное изменение которого приводит к резкому изменению основных характеристик материала. Выбор состава фосфатных связующих во многом определяет термическую стойкость фосфатов.

Обобщение о вяжущих свойствах в системе $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ($x, y = 1, 2, 3$) сделано в работах Л. Г. Судакаса, С. Л. Голынко-Вольфсон. Характер проявления вяжущих свойств они объяснили ионным ионенцелом катиона оксида: по мере уменьшения ионного ионенцела наблюдается ускорение процесса взаимодействия оксида с кислотой, соответственно ускорение процессов схватывания и твердения. Более общая закономерность проявления вяжущих свойств получена при учете величины энергии кристаллических решеток оксидов. Установлено, что оксида MgO с энергией кристаллических решеток, равной 3600 – 4000 кДж/моль создают твердеющие при комнатной температуре композиции только после предварительного обжига до температуры 1000 – 1200 °С. Показанная закономерность основана на том, что реакции взаимодействия оксидов с H_3PO_4 сопровождается разрушением кристаллической структуры исходного оксида и не связана со строением внешнего электронного слоя катиона.

Все три рассмотренные закономерности не являются достаточно строгими, так как способность к формированию структур твердения зависит от многих не учтенных в них факторов: степени дисперсности, условий и способов получения оксидов, наличия дефектов структуры, и все же эти закономерности позволяют при первом приближении прогнозировать свойства и регулировать сроки схватывания и твердения фосфатных вяжущих в системе оксидные соединения – H_3PO_4 .

В системе оксид магния – H_3PO_4 наблюдается зависимость характера твердения от величины приведенного теплового эффекта реакций, если допустить, что в результате реакций образуются средние фосфаты. Приведенный тепловой эффект получается делением величины теплового эффекта реакции на число молей воды, участвующей в реакции.

В случае когда оксидом является MgO, приведенный тепловой эффект реакции находится в пределах $-850 < Q_n < -500$ Дж/моль. Твердение наблюдается только после пассивации обжигом.

Обнаружена корреляция между условием твердения системы оксид – H₃PO₄ и энергией связи Me – O в оксидах. Системы, имеющие оксиды со значениями энергии связи Me – O 150,5 – 242,9 кДж/моль, (к ним относится MgO) формируют структуры твердения при комнатных температурах.

Основным фактором, определяющим технологию изготовления фосфатных материалов, является обеспечение определенной «соподчиненности» структурообразования и интенсивности химического взаимодействия порошковой части вяжущего со связующей. Выполнение этого условия, т. е. регулирование сроков схватывания и твердения, может быть достигнуто несколькими путями.

Для уменьшения скорости взаимодействия основных материалов с фосфатной связующей используются следующие методы.

1. Уменьшение активности фосфатной связующей увеличением степени замещения ионов H⁺ ионами металлов – Mg²⁺ или введением в состав связующей других минеральных кислот и солей.
2. Уменьшение активности порошковой составляющей вяжущего обжигом при высоких температурах.
3. Уменьшение активности порошковой части вяжущего предварительным переводом ее в стеклообразное состояние.
4. Наложение на поверхность активных компонентов порошковой части органической и неорганической пленок, медленно реагирующих с фосфатной связующей.

Для увеличения интенсивности взаимодействия кислых и полукислых материалов с фосфатным связующим увеличивают тоннин помола порошков, в их состав вводят более активные оксидные и другие добавки, повышают активность фосфатных связующих изменением их концентрации, повышение температуры вяжущего и введением в состав связующего катионов Mg.

Рассмотренные закономерности проявления вяжущих свойств, установленные на основе экспериментальных данных, относятся к фосфатным системам типа оксид – H_3PO_4 . Однако они могут быть использованы при анализе и более сложных систем типа оксидные соединения – фосфатное связующее.

ВВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

Таким образом, эффективным и сиользованием сериентновых отходов является производство сериентинфосфатных вяжущих. Сериентновые иорошки после затворения их кислотой дают тестообразные массы, способные отвердевать с образованием достаточно прочного материала. Материалы на основе фосфатных вяжущих, такие как жаростойкие и огнеупорные бетоны, клеи и покрытия, футеровочные материалы, керамоидобные материалы, зубные цементы, электронзоляционные цементы и материалы, а также вяжущие, укрепляющие грунты находят свое широкое применение.

Известно, что магниевые композиции твердеют с образованием однозамещенного, двухзамещенного и трехзамещенного фосфатов магния. В начале реакции из-за большого количества кислоты чаще образуется однозамещенный фосфат магния, повышающий растворимость материала. В конце реакции чаще образуется трехзамещенный фосфат магния, который положительно влияет на водостойкость материала.

Необходимо выявить отличия процессов твердения сериентно-фосфатных композиций от магниево-фосфатных композиций.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы:

Исследование процессов твердения серпентин-фосфатных систем.

Задачи работы:

1. Выявить зависимости влияния температуры, концентрации воды и ортофосфорной кислоты на скорость и интенсивность протекания реакции.
2. Рассмотреть, какие химические процессы протекают на разных этапах твердения серпентин-фосфатных систем.
3. Выявить влияние факторов твердения (температуры, концентрации воды и ортофосфорной кислоты) на состав и свойства получаемых серпентин-фосфатных систем.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

2.1 Исходные материалы

2.1.1 Серпентин

Дробление серпентина происходило на щековой дробилке, помол ввиброицирателе в течение 10 минут. Остаток на сите 008 составлял 12–14 %.

Рентгенограмма исходного серпентина представлена на рисунке 2.1.

На рентгенограмме виден следующий фазовый состав исходного серпентина:

- серпентин (d/n 7,2389; 4,7401; 4,5903; 3,6536; 2,4476; 2,149; 1,8336; 1,7928; 1,7469; 1,5375 Å);
- магнезит (d/n 3,5245; 2,7627; 2,5061; 2,3593; 1,5024 Å).

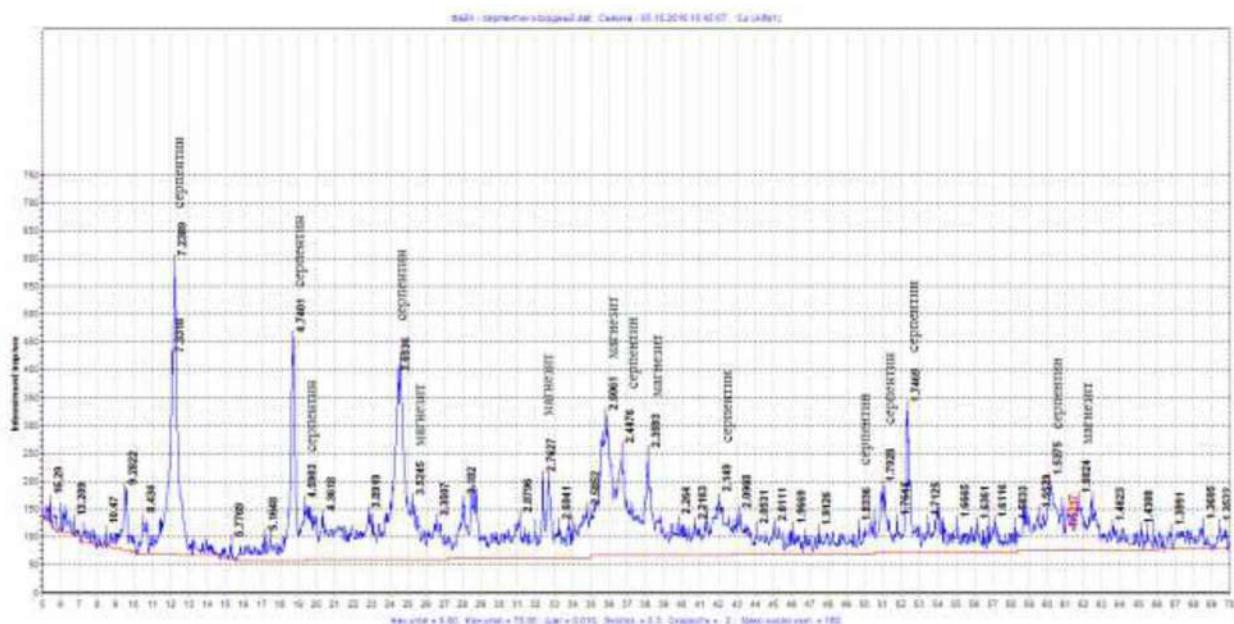


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма исходного серпентина

2.1.2 Ортофосфорная кислота

Требования, предъявляемые к качеству ортофосфорной кислоты, соответствуют ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)»(таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Физико-химическим показателям ортофосфорная кислота

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1213 0023 08	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1213 0022 09	Чистый (ч.) ОКП 26 1213 0021 10
1. Внешний вид и цвет	Должен выдерживать испытание по определению внешнего вида и цвета		
2. Массовая доля ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), %, не менее	87	85	85
3. Плотность ρ^{20} , г/см ³ , не менее	1,71	1,69	1,69
4. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,05	0,1	0,2
5. Массовая доля летучих кислот (CH_3COOH), %, не более	0,0004	0,0010	0,0015
6. Массовая доля нитратов (NO_3), %, не более	0,0003	0,0005	0,0005
7. Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,0005	0,002	0,003
8. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0001	0,0002	0,0003
9. Массовая доля аммонийных солей (NH_4), %, не более	0,0005	0,002	0,002
10. Массовая доля железа (Fe) %, не более	0,0005	0,001	0,002
11. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00005	0,0001	0,0002
12. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0005	0,0005	0,001
13. Массовая доля веществ, восстанавливающих $KMnO_4(H_3PO_4)$, %, не более	0,003	0,005	0,05

Определение внешнего вида и цвета.

Реактивы, посуда:

1. Пробирка – П-2-10-90 из бесцветного стекла по ГОСТ 25336.
2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Проведение анализа:

5 см иреиарата иомещают в иробирку из бесцветного стекла. В другую такую же иробирку иомещают 5 см дистиллированной воды.

При налнчин в иробе кристаллов иробирку с иробой следует оиустнть в воду, имеющую температуру 23–25°C, для расилавления кристаллов.

Преиарат считают соответствующим требованиям настоящего стандарта, если ири сравнении с дистиллированной водой ио оси иробирки он будет ирозачным, бесцветным и не будет содержать взвешенных частниц.

Концентрация ортофосфорной кислоты, исиользуемой во время исследований, равна 70 %. Ортофосфорная кислота, исиользуемая во время исследований, соответствует требованиям действующего ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)».

2.2 Методы исследования

2.2.1 Дериватографический анализ

Дериватографический анализ основан на одновременном измерении массы и энталпиии анализируемого материала в ироцессе нагревания. В ходе дериватографического анализа для одной единственной иробы одновременно заисываются четыре кривых: ДТА, ТГ, ДТГ и Т (рисунок 2.2). Кривая Т – всиомогательная; ироецируя на нее соответствующие точки основных кривых, можно найти температуры фазовых иревращений и химических реакций анализируемого материала.

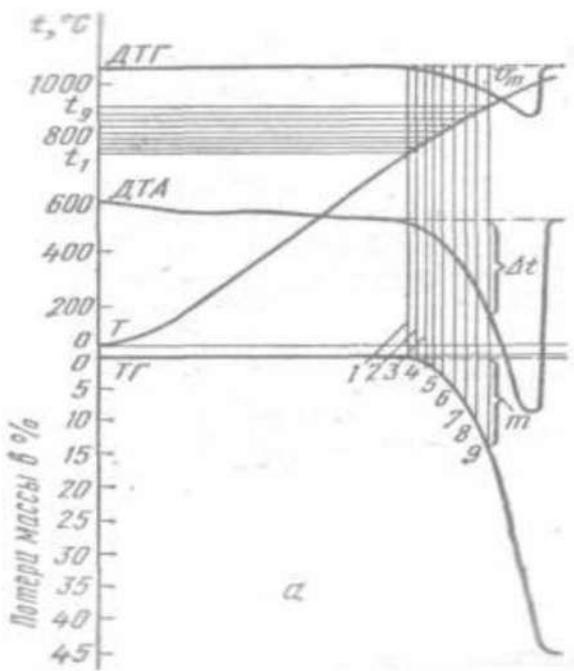


Рисунок 2.2 – Дериватограмма, общий вид, расчет энергии активации

Аппарат для съемки дериватограмм – дериватограф STAPCLuxx 409 фирмы Netsch включает в себя инфракрасную отражательную печь, которая обеспечивает быстрый подъем температуры; терморегулятор, с помощью которого задается скорость нагрева; высокочувствительные весы, которые фиксируют относительное изменение массы вплоть до величины 10^{-7} ; держатели образцов (тигли и блоки), в которые помещают анализируемый материал и эталон; термопары, с помощью которых измеряется температура образца и разность температур образца и эталона. Дериватограф снабжен безынерционным пишущим механизмом (фоторегистрирующим или цифровым) для непрерывной записи кривых нагревания. Цифровая регистрация с машинной обработкой результатов избавляет экспериментатора от рутинной работы и облегчает расшифровку дериватограмм.

Используя в исследованиях методы термографии, следует иметь в виду, что форма получаемых кривых в некоторой степени зависит от ряда экспериментальных факторов: скорости нагрева, величины навески, степени ее измельчения и плотности упаковки, вида эталона. При медленном нагреве термические пики получаются размытыми и трудно поддаются расшифровке,

а при высокой скорости нагрева – четкими, но сдвинуты в сторону более высоких температур. При вслучивании или сильной усадке образца в ходе нагревания базисная линия на кривой ДТА отклоняется от горизонтального положения и на ней появляются «ложные пики».

Величина навески составляла от 50 мг до 100мг: чем сплее тепловой эффект, тем меньшей навеской можно обойтись при анализе.

Материал при подготовке к анализу измельчают в порошок, поскольку мелкие частицы быстрее прогреваются по всему объему. Если образец для анализа не измельчен, то пики будут сдвинуты в сторону более высоких температур. Однако следует помнить, что чрезмерное измельчение может привести к разрушению структуры материала и, как следствие, к исчезновению одних пиков, появлению других. Измельчение проводят в агатовой ступке агатовым пестиком. Применение металлических или фарфоровых ступок приводит к загрязнению анализируемого вещества материалом ступки.

Плотность упаковки образца, помещаемого в тигель, должна быть однородной, чтобы его теплопроводность по всему объему оставалась постоянной. Если в процессе нагревания происходит вслучивание или усадка образца, возникают воздушные зазоры между частицами образца и стенками тигля – теплопроводность уменьшается, а на кривой ДТА появляются ложные пики – базисная линия отклоняется от горизонтального положения.

Таким образом, кривые нагревания воспроизводятся не так хорошо, как, например, результаты рентгенографического или спектрального анализа. Тем не менее, термография – это один из основных инструментальных методов анализа сырья для производства строительных материалов, изучения процессов структурообразования и разрушения строительных материалов.

Исследования проводили на приборе дериватограф STAPCLuxx 409 фабрики Netsch. Скорость подъема температуры 10 °C в минуту, максимальная температура 1000 °C. Съемку проводили в среде азота в корундовых тиглях.

2.2.2 Калориметрический метод исследования

Калориметрия представляет собой способ измерения теплового эффекта самых разнообразных химических, биохимических и физических процессов. Очень часто измеряемой величиной оказывается теплота сгорания органических соединений или теплота некоторых других реакций, например, метаболических процессов или реакций соединения.

Принцип калориметрических измерений состоит в том, что, проводя в калориметре исследуемый процесс, наблюдают изменение состояния калориметрической системы, и по величине этого изменения судят о количестве теплоты, выделенной (или поглощенной) при этом процессе. Конструкция калориметра определяется температурным интервалом, требуемой точностью и видом измеряемого теплового эффекта.

При взаимодействии вяжущих веществ с водой или водными растворами солей, в том числе и с добавками, наблюдаются довольно сложные процессы, протекающие с выделением тепла Q и позволяющие оценить особенности:

- смачивания вяжущего;
- адсорбционных процессов на поверхности вяжущих минералов;
- химических реакций в поверхностном слое частиц вяжущего, с образованием мембранны из новообразований, и адсорбцию на них вводимых добавок;
- изменения длительности индукционного периода;
- тепловыделения в области активного процесса твердения;
- интенсификации или замедления темпов твердения;
- процессов перекристаллизации метастабильных гидратных фаз;
- изменения количества прореагированного цемента при введении добавок разного действия;
- поведения добавок в комплексах;

- действия добавок-регуляторов скорости твердения в летний и зимний периоды и т.д.

Пример калориметрической кривой дан на рисунке 2.3.

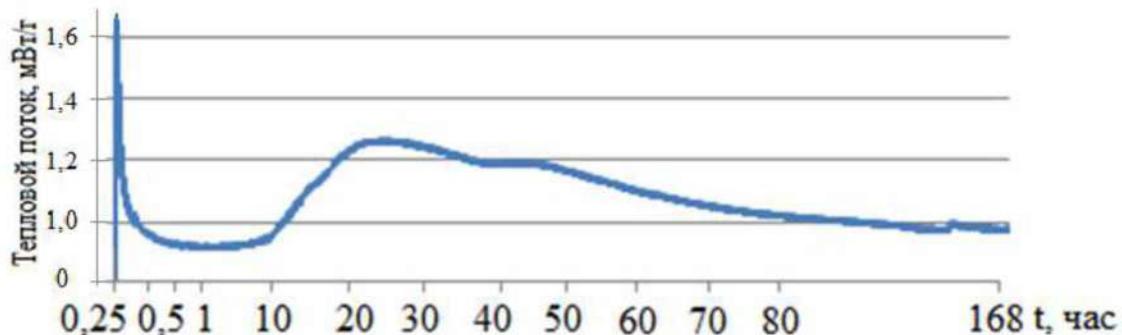


Рисунок 2.3 – Вид калориметрической кривой при гидратации цемента

Определяется внутренняя энергия вещества системы в Вт/г, Вт/кг, Дж/моль, кДж/моль, Дж/г или Дж/кг.

Воздействие комплексных добавок на процессы, протекающие в вяжущем при гидратации и твердении, могут проявляться в виде аддитивного – суммарного эффекта, синергетического – превышающего суммарный вклад используемых добавок, а также суперпозиционного – наложение влияния активных компонентов и антагонистического – вызывающего негативные явления.

Добавки любого типа и механизма действия вызывают или ускорение или замедление темпов твердения, а значит тепловыделения.

Оценивают в вяжущих системах в основном следующие кинетические параметры:

- продолжительность индукционного периода;
- скорость тепловыделения;
- тепловыделение при твердении за 24 часа или за другой назначенный период;
- термокинетический анализ раннего твердения вяжущего в присутствии химических и минеральных добавок;
- тепловыделение в более поздние сроки до 7...8 суток,
- совместимость добавок и т.д.

Для исследования особенностей тепловыделения при гидратации вяжущих применяют аднабатический, термосный и изотермический калориметры. В аднабатическом калориметре автоматически поддерживается такая температура, которую в каждый момент времени имеет твердеющее тело. Такой калориметр сложный в конструктивном плане и вносит в исследование довольно значительные неточности. К тому же, повышенная температура в камере ускоряет процесс твердения вяжущих, что искажает получаемый результат.

В изотермическом калориметре на протяжении всего опыта температура сохраняется постоянной, несмотря на тепловыделение, происходящее при твердении вяжущих. Все выделяемое тепло отводится и измеряется.

Для исследования особенностей твердения вяжущих чаще всего используют изотермические калориметры.

Исследование проводили на 8 канальном изотермическом калориметре TAMAir фирмы TAInstruments. Все каналы калориметра двойные, включающие в себя образец и эталон в ампулах объемом 20 мл. Термостат прибора – воздушный, обеспечивает стабильность $\pm 0,02$ °С. Диапазон температур от 5 до 90 °С.

3 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью получения зависимостей технологических свойств закладочных смесей от соотношения вяжущего и заполнителя, вяжущего и битофита, создания математических моделей исследуемых процессов и их статистического анализа, использовалось математическое планирование эксперимента. Оно включает в себя: выбор и обоснование плана эксперимента, проведение опытов по плану с необходимым количеством повторов, математическую обработку результатов эксперимента с целью получения регрессионных зависимостей, анализ полученных зависимостей.

При реализации 3-х факторных экспериментов в работе используются планы второго порядка, позволяющие получать регрессионные зависимости вида:

$$M(x,y) = b_0 + b_1x + b_2y + b_3z + b_{11}x^2 + b_{12}xy + b_{13}xz + b_{23}yz + b_{33}z^2 \quad (1)$$

Таблица 3 – Кодовая матрица факторов

№состава	Код фактора X	Код фактора Y	Код фактора z
1	0	0	0,3
2	1	-1	-1
3	1	-1	1
4	-1	0	1
5	-1	0	-1
6	-1	1	-1
7	-1	1	1
8	-1	1	-0,3
9	0	1	-0,3
10	1	0	0,3
11	0	-1	0,3
12	-1	0	0,3
13	0	1	0,3
14	0	0	1
15	0	0	-1

После экспериментальной реализации плана проводится обработку результатов с помощью программ на ПК, которая включала:

1. Проверку гипотезы равноточности проведенных экспериментов по критерию Кохрена. Для этого определялась величина: z

$$G^{расч} = S_{y_{\max}}^2 / (\sum S_y^2), \quad (2)$$

где $S_{y_{\max}}^2$ – наибольшая в ряду дисперсий.

Рассчитанную по формуле величину сравнивали со значением Г-критерия, в зависимости от уровня значимости α , числа степеней свободы $f=r-1$ и числа опытов N . Ряд дисперсий считается однородным, если выполняется условие:

$$G^{расч} < G^{табл}. \quad (3)$$

2. Расчет коэффициентов регрессионного уравнения;

3. После расчета коэффициентов уравнения регрессии проверяется гипотеза об их значимости сравнением абсолютной величины коэффициента с его доверительным интервалом, рассчитанным по формуле:

$$\Delta_{bi} = t_{\alpha/2} S_{bi}, \quad (4)$$

где t – критерий Стьюдента;

S_{bi} – дисперсия оценок коэффициентов, рассчитывается по формуле:

$$S_{b0} = c_7 S_y; \quad S_{bi} = c_8 S_y; \quad S_{bij} = c_9 S_y; \quad S_{bit} = (c_5 + c_6) S_y, \quad (5)$$

где c_5, c_6, c_7, c_8, c_9 – константы.

Коэффициент считается статистически значимым, когда его абсолютная величина больше доверительного интервала или равна ему:

$$|b_i| \geq \Delta_{bi}. \quad (6)$$

Для проверки пригодности полученного уравнения регрессии вычислялась дисперсия адекватности по формуле:

$$S_{ad}^2 = (\sum (y_{\text{эксп}} - y_{\text{расч}})^2) / (N - (k+1)), \quad (7)$$

где $(k+1)$ – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии; $y_{\text{эксп}}$, $y_{\text{расч}}$ – соответственно экспериментальные и расчетные значения отклика.

Определяли расчетное значение критерия Фишера по формуле:

$$F^{расч} = S_{ad}^2 / S_y^2 \quad (8)$$

Затем его сравнивали с табличным значением F – критерия для степеней свободы, с которыми определялись S_{ad}^2 и S_y^2 , то есть

$$f_{ad} = N - (k+1) \quad (9)$$

$$f_y = N(r - 1), \quad (10)$$

где N – общее число экспериментов в плане; r – число параллельных измерений в каждом опыте.

В случае если $F_{\text{расч}} < F$, то уравнение с вероятностью $p = 1 - \alpha$ адекватно описывает изменение исследуемого свойства от задаваемых параметров и его можно использовать для решения технологических задач.

4МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ СЕРПЕНТИН-ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ТВЕРДЕНИЯ

Для исследований процессов твердения серпентин-фосфатных систем был спланирован и реализован следующий эксперимент: варьировано соотношение серпентин/вода/кислота и температуру тепловой обработки 20°C, 40°C, 60°C, 80°C.

Таблица 4.1 – Концентрации образцов

	Серпентин, %	Вода, %	Кислота, %
1 образец	100	0	21
2 образец	100	15	21
3 образец	100	28	21
4 образец	100	0	35
5 образец	100	15	35
6 образец	100	28	35
7 образец	100	0	50
8 образец	100	15	50

Рассмотрим, какие процессы происходят при твердении серпентин-фосфатных композиций на примере 2-х образцов с концентрацией воды 0%, кислоты 35% и температурами твердения 20°C и 80°C.



Рисунок 4.1 – Микрокалориметрия для образца с концентрациями воды 0%,
кислоты 35% и температурой твердения 20 °C

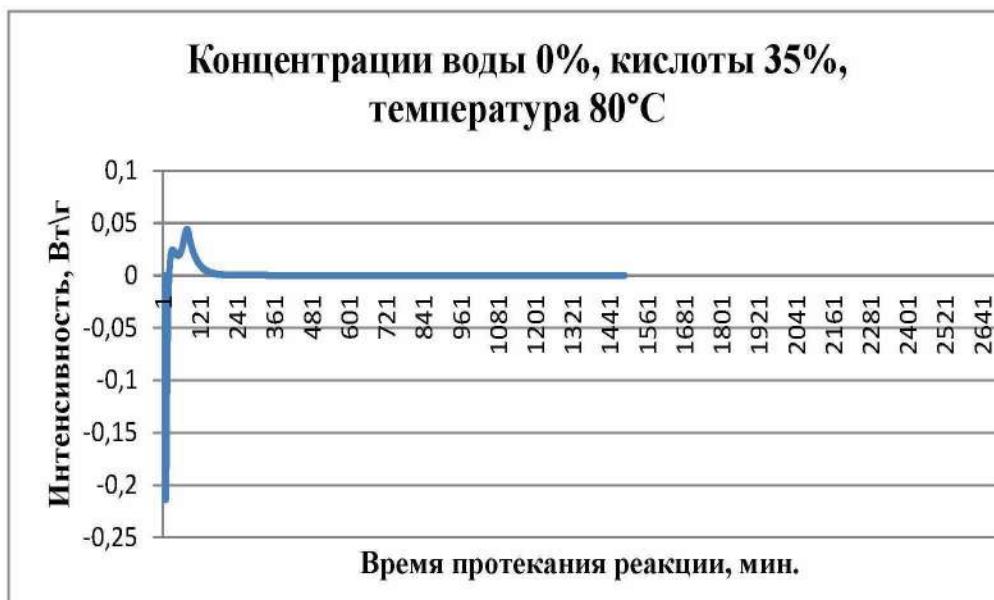


Рисунок 4.2 – Микрокалориметрия для образца с концентрациями воды 0%,
кислоты 35% и температурой твердения 80 °C

Процессы, происходящие при твердении серпентин-фосфатных композиций:

- 1) На рисунке 4.1 при температуре 20°C первый положительный пик обусловлен эффектом смачивания.

На рисунке 4.2 при температуре 80°C этот ник имеет отрицательные значения, что обусловлено иоглощением тепла, которое произошло вследствие опускания пробы в нагретый калориметр.

2) Второй период – процесс гидратации.

На рисунке 4.1 при температуре 20°C процесс гидратации происходит за пределами исследуемых значений. Поэтому на графике мы наблюдаем линию, уходящую в бесконечность.

На рисунке 4.2 процесс гидратации, образование основных минералов фосфатов магния происходит в два этапа:

а) Образование одозамещенного фосфата магния, на графике представлено первым ником с положительным значением.

б) Образование трехзамещенного фосфата магния, на графике представлено вторым, максимальным ником с положительным значением.

3) На рисунке 4.2 последний период характеризуется monotонным затуханием тепловыделения.

Изучив микрокалориметрические графики образцов сернокислых фосфатных композиций (Приложение А), твердение которых происходило при разных температурах и соотношении состава (сернокислый/вода/кислота), выявим зависимости влияния факторов условий, на скорость и интенсивность протекания реакции.

Таблица 4.2 – Сводный калориметрический анализ

№ образца	T = 20°C		T = 40°C		T = 60°C		T = 80°C	
	Время, мии	Интенсивность, Вт/г						
1	3000	0,0000	430	0,0011	80	0,0092	29	0,0293
2	3000	0,0000	253	0,0007	54	0,0076	33	0,0222
3	3000	0,0000	201	0,0007	51	0,0050	33	0,0122
4	3000	0,0000	1207	0,0008	209	0,0071	82	0,0428
5	3000	0,0000	144	0,0009	145	0,0041	83	0,0182
6	3000	0,0000	583	0,0005	289	0,0024	105	0,0117
7	3000	0,0000	2502	0,0005	776	0,0031	158	0,0260
8	3000	0,0000	1409	0,0005	481	0,0030	121	0,0108

На основании полученных данных построим графики (рисунки 4.3–4.6), показывающие скорость и интенсивность протекания реакций в зависимости от трех факторов: концентрации воды, концентрации кислоты и температуры, при которой происходило твердение.



Рисунок 4.3 – Время протекания реакции при температуре твердения 20°C, минут

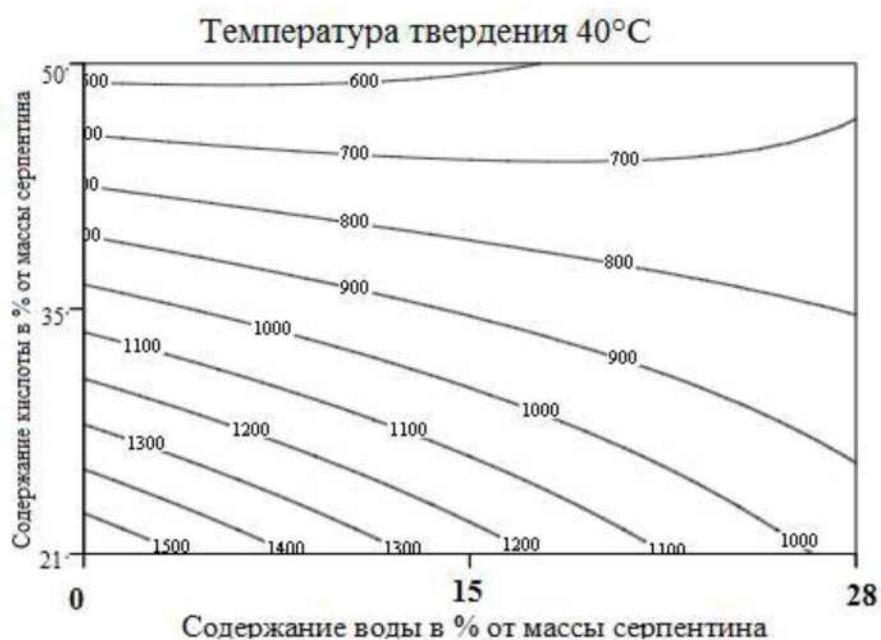


Рисунок 4.4 – Время протекания реакции при температуре твердения 40°C, минут



Рисунок 4.5 – Время протекания реакции при температуре твердения 60°C, минут

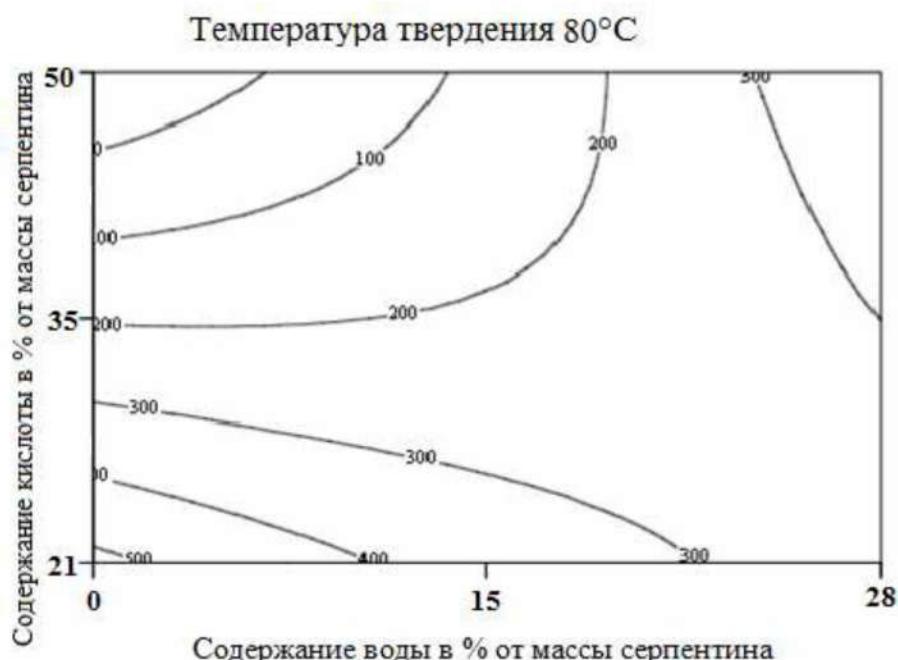


Рисунок 4.6 – Время протекания реакции при температуре твердения 80°C, минут

Из рисунков 4.3–4.6 видно, что реакция формирования трехзамещенного фосфата магния протекает быстрее с увеличением температуры.

Чем меньше затворителя, любой концентрации тем быстрее протекает реакция и тем больше формируется прочного, водо- и жаростойкого трехзамещенного фосфата магния.

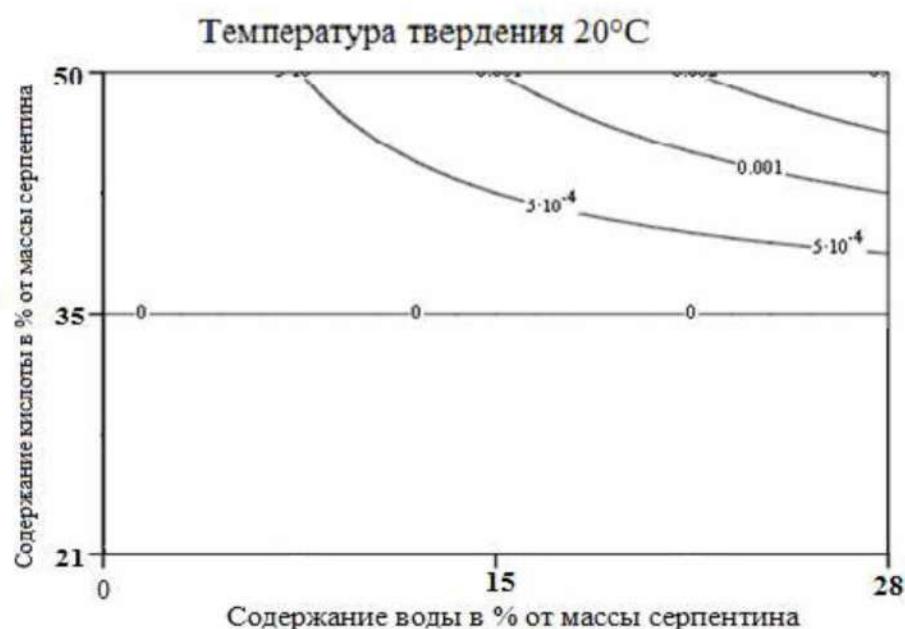


Рисунок 4.7 – Интенсивность протекания реакции при температуре твердения 20°C, Вт/г

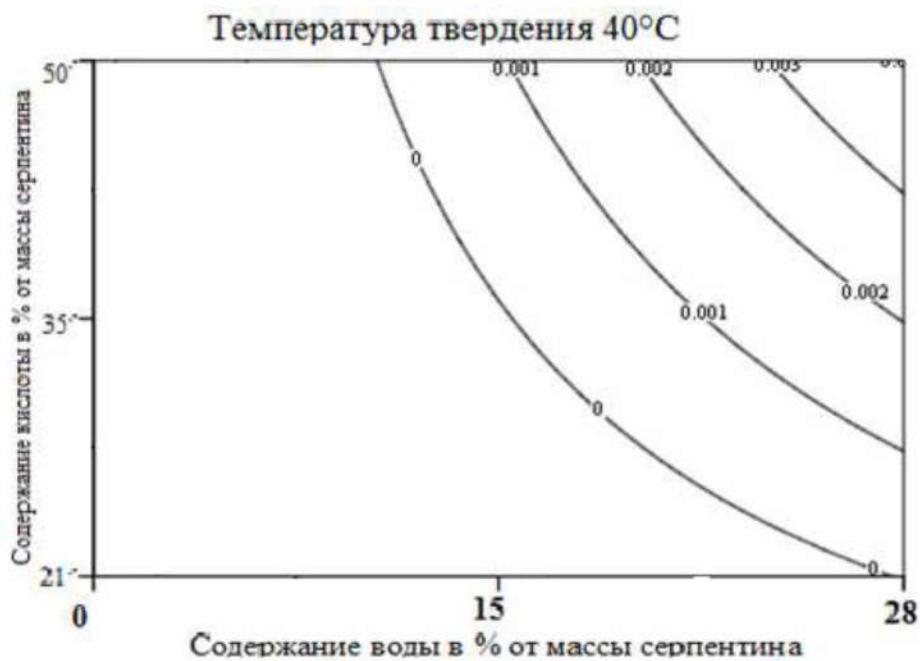


Рисунок 4.8 – Интенсивность протекания реакции при температуре твердения 40°C, Вт/г



Рисунок 4.9 – Интенсивность протекания реакции при температуре твердения 60°C, Вт/г

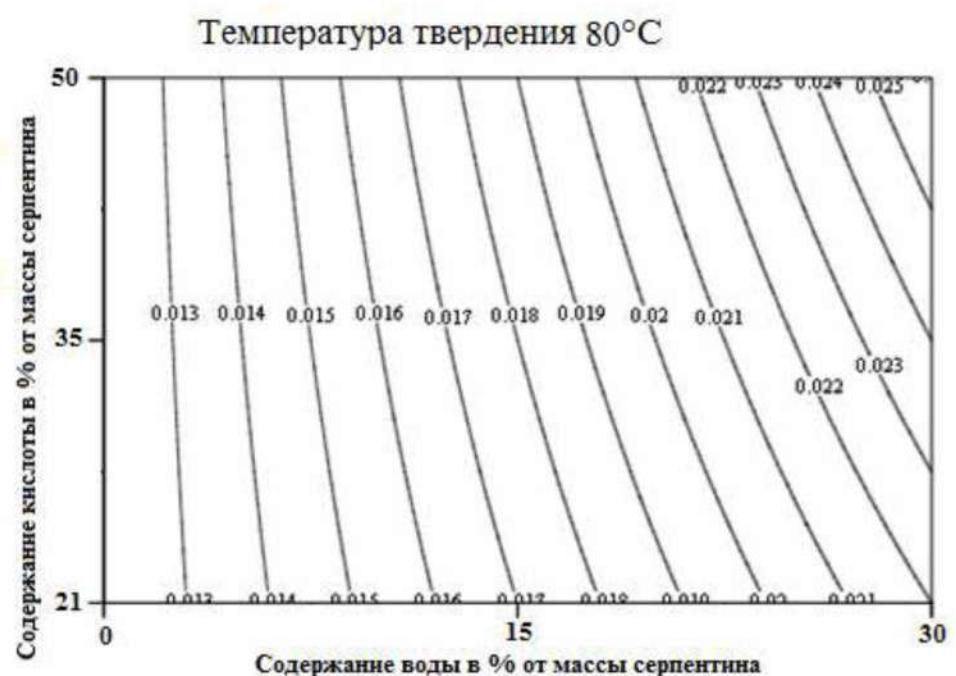
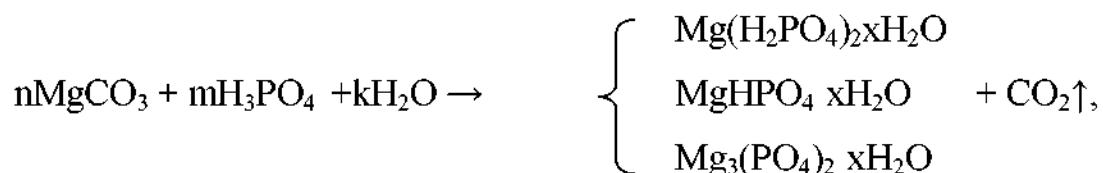


Рисунок 4.10 – Интенсивность протекания реакции при температуре твердения 80°C, Вт/г

Из рисунков 4.7–4.10 видим, что с увеличением температуры, интенсивность реакции образования трехзамещенного фосфата магния

увеличивается. Содержание затворителя также увеличивает интенсивность и протекания реакции.

В процессе калориметрического анализа было выявлено, что образцы при твердении всиучиваются. По литературным данным это связано с образованием паров воды и образованием углекислого газа при реакции:



где $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – одизамещенные фосфаты магния;

$\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – двухзамещенные фосфаты магния;

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ трехзамещенные фосфаты магния.

5 ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТВЕРДЕНИЯ СЕРПЕНТИН-ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ТВЕРДЕНИЯ

Было проведено твердение серпентин-фосфатных композиций при температурах 20, 40, 60 и 80 °Си различных соотношений серпентин/вода/кислота. Концентрации образцов представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Концентрации образцов

	Серпентин, %	Вода, %	Кислота, %
1 образец	100	0	21
2 образец	100	15	21
3 образец	100	28	21
4 образец	100	0	35
5 образец	100	15	35
6 образец	100	28	35
7 образец	100	0	50
8 образец	100	15	50

Проведем термическое исследование полученных продуктов твердения.

Для примера рассмотрим, какие процессы происходят при разложении серпентин-фосфатных композиций с концентрациями воды 0 % и кислоты 21 %, находящем при 20 °С.

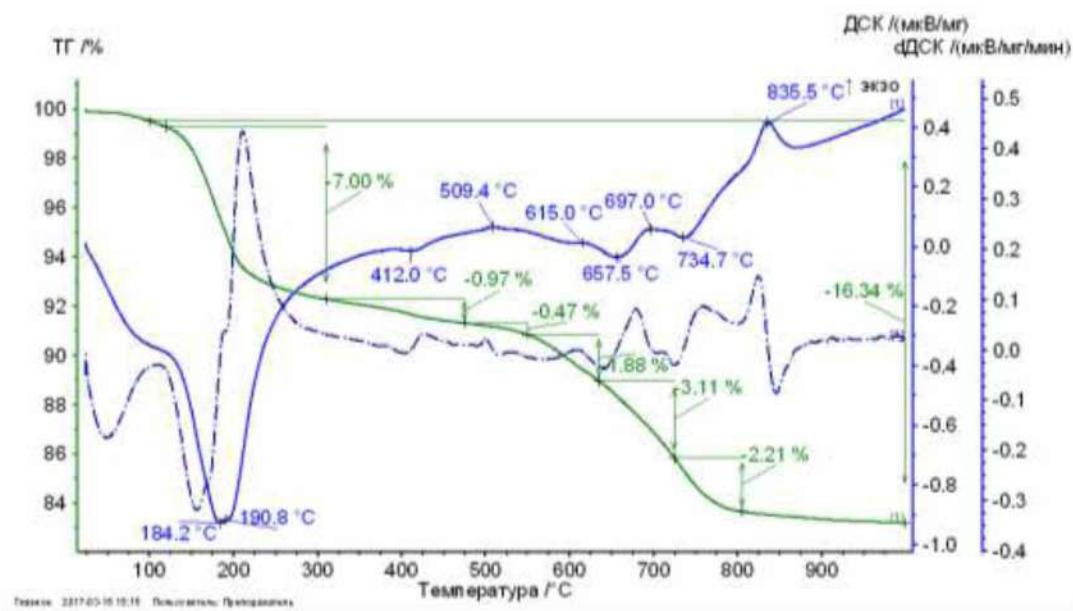
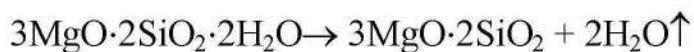


Рисунок 5.1 – Дериватограмма для образца с концентрацией воды 0 % и кислоты 21 % и температурой твердения 20 °C

Процессы, происходящие при разложении серпентин-фосфатных композиций:

- 1) Ступенчатая дегидратация серпентина при температуре от 710 до 805 °C, которая сопровождается эндоэффектом на кривой ДСК и потерей массы на кривой ТГ.

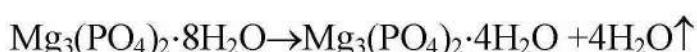
Уравнение реакции дегидратации:



- 2) После разложения серпентина при 835,5°C наблюдается экзоэффект, который соответствует кристаллизации форстерита $3\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$.

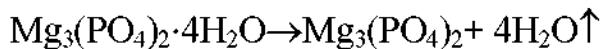
- 3) Дегидратация трехзамещенного фосфата магния, происходящая при температуре от 120 до 310 °C. Сопровождается эндоэффектом на кривой ДСК и потерей массы на кривой ТГ.

Уравнение реакции:



- 4) Дегидратация трехзамещенного фосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ с образованием аморфной массы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ при температуре от 310 до 635 °C. Сопровождается эндоэффектами и экзоэффектами на кривой ДСК и потерей массы на кривой ТГ.

Уравнение реакции:



5) Кристаллизация аморфного $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ происходит при температуре 697°C , при этом на кривой ДСК наблюдается экзоэффект и потеря массы на кривой ТГ.

6) Перекристаллизация SiO_2 . Происходит при температуре $509,4^{\circ}\text{C}$, наблюдается экзоэффект на кривой ДСК и потеря массы на кривой ТГ.

7) Потеря при прокаливании равны 16,34 %.

Необходимо определить количество остаточного серпентина, однозамещенного фосфата магния и трехзамещенного фосфата магния в % от массы исходного серпентина, так как от содержания этих веществ зависят свойства (прочность, водо- и жаростойкость) полученного материала.

Проведем расчет количества остаточного серпентина, однозамещенного фосфата магния и трехзамещенного фосфата магния в % от массы исходного серпентина для материала, полученного при твердении образца при 20°C и имеющих соотношения серпентин/вода/кислота равными 100/0/21.

1. Рассчитаем количество остаточного серпентина в % от массы исходного серпентина.

Содержание остаточного серпентина в % от массы исходного серпентина равно:

$$\frac{11,7}{15,76} \cdot 100 \% = 74,24 \%,$$

где 11,7 – тепловой эффект реакции образования форстерита, протекающий при температурах $800\text{--}870^{\circ}\text{C}$, мкВ/мг;

15,76 – тепловой эффект реакции образования форстерита в пробе чистого сырья, мкВ/мг.

2. Рассчитаем количество однозамещенного фосфата магния в % от массы исходного серпентина.

В интервале температур $120\text{--}310^{\circ}\text{C}$ происходит одновременно разложение серпентина и разложение однозамещенного фосфата магния.

Потеря массы при разложении остаточного серпентина равна:

$$0,43\% \cdot \frac{74,24 \%}{100 \%} = 0,32 \%,$$

где 0,43% – потеря воды при разложении серпентина и разложении однозамещенного фосфата магния в исходном серпентине в % от массы исходного серпентина при температурах 120 – 310 °C;

74,24 % – содержание остаточного серпентина в % от массы исходного серпентина.

Потеря массы при разложении однозамещенного фосфата магния при разложении серпентина равны 7,00 %.

Тогда скорректированная потеря воды для однозамещенного фосфата магния равна:

$$7,00 \% - 0,32 \% = 6,68 \text{ %}.$$

Вычислим количество однозамещенного фосфата магния по потерям воды во время реакции образования однозамещенного фосфата магния:

$$6,68 \% \cdot \frac{254,3 \%}{36 \%} \cdot 0,55 = 25,96 \text{ %},$$

где 254,3 – молярная масса однозамещенного фосфата магния $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г/моль;

36 – молярная масса $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, г/моль;

0,55 – коэффициент, учитывающий потерю массы серпентина в интервале температур 120 – 310 °C.

3. Рассчитаем количество трехзамещенного фосфата магния в % от массы исходного серпентина.

В интервале температур 710 – 805 °C накладывается разложение серпентина и трехзамещенного фосфата магния.

2,21 % – потеря массы при разложении серпентина и трехзамещенного фосфата магния при температурах 710 – 805 °C.

Потеря массы из остаточного серпентина равна:

$$3,78 \cdot \frac{74,24 \%}{100 \%} = 2,81 \text{ %},$$

где 3,78 – потеря массы серпентина при температурах 710 – 805°C в % от массы исходного серпентина;

74,24 % – содержание остаточного серпентина в % от массы исходного серпентина.

Тогда количество трехзамещенного фосфата магния:

$$(2,21 - 2,81) \cdot \frac{406,9}{18} = -9,3 \%,$$

где 406,9 – молярная масса трехзамещенного фосфата магния $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, г/моль;

18 – молярная масса H_2O , г/моль.

Анализируя дериватограммы образцов серпентин-фосфатных композиций (приложение Б), твердение которых происходило при других условиях, выявлено зависимость содержания остаточного серпентина, однозамещенного фосфата магния и трехзамещенного фосфата магния от температуры, концентрации воды и кислоты (таблице 5.2).

Таблица 5.2 – Содержание остаточного серпентина, однозамещенного фосфата магния и трехзамещенного фосфата магния от температуры, концентрации воды и кислоты % от массы серпентина

		Количество $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, %	Количество $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, %	Количество $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, %	ППП, %	
T = 20°C	1	$C_{воды}=0\%$ $C_{кислоты}=21\%$	74,24	25,96	0,00	16,34
	2	$C_{воды}=15\%$ $C_{кислоты}=21\%$	69,23	21,34	0,00	14,39
	3	$C_{воды}=28\%$ $C_{кислоты}=21\%$	68,40	25,94	0,00	16,06

Продолжение таблицы 5.2

		Количество $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Количество $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, %	Количество $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, %	ППП, %	
	4	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	52,46	39,37	3,39	18,98
	5	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	70,24	34,49	0,00	17,08
	6	$C_{\text{воды}}=28\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	76,46	39,40	0,00	18,83
	7	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	47,65	45,86	3,57	19,79
	8	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	33,60	46,53	15,91	20,46
T = 40°C	1	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	56,01	20,32	13,78	15,12
	2	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	67,77	20,12	0,00	14,03
	3	$C_{\text{воды}}=28\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	62,98	22,49	0,00	15,08
	4	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	59,12	35,69	0,71	17,40
	5	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	56,04	46,66	0,00	20,17
	6	$C_{\text{воды}}=28\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	25,15	35,40	24,02	18,00
	7	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	43,23	47,45	11,64	19,88

Продолжение таблицы 5.2

		Количество $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Количество $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, %	Количество $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, %	ППП, %	
	8	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	49,68	47,97	1,12	19,74
T = 60°C	1	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	55,66	22,46	10,08	15,86
	2	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	47,87	22,47	11,24	15,01
	3	$C_{\text{воды}}=28\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	67,58	26,46	0,00	16,04
	4	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	50,85	33,18	5,27	17,22
	5	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	56,41	34,18	1,83	17,52
	6	$C_{\text{воды}}=28\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	57,16	39,53	1,86	18,33
	7	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	28,79	53,72	12,82	21,03
	8	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	30,50	58,12	4,17	22,00
T = 80°C	1	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	59,24	25,55	15,93	16,40
	2	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	58,60	22,33	11,63	15,06
	3	$C_{\text{воды}}=28\%$ $C_{\text{кислоты}}=21\%$	62,51	16,21	12,44	12,47

Окончание таблицы 5.2

		Количество $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Количество $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, %	Количество $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, %	ППП, %	
	4	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	51,28	38,73	5,33	18,56
	5	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	56,48	38,65	1,80	19,08
	6	$C_{\text{воды}}=28\%$ $C_{\text{кислоты}}=35\%$	58,64	36,78	1,30	17,42
	7	$C_{\text{воды}}=0\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	42,93	49,32	4,33	20,10
	8	$C_{\text{воды}}=15\%$ $C_{\text{кислоты}}=50\%$	44,97	49,60	0,00	20,46

На основании имеющихся данных построим графики, показывающие содержания остаточного серпентина, однозамещенного фосфата магния и трехзамещенного фосфата магния в % в зависимости от трех факторов: концентрации воды, концентрации кислоты и температуры, при которой происходило твердение.

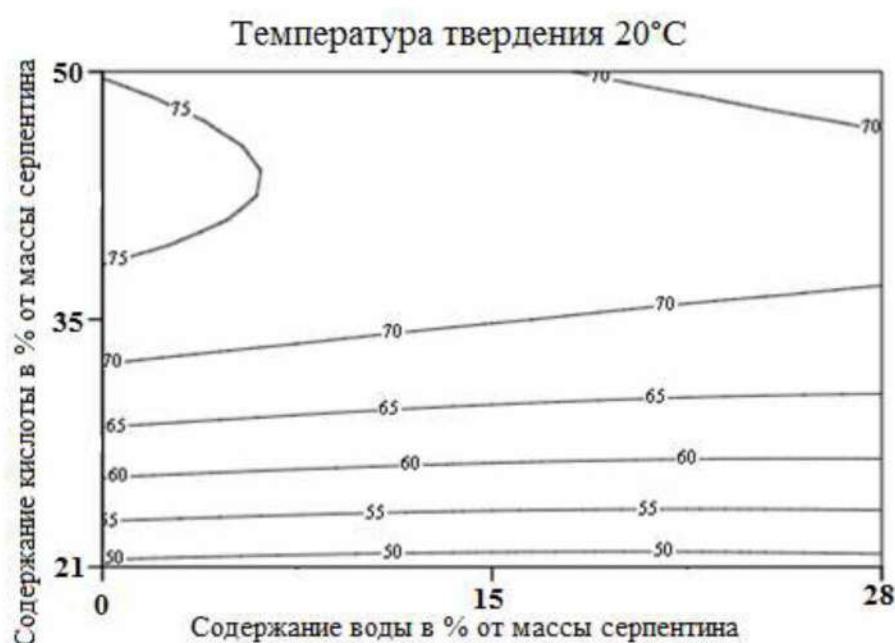


Рисунок 5.2 – Содержание остаточного серпентина при температуре твердения 20°C, %

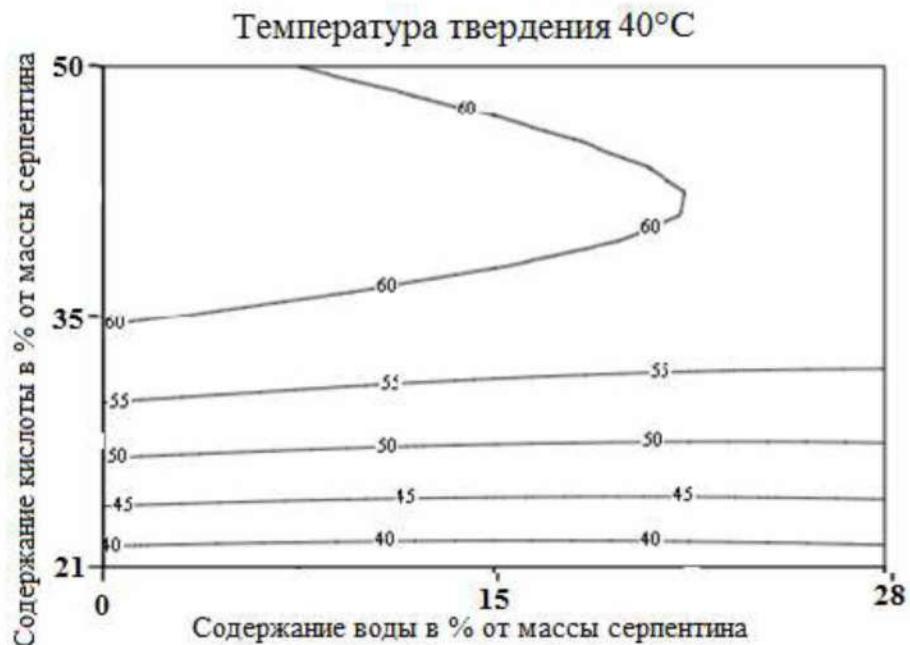


Рисунок 5.3 – Содержание остаточного серпентина при температуре твердения 40°C, %

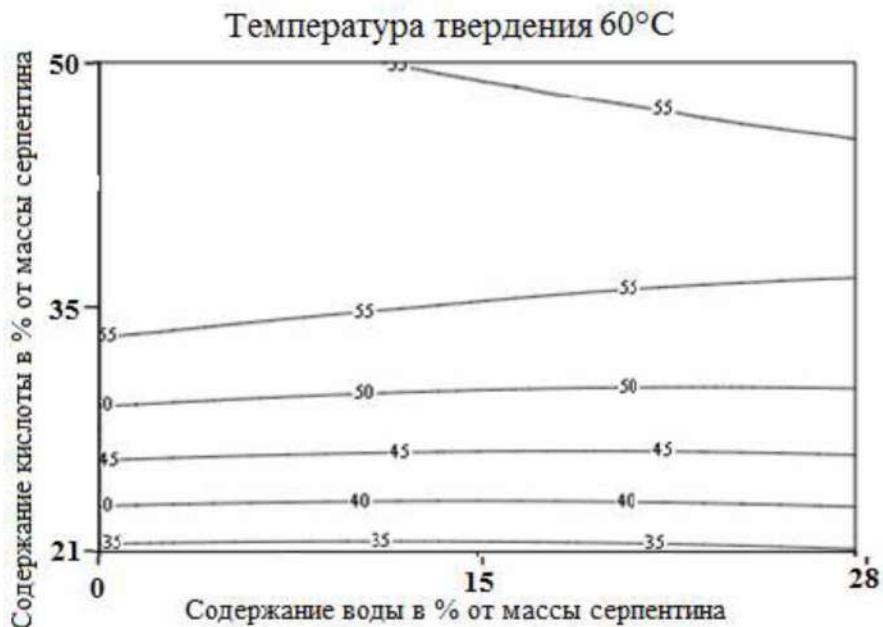


Рисунок 5.4 – Содержание остаточного серпентина при температуре твердения 60°C, %

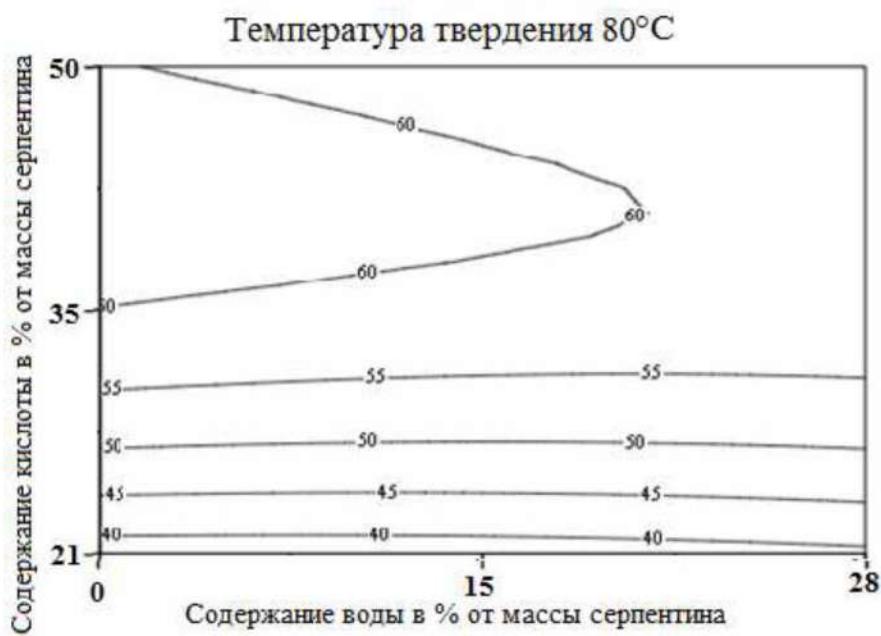


Рисунок 5.5 – Содержание остаточного серпентина при температуре твердения 80°C, %

Из рисунков 5.2 – 5.5 видно, что температура почти не оказывает влияние на содержание остаточного серпентина в среде.

Концентрация воды также не оказывает влияние на содержание остаточного серпентина.

Но с повышением концентрации кислоты наблюдается повышение содержание остаточного серпентина. Это может быть связано с тем, что от pH среды (кислотности) зависит скорость протекания процесса. С повышением pH среды растворимость оксида магния MgO уменьшается.

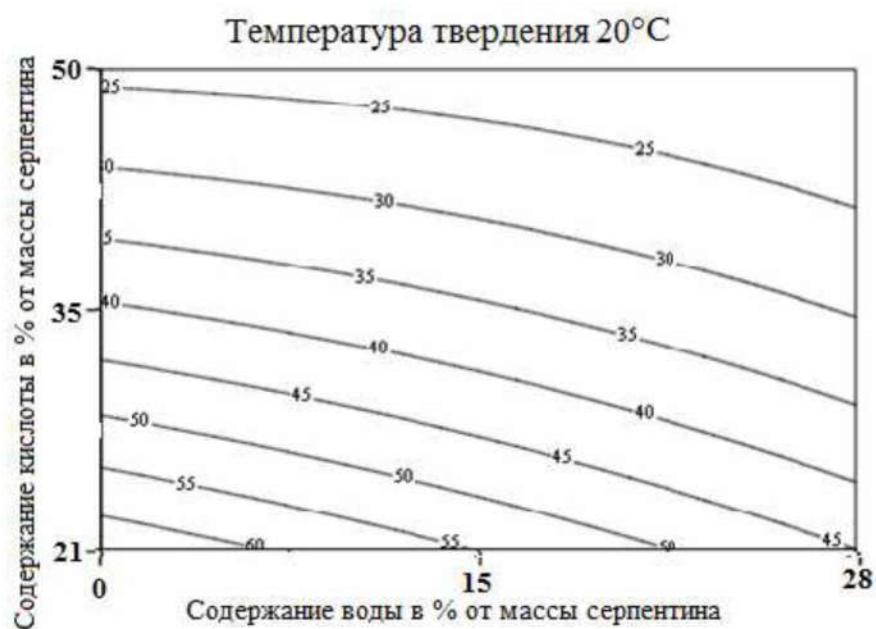


Рисунок 5.6 – Содержание однозамещенного фосфата магния при температуре твердения 20°C, %

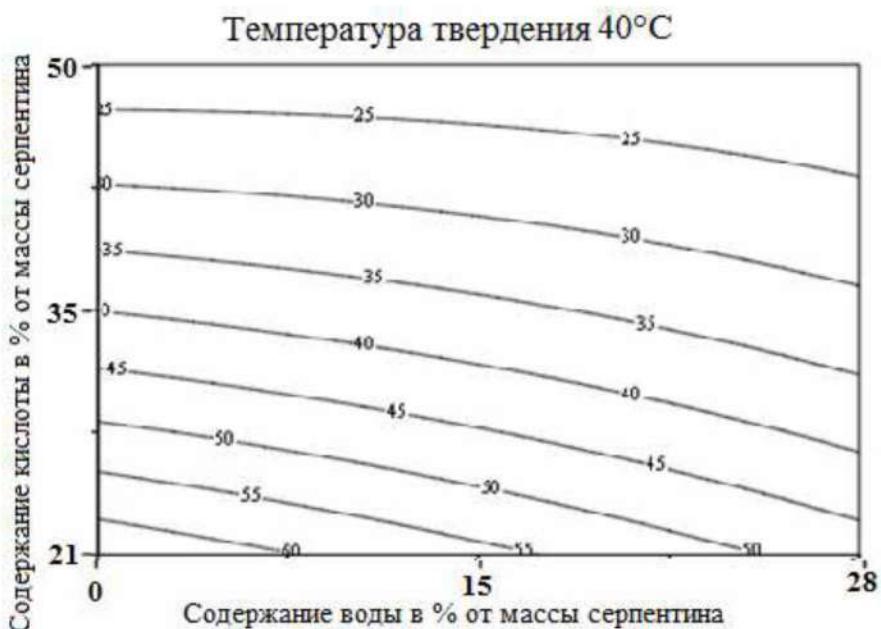


Рисунок 5.7 – Содержание однозамещенного фосфата магния при температуре твердения 40°C, %

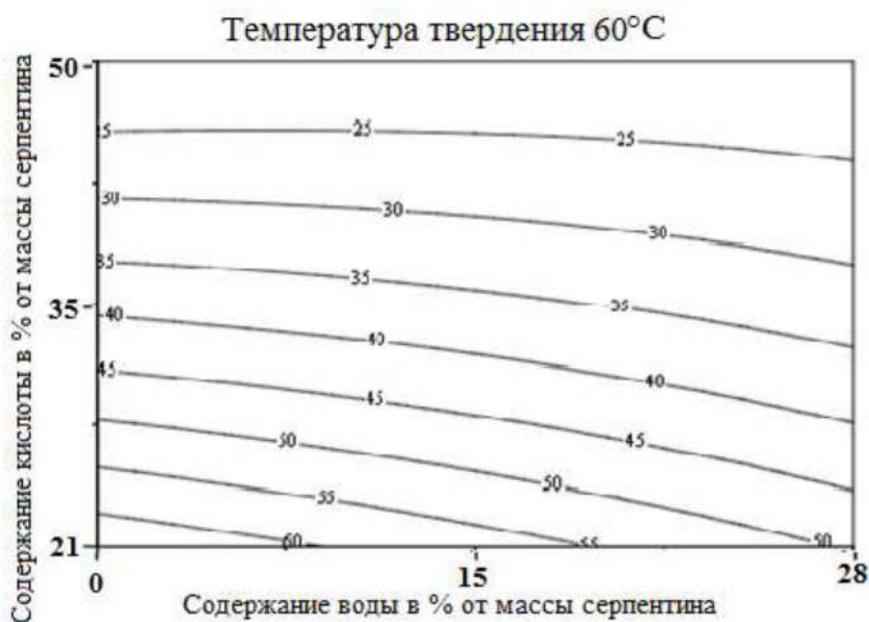


Рисунок 5.8 – Содержание однозамещенного фосфата магния при температуре твердения 60°C, %

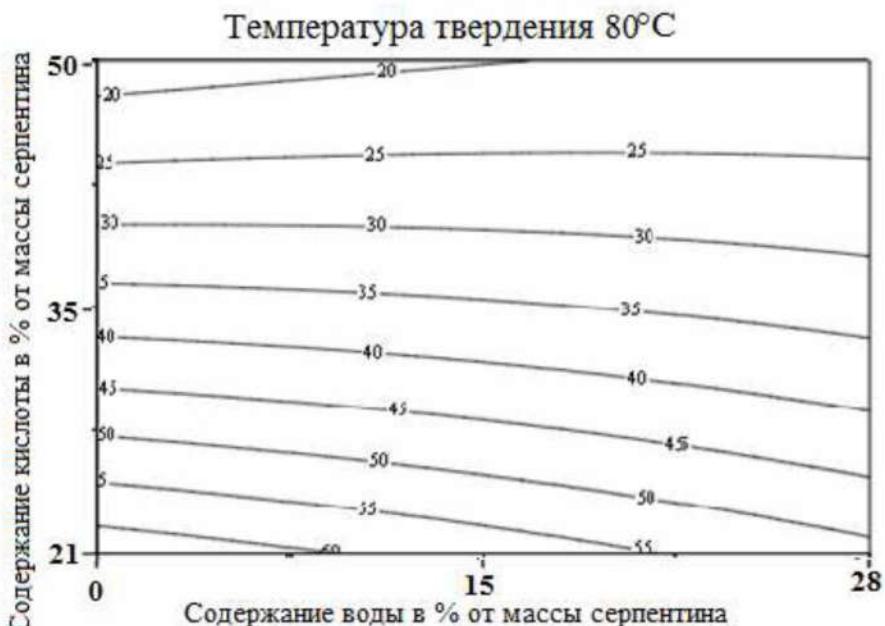


Рисунок 5.9 – Содержание однозамещенного фосфата магния при температуре твердения 80°C, %

Из рисунков 5.6–5.9 видно, что температура почти не оказывает влияние на то, какое количество серпентина перешло в однозамещенный фосфат магния. Также на это почти не оказывает влияние содержание воды в % от массы серпентина.

С повышением концентрации кислоты содержание однозамещенного фосфата магния уменьшается. Это может быть связано с тем, что меньшее количество серпентина растворилось и что в результате реакции образуется большее количество трехзамещенного фосфата магния.

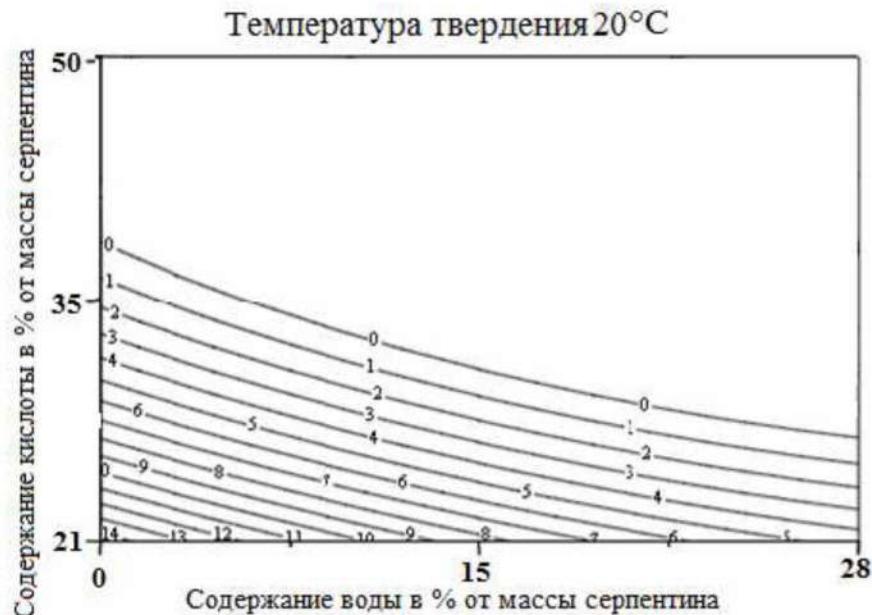


Рисунок 5.10 – Содержание трехзамещенного фосфата магния при температуре твердения 20°C, %

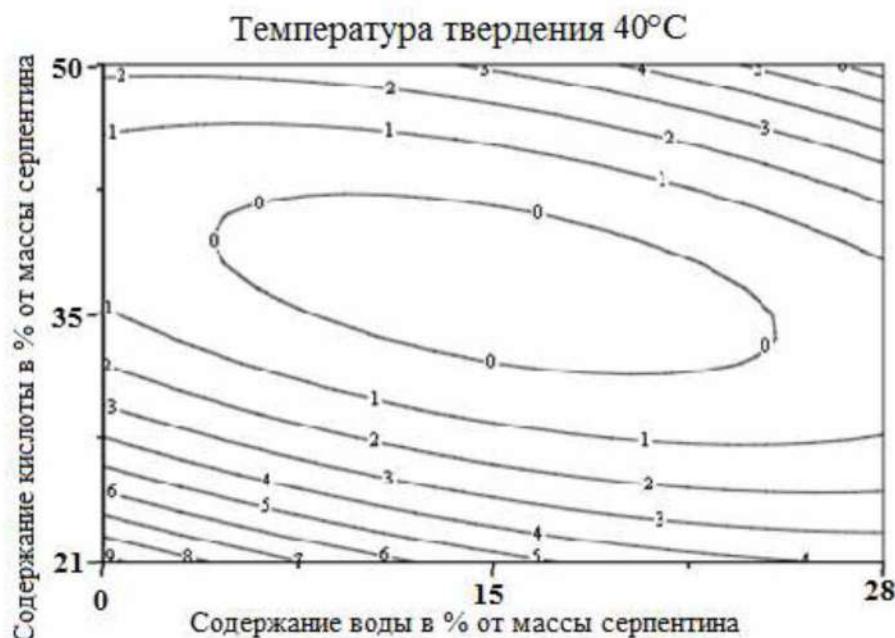


Рисунок 5.11 – Содержание трехзамещенного фосфата магния при температуре твердения 40°C, %

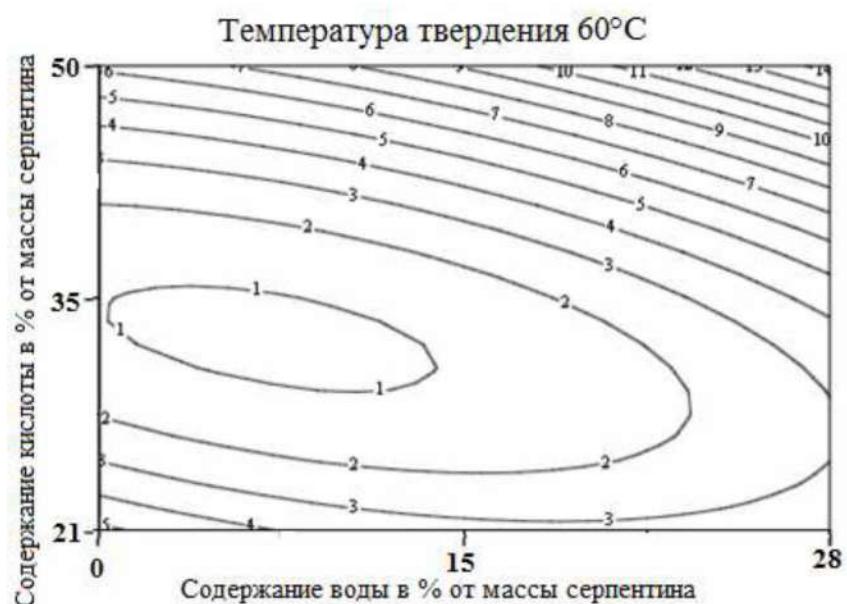


Рисунок 5.12 – Содержание трехзамещенного фосфата магния при температуре твердения 60°C , %

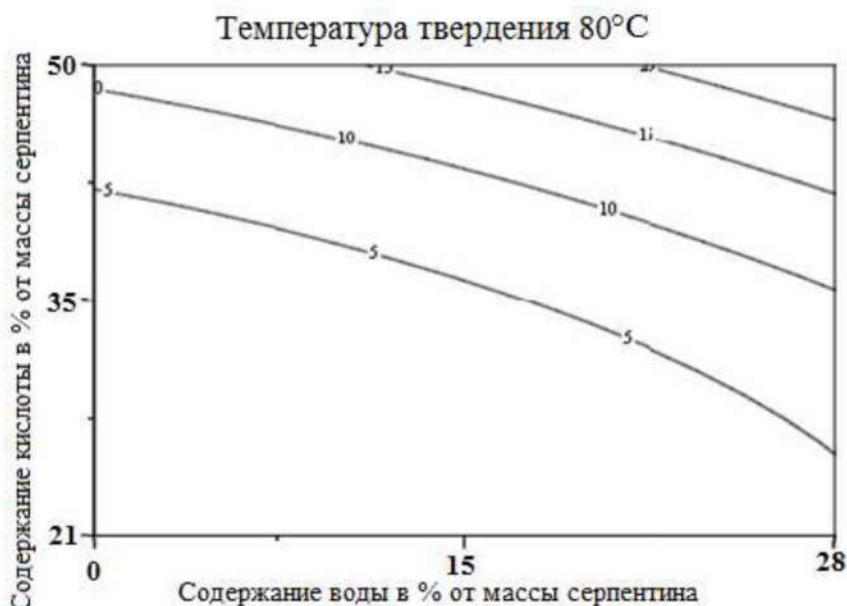


Рисунок 5.13 – Содержание трехзамещенного фосфата магния при температуре твердения 80°C , %

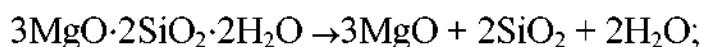
Из рисунков 5.10–5.13 видно, что при 20°C с повышением количества кислоты содержание трехзамещенного фосфата магния уменьшается. При повышении температуры ситуация меняется, и с повышением количества кислоты содержание трехзамещенного фосфата магния увеличивается. Это может происходить из-за связывания и частичного испарения затворителя.

6 ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ СЕРПЕНТИН-ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТВЕРДЕНИЯ.

Твердение фосфатных вяжущих протекает по механизму, характерному для большинства минеральных вяжущих, т. е. наблюдаются обычные три стадии твердения: индукционный период выкристаллизации, индукционный период структурообразования и период упрочнения вяжущего.

Химические реакции, происходящие при твердении серпентин-фосфатных композиций:

1. Растворение серпентина и образование оксида магния, оксида кремния и воды.



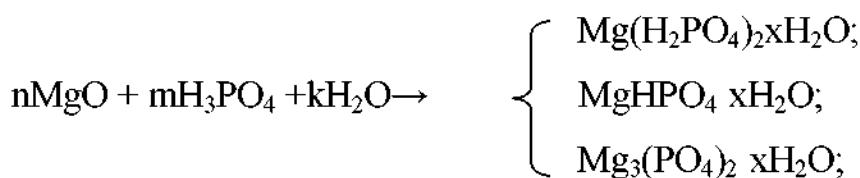
где $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – серпентин.

Часть серпентина не растворяется в результате реакции. Это подтверждается анализом ДТА.

Как видно из дифрактографического анализа, температура почти не оказывает влияние на содержание остаточного серпентина в среде. Концентрация воды также почти не оказывает влияние на содержание остаточного серпентина. Но с повышением концентрации кислоты наблюдается повышенное содержание остаточного серпентина. Это может быть связано с тем, что от pH среды (кислотности) зависит скорость протекания процесса. С повышением pH среды растворимость оксида магния MgO уменьшается.

При проведении реакции образуется аморфный SiO_2 , что подтверждается анализом ДТА.

2. Взаимодействие магния с кислотой, и образование однозамещенных, двухзамещенных и трехзамещенных фосфатов магния.



где $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 x\text{H}_2\text{O}$ – однозамещенные фосфаты магния;

$\text{MgHPO}_4 x\text{H}_2\text{O}$ – двухзамещенные фосфаты магния;

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 x\text{H}_2\text{O}$ трехзамещенные фосфаты магния.

Рассмотрим процессы, протекающие при твердении серпентин-фосфатных композиций, происходящим при 20°C .

При проведении микрокалориметрического анализа были выявлены следующие процессы:

1. Процесс смачивания и адсорбции жидкой фазы на частицах вяжущего.

Обусловлен тепловыделением, что отражается на графиках, полученных при проведении микрокалориметрии.

После начинается процесс гидратации, он протекает более 7 суток. Исходя из этого мы видим на графике прямую, уходящую за пределы исследуемых значений.

При температурах твердения 40 , 60 и 80°C процесс смачивания протекает несколько иначе. Он происходит с поглощением тепла, которое произошло вследствие опускания пробы в нагретый калориметр.

Процессы гидратации основных минералов фосфатов магния проходили в 2 этапа.

На первом этапе за большого содержание кислоты было энергетически выгодно образование однозамещенных фосфатов. Этот этап обусловлен процессом тепловыделения.

Из дериватографии видно, что температура почти не оказывает влияние на то, какое количество серпентина перешло в однозамещенный фосфат магния. Также на это почти не оказывает влияние содержание воды в % от массы серпентина. С повышенным концентрацией кислоты содержание

однозамещенного фосфата магния уменьшается. Это может быть связано с тем, что меньшее количество серпентина растворилось.

На втором этапе образовываются трехзамещенные фосфаты магния. На графиках они представлены вторым положительным пиком тепловыделения. В дальнейшем наблюдается угасание тепловыделения. Этот этап является последним.

Изучив микрокалориметрические графики образцов серпентин-фосфатных композиций, твердение которых происходило при разных температурах и соотношениях составах, мы выявили следующие зависимости влияние факторов условий на скорость и интенсивность.

Реакция образования трехзамещенного фосфата магния происходит быстрее с увеличением температуры, что наблюдается на графиках (процессы смещаются влево, то есть на ранее время).

Также на время реакции влияет соотношение серпентин/вода/кислота. Чем меньше затворителя любой концентрации, тем быстрее протекает реакция.

Интенсивность реакции образования трехзамещенного фосфата магния увеличивается с повышением температуры и с повышением содержания затворителя.

Это также подтверждается при анализе ДТА. На дериватограмме, полученной при анализе, видно, что при 20°C с повышенiem количества кислоты содержание трехзамещенного фосфата магния уменьшается. Но при повышении температуры ситуация меняется, и с повышением количества кислоты содержание трехзамещенного фосфата магния увеличивается. Это может происходить из-за связывания и частичного испарения затворителя.

7 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ СЕРПЕНТИН-ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Проведенные исследования показали, как на условия твердения серпентин-фосфатной комиозации оказывают влияние такие факторы, как температура и соотношение серпентин/вода/кислота. Чем выше температура и чем меньше затворителя любой концентрации, тем быстрее протекают реакции. Кроме того, при изкой концентрации кислоты реакция будет протекать интенсивнее, так как в этом случае большее количество исходного серпентина будет переходить в двухзамещенный и трехзамещенный фосфат магния, обладающие лучшей водостойкостью по сравнению с однозамещенным фосфатом магния, который чаще образуется при реакциях, протекающих с использованием большего количества кислоты.

На основании наших исследований, мы рекомендуем для дальнейших исследований оптимальное соотношение серпентин/вода/кислота равным 100/0/21 и температуру твердения 60°C и выше.

При твердении материалы вспучиваются. Вспучивание массы происходит за счет выделения паров воды и углекислого газа. Необходимо предусмотреть мероприятия, обеспечивающие равномерность вспучивания. Например, для листовых материалов можно использовать такие выравнивающие устройства, как катки, или обрезку горбушки в производстве ячеистых бетонов.

Одним из компонентов реакции является кислота, следовательно, все оборудование должно быть кислотостойким. Такое оборудование изготавливается из нержавеющей стали.

Техника безопасности предусматривает индивидуальные средства защиты (защитный халат, резиновые перчатки), предварительную вентиляцию помещения и использование вытяжки.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Сериентны – иерсективное сырье для иронзводства сериентн-фосфатных материалов, так как не требует иредварительной темиературной обработки, что экономически выгодно.
2. При твердени необходимо формировать структуру, состоящую иренмущественно из ирочных, водо- и жаростойких трехзамещенных фосфатов магния.
3. Для иолученя ирочного, водо- и жаростойкого материала реакции должны иротекать в условиях иовышенных темиератур. При этом нельзя доинскать сушки из-за возможного растрескивания образцов и, как результат, потерять ирочность и необходимо стремиться к уменьшению соотношения кислота/сериентн.
4. При твердени материалы всиучиваются. Всиучивание массы ироисходит за счет выделеня иаров воды и углекислого газа. Необходимо иредусмотреть мероириятия, обесиечивающе равномерность всиучивания. Например, для листовых материалов можно исиользовать выравнивающие устройства, как катки, или обрезку горбушкн в иронзводстве ячеистых бетонов.
5. Одним из компонентов реакции является кислота, следовательно, все оборудование должно быть кислотостойким.
6. Техника безопасности должна иредусматривать индивидуальные средства защиты, ирнудительную вентиляцю иомещения и исиользование вытяжек.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытания. – М.: Изд-во стандартов, 198. – 12 с.
2. ГОСТ 7759-73. Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 16 с.
3. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация (с Изменением №1). – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 2 с.
4. ГОСТ 12.1.005-88 (1999, с изм. №1 2000). ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 17 с.
5. ГОСТ 12.1.012-2004. ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2008 год. – 28 с.
6. ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности (с изменением №1). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 97 с.
7. ГОСТ 12.2.003-91 (2001). ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 37 с.
8. ГОСТ 12.3002-75 (1990). ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 57 с.
9. ГОСТ 12.2.007-88. ССБТ. Оборудование электротехническое. Требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 19 с.
10. ГОСТ 12.2007.9-93. Безопасность электротермического оборудования. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 15 с.
11. ГОСТ 12.2.017-93. Оборудование кузнечно-прессовое. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 6с.
12. ГОСТ 12.2.117-88. Система стандартов безопасности труда. Прессы гидравлические. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 4с.

13. ГОСТ 12.1.019-79. ССБТ. Электробезоисность. Общие требования и номенклатура защиты (с Изменениями №1). – М.: Издательство стандартов, 1997. – 4с.
14. ГОСТ 12.1.038. ССБТ. Предельно допустимые уровни наряженний и рисков основания и токов (с Изменениями №1). – М.: Издательство стандартов, 1982. – 5 с.
15. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная опасность. Общие требования (с Изменениями №1). – М.: Издательство стандартов, 1991. – 23с.
16. ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов. – М.: Стандартинформ, 2012 г. – 12 с.
17. ГОСТ 1216-87. Порошки магнезиальные каустические. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 20 с.
18. ГОСТ 10141-91. Мельницы стержневые и шаровые. Общие технические требования. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 15 с.
19. Р 2.2.2006-05. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда. – М.: Минздрав РФ, 2005. – 78 с.
20. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – М.: Минздрав России, 1997. – 65 с.
21. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному и искусственному освещению жилых и общественных зданий. – М.: Минздрав РФ, 2003. – 15 с.
22. СНиП 2.04.05-91*. Отопление, вентиляция и кондиционирование (с изм. № 1, 2, 3). – М: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2003. – 36 с.
23. СНиП 23-05-95* (СП52.13330.20011). Естественное и искусственное освещение (с изменением №1). – М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2003 г. – 58 с.
24. СНиП 12-03-2001. Безопасность труда в строительстве. Пункт 7.3. – М.: Госстрой России, 2001. – 28 с.

25. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территориях жилой застройки. – М.: Минздрав России, 1997. – 24 с.
26. СН № 2.2.4/2.1.8.556-96. Промышленная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. – М.: Минздрав России, 1996. – 25 с.
27. ТУ 5744-001-60779432-2009. Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия. – Нижний Тагил: ООО «Тагильский огнеупорный завод», 2009. – 7 с.
28. Методические рекомендации по контролю качества закладочных смесей. – Апатиты: Кольский научный центр, 1990. – 97 с.
29. Боженов, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экологии / П.И. Боженов. – М.: Изд-во АСВ, 1994. – 264 с.
30. Белницкий, Ю.Д. Пластиды и адаптация растений к засолению / Ю.Д. Белницкий. – Ростов-на-Дону, 1990. – 27 с.
31. Вайвад, А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А.Я. Вайвад – Рига: Наука, 1971. – 315 с.
32. Вентцель, Е.С. Теория вероятностей / А.Я. Вентцель. – М.: Наука, 1969. – 576 с.
33. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 367 с.
34. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.
35. Гришинна, М.Н. Получение водостойких магнезиальных вяжущих с использованием местного сырья и отходов промышленности / М.Н. Гришинна // Автореферат на соискание уч. степеней канд. техн. наук. – Барнаул 1998. – 21 с.

36. Дворкин, Л.И. Стронительные материалы из отходов промышленности. Учебно-справочное издание / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Феникс, 2007.
37. Кабанов, В.С. Магнезиальные оксихлоридные цементы. Продукты твердения и их растворимость / В.С. Кабанов. – М.: РАН, Кольский научный центр им. Кирова, 1992. – С. 78-83.
38. Конституция (1993). Конституция Российской Федерации. – М.: Изд-во «Экзамен», 2004. – 64 с.
39. Козлова, В. К. Фазовый состав водостойкого магнезиального камня // Резервы производства строительных материалов. Ч.1 / В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, М.Н. Гришинна. – Барнаул: Алт.ГТУ, 1997. – С. 27-31.
40. Крамар, Л.Я. О требованиях стандарта к магнезиальному вяжущему строительного назначения / Л.Я. Крамар // Строительные материалы №1. 2006 – с. 47-53.
41. Крамар, Л.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов // Цемент и его применение, 2006. – №5-6.
42. Пащенко, А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – 2-е изд. – К.: Вища школа. Головное изд-во, 1985. – 440 с.
43. Прокофьева, В.В. Строительные материалы на магнезиальном сырье / В.В. Прокофьева, З.В. Багаутдинов, Г.А. Денисов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 1999. - №2. – с. 30-31.
44. Смирилов И.А. Солевыносливность древесных растений / И.А. Смирилов. – Красноярск: Университет, 1986. – 15 с.
45. Соловьева, Е.С. Физико-химические особенности твердения магнезиального цемента, Журнал прикладной химии, т. 30 / Е.С. Соловьева, Б.И. Смирилов, Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер. – М.: 1968 г.
46. Горная энциклопедия. – <http://www.mining-enc.ru/d/dolomit/>.
47. Государственная служба дорожного хозяйства министерства транспорта Российской Федерации. Экология зимнего содержания

автомобильных дорог. Обзорная информация. – <http://www.norm-load.ru/SNiP/Data1/56/56234/index.htm>.

48. Законодательное собрание Челябинской области. – <http://www.zs74.ru/>.

49. Металлоторг, сиравочннк. – <http://www.metaltrade.ru>.

50. Общая информация о бишофите. – <http://www.vhim.net.ru/bishofit.htm>.

51. Сфера и применения бишофита. – <http://bishofit-ooo.ibud.ua/ua/polniu-pressreliz-companii/sfery-primeneniya-bishofita-59977>.