

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

ПРОЕКТ ПРОВЕРЕН

Рецензент

/М.С. Денищенко/

« »

2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

/Т.Н. Черных/

« »

2017 г.

Пояснительная записка к дипломной работе

08.03.01.2017.215.00.00.П3

Разработка огнезащитного материала на основе отходов добычи асбеста

Руководитель проекта

/Т.Н. Черных/

« »

2017 г.

Автор проекта

студент группы АС – 405

/ С.О. Коротаев /

« »

2017 г.

Нормоконтролёр

/Т.Н. Черных/

« »

2017 г.

Челябинск

2017

АННОТАЦИЯ

Коротаев С.О. «Разработка огнезащитных материалов на основе отходов добычи асбеста» – Челябинск: ЮУрГУ, СМиИ., 2017, с. 94, ил. 16, фор. 17, табл. 15, прил.8.

Библиографический список – 62 нанменовання.

В дипломной работе представлен обзор основных теоретических вопросов связанных с получением водо- и огнестойкого материала, на основе отходов добычи асбеста сформулированы цели и задачи, описаны используемые материалы и методы исследования. Приведены данные экспериментов по подбору оптимального состава и температуры твердения серпентин-фосфатного камня, выявлены и представлены основные свойства серпентин-фосфатного камня, основные аспекты безопасности труда и жизнедеятельности при производстве серпентин-фосфатных материалов.

					08.03.01.2017.035.00.00.ПЗ		
Изм	Дата	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.	Киров А.А.						
Проверил	Орлов А.А.						
Н.контр.	Черных Т.Н.				<i>Разработка огнезащитных материалов на основе отходов добычи асбеста</i>		Литера ДП
Утв.	Черных Т.Н.						
							Лист 4
							Листов 94
							ЮУрГУ
							Кафедра СМиИ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Огнезащитные материалы.....	8
1.1.1 Разновидности огнезащитных материалов и особенности их структуры и свойств.....	12
1.1.2. Нормативные требования, предъявляемые к огнезащитным материалам	17
1.2 Фосфатные вяжущие системы.....	19
1.2.1 Получение фосфатных вяжущих систем на основе силикатов магния	21
1.2.2 Сырье для получения фосфатных вяжущих систем	23
ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ.....	29
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	31
2.1 Физико-механические методы испытаний	31
2.1.1 Жаростойкость.....	31
2.1.2 Водостойкость	31
2.1.3 Удельная поверхность.....	31
2.1.4 Подвижность.....	32
2.1.5 Плотность.....	33
2.1.6 Прочность	34
2.1.7. Теплопроводность.....	34
2.1.8. Равномерность изменения объема.....	34
2.1.9. Водопоглощепе.....	35

2.2 Физико-химические методы исследований	35
2.2.1 Термический анализ.....	35
2.3 Математическое планирование эксперимента.....	36
2.4 Исходные материалы	40
2.4.1 Серпентин	40
2.4.2 Ортофосфорная кислота.....	41
3 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ	43
3.1. Получение огнезащитного материала на основе серпентина и ортофосфорной кислоты.....	43
3.1.1 Фазовый состав серпентин-фосфатного камня.....	60
ВЫВОДЫ ПО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ЧАСТИ.....	62
4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНДЕЯТЕЛЬНОСТИ	63
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	82
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	84
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	90

ВВЕДЕНИЕ

Проблема пожарной безопасности актуальна всегда и это не вызывает сомнения. Пожарная безопасность – один из важнейших критериев при выборе строительных материалов.

Для обеспечения пожарной безопасности необходимы материалы, способные длительное время защищать несущие конструкции от воздействия высоких температур, либо защищать пути эвакуации людей во время пожара.

С другой стороны, традиционной является технология строительных материалов на основе вяжущих систем, полученных обжигом из природного сырья. Что приводит к загрязнению окружающей среды вредными выбросами от сжигания топлива, истощает недра земли, требует значительных материальных и финансовых затрат. В то время как в мире накапливается огромное количество техногенного сырья.

Одним из вариантов решения всех перечисленных проблем может являться получение строительных материалов на основе серпентина и ортофосфорной кислоты.

Применение серпентина для изготовления огнестойких материалов наиболее экономически и энергетически целесообразно. Данное техногенное сырьё в настоящее время не востребовано и складируется в отвалах в больших количествах. Получение материала на основе системы серпентин/ОФК является экологически чистым и экономически выгодным, так как сырье не требует обжига.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Огнезащитные материалы

Огнезащита – это снижение пожарной опасности материалов и конструкций путем специальной обработки. Действующими строительными нормами и правилами (СИиП) введена пожарно-техническая классификация строительных материалов, конструкций, зданий и помещений, элементов и частей зданий, основывающаяся на их свойствах, которые способствуют возникновению опасных факторов пожара, а также его развитию:

- пожарной опасности, и сопротивляемости воздействию пожара и распространению его опасных факторов;
- огнестойкости.

Для снижения пожарной опасности древесины и материалов на ее основе, выполненных на ее основе конструкций и изделий, кабельных линий, а также для повышения огнестойкости металлических конструкций, воздуховодов и так далее применяются разнообразные средства и методы огнезащиты [40].

Огнестойкий материал – это материал, обладающий определёнными физическими свойствами, которые позволяют такому материалу не воспламеняться мгновенно, а удерживать и препятствовать расширению возгорания, естественно при этом, уменьшая вероятность появления пожара в помещении, где такой материал используется.

Применение строительных конструкций с высоким показателем огнестойкости, а также строительных материалов с минимальной пожарной опасностью является первостепенным моментом при проектировании здания.

Сегодня для реализации программы безопасности труда на производстве, соблюдения норм и требований охраны труда, пожарной безопасности были созданы различные методы огнезащиты. Эффективный метод защиты от возгорания состоит в обустройстве дизайна интерьера с помощью различных

покрытий-антипиренов, огнезащитных и огнеупорных лакокрасочных материалов до листовых отделочных материалов, имеющих самый широкий практический и функциональный смысл и применение. Это может быть внутренняя и внешняя отделка помещения. При внутренней отделке огнезащитные материалы препятствуют дальнейшему распространению огня внутри помещения. При наружной отделке – защищают сам объект и соседние здания и сооружения от распространения пожара [1]. Следует помнить, что огнезащитные материалы не устраняют полностью пожар, а лишь задерживают возгорание на определённый срок. Время препятствия возгоранию разработано и применяется при производстве огнестойких материалов согласно требованиям и нормам безопасности.

Возводить противопожарные стены начали, начиная с 18 века. С того времени произошло много изменений. Технологии постоянно совершенствуются и достигают того уровня, когда современный рынок располагает огромным количеством нового сырья, пригодного для изготовления огнезащитных материалов. Применение они нашли для выполнения требований противопожарной безопасности на производственных и промышленных помещениях, а также в гражданском, индивидуальном строительстве, в торговых комплексах и складских помещениях.

Согласно некоторым исследованиям, строительные материалы характеризуются пожарной опасностью [20].

Горючесть, распространение пламени по поверхности, токсичность, воспламеняемость и дымообразующая способность являются основными определяющими факторами пожарной опасности строительных материалов.

Весь спектр строительных материалов можно разделить на негорючие и горючие. Горючие стройматериалы можно подразделить на основные группы:

- Г1 – слабогорючие;
- Г2 – умеренногорючие (органоминеральные материалы);

- Г3 – нормальногорючие;
- Г4 – сильногорючие (органические материалы).

Горючесть и группы строительных материалов по горючести устанавливаются по ГОСТ 30244-94 "Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть" [18]. Негорючие стройматериалы не регламентируются остальными показателями пожарной опасности. Минеральные материалы, такие как камни, керамические и стеклянные материалы, металлы и.т.д. относятся к негорючим стройматериалам. Материалы на органической основе относятся к сильно горючим материалам. Это как правило материалы на древесной основе, и многие материалы на синтетических волокнах.

Многие органоминеральные материалы, которые препятствуют распространению огня относятся к слабогорючим материалам. При воздействии с открытым пламенем такие материалы не горят, а тлеют и обугливаются. После прекращения горения тление прекращается. В большинстве случаев к материалам, удовлетворяющим этому условию можно отнести фибролит, арболит, часть органических материалов, например, древесина, обработанная антипиреновым составом. Все строительные материалы можно разделить на четыре основные группы по распространению огня: РП1 – РП4 (не распространяющие пламя, слабораспространяющие пламя, умереннораспространяющие пламя, сильнораспространяющие пламя) [15].

При проектирование жилых зданий и сооружение группа материалов, не распространяющих огонь устанавливается для поверхностных слоев кровли и напольных покрытий [16].

Для всех других групп строительных материалов данный показатель распространения огня по поверхности не устанавливается и не регламентируется. По дымообразующей способности строительные материалы делятся на три группы Д1 – Д3. (малая, умеренная, высокая дымообразующая способность соответственно) Данный показатель регламентируется по ГОСТ 12.1.044-89

"Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [17].

Токсичность также является важным критерием оценки пожарной безопасности строительных материалов. Токсичность разделяется на четыре основные группы Т1 – Т4 (малоопасные, умеренноопасные, высокоопасные, чрезвычайноопасные соответственно). Каждому материалу и типу поверхности, нуждающейся в защите, присвоены свои разновидности огнезащитных покрытий. Определенно нуждаются в огнезащите следующие материалы:

- бетон и железобетонные конструкции – несмотря на то, что данные стройматериалы практически не подвержены горению, при интенсивном и длительном воздействии огня наступает их разрушение;
- несущие стальные конструкции зданий и сооружений – при воздействии открытого пламени в пределах от 5 до 15 мин. металл теряет свои прочностные характеристики, что неминуемо приводит к разрушению конструкций;
- кровельные поверхности – так как при кровле крыш применяются материалы из битума, полиэтилена, прессованной древесины, то проведение огнезащиты является обязательным условием эксплуатации;
- воздуховоды и каналы вентиляции – в большинстве случаев, именно по этим инженерным коммуникациям распространяется огонь, поэтому их огнезащита поможет снизить негативные последствия пожара;
- деревянные конструкции – огнезащита древесины является обязательным и законодательно установленным условием при использовании ее в качестве несущих конструкций зданий и сооружений;
- дверные и оконные проемы – при установке дверей и окон очень часто используются заполнители, такие как строительная пена, которая не оказывает сопротивления распространению огня при пожаре.

Таким образом, все перечисленные, а также многие другие конструкции и коммуникации нуждаются в эффективной огнезащите.

1.1.1 Разновидности огнезащитных материалов и особенности их структуры и свойств.

Огнезащита материалов предназначена для повышения фактического предела огнестойкости конструкций до необходимых значений , а также для ограничения предела распространения огня по ним, при этом необходимо обращать внимание на снижение так называемых побочных эффектов (дымообразования, выделения газообразных токсичных веществ). Эта задача выполняется, благодаря использованию различных конструктивных решений, специальных теплозащитных и теплопоглощающих экранов, огнезащитных составов, технологических операций и приёмов , а также применению материалов с пониженной горючестью.

Теплозащитные и теплопоглощающие экраны оказывают высокое сопротивление тепловым воздействиям, возникающим при пожаре, сохраняют теплофизические характеристики материала при высоких температурах в течение заданного времени, а также способны претерпевать структурные изменения при тепловых воздействиях, образуя коксоподобные пористые структуры, для которых характерна высокая изолирующая способность. Огнезащитные экраны располагаются либо на откосе, благодаря специальным каркасам, закладным деталям и мембранным-коробам, либо непосредственно на поверхности защищаемых конструктивных элементов.

Огнезащита предусматривает применение конструктивных методов, использование теплозащитных экранов из облегчённых составов, наносимых на поверхность конструкций высокопроизводительными индустриальными методами, разработку материалов, обладающих свойствами пониженной пожарной опасности (трудновозгораемостью).

Основными конструктивными методами огнезащиты являются: обетонирование, оштукатуривание поверхности элементов конструкций, обкладка кирпичом, применение крупноразмерных листовых материалов и плитных огнезащитных облицовок, использование огнезащитных конструктивных элементов (например, огнезащитных подвесных потолков), заполнение внутренних полостей конструкций, подбор необходимых сечений элементов, обеспечивающих необходимые значения пределов огнестойкости конструкций, разработку конструктивных решений узлов примыканий, сопряжений и соединений конструкций и др. При увеличении сечений элементов используют те же марки бетона, кирпича и других материалов, что и при изготовлении защищаемой конструкции [40].

Огнезащитные краски, лаки, эмали задерживают воспламенение материалов и ограничивают распространение пламени по поверхности материалов. Данные огнезащитные материалы выполняют следующие функции: ускоряют образование коксового слоя на поверхности материала, являются защитным слоем на поверхности материалов, поглощают тепло в результате разложения, выделяют ингибиторные газы, высвобождают воду. Краски, лаки и эмали подразделяются на две группы: вспучивающиеся и невспучивающиеся. Вспучивающиеся краски при нагревании увеличивают толщину слоя в 10 – 40 раз. При нагревании невспучивающихся красок толщина слоя остаётся неизменной. Как правило, вспучивающиеся краски являются более эффективными, так как при тепловых воздействиях происходит образование вспененного слоя, представляющего собой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток). Образование этого слоя происходит за счёт выделяющихся при нагревании газо- и парообразных веществ. Коксовый слой обладает высокими теплоизоляционными качествами.

Понижение горючести строительных материалов достигается с помощью поверхностной и глубокой пропитки материалов специальными составами, введения антиприренов в состав исходных композиций, путём использования

разнообразных технологических приёмов, а также благодаря использованию различных минеральных наполнителей.

Для материалов на органической основе (фанера, ДВП, ДСП, древесный пластик и др.) используются такие способы придания материалу огнезащитных свойств, как окраска этих материалов с помощью огнезащитных красок; облицовка изделий с помощью материалов, не распространяющих действие огня, таких асбест, металл и др., а также использование покрытий, основой для которых служит термоактивные смолы с добавками разнообразных огнезащитных наполнителей в процессе производства листовых органических материалов.

Для поднятия показателя огнезащиты строительных материалов и несущих конструкций, в последнее время достигнут большой прогресс. Разработано множество огнезащитных составов для повышения огнестойкости металлических конструкций. Также эти составы позволяют ограничить разрушающую способность огня на деревянные несущие конструкции. В настоящее время актуальным стало применение облегченных материалов и легких заполнителей (перлита, минерального волокна и вермикулита) при производстве огнезащитных материалов. Также очень востребованы на рынке из-за своей высокой эффективности вспучивающиеся огнезащитные краски. При действии с открытым огнем такая краска вспучивается, образуя на поверхности незащищенного материала огнестойкий пористый слой. Для защиты металлических несущих конструкций также эффективным является применение штучных огнестойких плит [33].

Выбор оптимального способа огнезащиты производят на основе технико-экономических расчётов, при этом основными показателями являются приведённые затраты, определяемые по уравнению:

$$Z_i = C_i + E_n \cdot K_i \quad (1),$$

где Z_i – приведённые затраты по i -му варианту огнезащиты, руб/м²; C_i – сметная стоимость i -го варианта огнезащиты (без плановых накоплений, равных 8%), руб/м²; E_n – нормативный коэффициент эффективности капитальных

вложений; K_i – капитальные вложения в базу стройиндустрии по i -му варпанту, руб/м².

Как показывают расчеты, иаимеившая стоимость у огнезащитных штукатурок при защите колоии, иемного дороже защита из кирпича. Почти в 1,5 раза по сравиению со штукатурками дороже огнезащитные покрытия ОФП-МВ и ВПМ-2. Варпанты комбиирования огнезащиты, когда колоины защищают кирпичом и бетоином, а рргели и связи штукатуркой имеют примерно одиаковую стоимость.

При выборе оптимального способа огнезащиты существенное значение имеют показатели трудозатрат на производство работ. Наименьшие трудозатраты требуются при выполнении облицовок из кирпича и моолитиого бетонирования, иемного больше – при иаисении составов ОФП и ВПМ, самые большие затраты труда требуются при оштукатуривании.

Таким образом, самые дешевые способы облицовки имеют самые высокие трудозатраты (цементно-песчаная и перлитовая штукатурки), в то же время составы, требующие иаимеивших трудозатрат – самые дорогие (ВПМ-2, ОФП-МВ). К материалам, имеющим иебольшую стоимость и иаимеившие трудозатраты, относятся бетонирование и облицовка из кирпича. Кроме указаний показателей следует учитывать и долговечность материалов при определенных условиях их эксплуатации, возможность восстановления огнезащитных облицовок [33].

Огнезащита металлоконструкций

Одним из важнейших аспектов при строительстве и проектировании промышленных и гражданских зданий и сооружений является огнезащита металлических конструкций – рам, рргелей, балок.

Общеизвестно, что металлические конструкции высокочувствительны к высоким температурам и действию открытого огия. Металлы очень быстро теряют свои прочностные свойства, в результате нагрева.

Требуемый предел огнестойкости осиовых строительных элементов здания – от 0,25 до 2,5 ч, в зависимости от класса огнестойкости здания, в то время как фактический предел огнезащиты металлических конструкций составляет от 0,1 до 0,3 ч., в зависимости от действующих напряжений и размера металлической конструкции. Из чего можно заключить, что металлические конструкции без должной защиты не проходят требования по пределам огнестойкости [20]. Как правило, при разработке проекта здания огнестойкость незащищенных металлических конструкций толщиной до 1 см принимается 0,25 ч.

В осиовом для огнезащиты металлических элементов здания применяется создание теплоизолирующих экранов по поверхности конструкции, которые способны выдерживать действие высоких температур и открытого пламени. Такие экраны способствуют замедлению нагрева металлоконструкций и позволяют сохранять свои прочностные свойства, в течение заданного времени.

Огнезащита металлоконструкций проводится самыми различными способами. Из традиционных методов наиболее часто встречаются – обетонирование, использование кирпичной кладки, оштукатуривание. В последнее время появилось также множество современных способов огнезащиты, организованных и автоматизированием инесении легких материалов, имеющих высокие теплоизоляционные качества - вермикулита, вспученного перлита, асбеста, минерального волокна. Также на сегодняшний день очень востребовано использование плитных и листовых теплоизоляционных материалов (СМЛ, "Киауф Файерборд", асбестоцементные плиты и др.) [61, 62, 13]. Одним из современных методов огнезащиты также является применение вспучивающихся красок, представляющих сложные химические системы их органических и неорганических компонентов. Действие этих красок основывается на вспучивании состава при высоких температурах (от 150°C) и образовании пористого теплоизоляционного слоя, толщина которого поднимается до нескольких сантиметров.

Использование облегченных огнезащитных штукатурок обеспечивает предел огнестойкости металлических конструкций 0,75 – 2,5 ч, в зависимости от нанесенного слоя штукатурного покрытия. Вспучивающиеся краски используются для огнезащиты металлоконструкций от 0,75 до 1 ч. Зарубежный практический опыт применения вспучивающихся красок подсказывает перспективность их применения для огнезащиты конструкций с развитой поверхностью (балок, рам, колонн).

1.1.2. Нормативные требования, предъявляемые к огнезащитным материалам

Нормативные требования к огнезащитным материалам по горючести:

Чтобы определить горючесть строительных материалов нужно произвести эксперимент, с помощью которого определяются следующие параметры: прирост температуры, потеря массы и продолжительность устойчивого пламенного горения. К негорючим относятся материалы, имеющие следующие значения параметров: прирост температуры – не более 50 °С, потеря массы образцы – не более 50 % и продолжительность устойчивого пламенного горения – не более 10 секунд.

Если строительные материалы не удовлетворяют хотя бы одному из указанных значений параметров, они относятся к горючим. Горючие строительные материалы подразделяются на следующие группы: Г1 – Г4 (слабогорючие, умеренногорючие, нормальногорючие, сильногорючие материалы). К данным материалам предъявляются следующие требования:

1. температура дымовых газов от 135 до 450 °С;
2. степень повреждения по длине испытываемого образца от 65 до 85 %;
3. степень повреждения по массе испытываемого образца от 20 до 50 %;
4. продолжительность самостоятельного горения от 0 до 300 с.

Для строительных материалов, которые относятся к группам горючести Г1 – Г3 не допускается образование горящих капель расплава при испытании.

Для негорючих строительных материалов другие показатели пожарной опасности не определяются и не нормируются.

По воспламеняемости огнезащитные материалы разделяются на В1 – В3. (Легковоспламеняемые, умеренноспламеняемые, трудновоспламеняемые соответственно).

Нормативные требования к огнезащитным материалам по воспламеняемости: величина критической поверхностной плотности теплового потока ($35 - 20 \text{ кВт}/\text{м}^2$).

Нормативные требования к огнезащитным материалам по скорости распространения пламени по поверхности: величина критической поверхностной плотности теплового потока $11 - 5 \text{ кВт}/\text{м}^2$.

Нормативные требования к огнезащитным материалам по дымообразующей способности:

1. с малой дымообразующей способностью (Д1), имеющие коэффициент дымообразования менее $50 \text{ м}^2/\text{кг}$;
2. с умеренной дымообразующей способностью (Д2), имеющие коэффициент дымообразования не менее 50, но не более $500 \text{ м}^2/\text{кг}$;
3. с высокой дымообразующей способностью (Д3), имеющие коэффициент дымообразования более $500 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблица 1.1 – Нормативные требования к огнезащитным материалам по токсичности

Класс опасности	Показатель токсичности продуктов горения в зависимости от времени экспозиции			
	5 минут	15 минут	30 минут	60 минут
Малоопасные	более 210	более 150	более 120	более 90
Умеренноопасные	более 70, но не более 210	более 50, но не более 150	более 40, но не более 120	более 30, но не более 90

Окончание таблицы 1.1

Высокоопасные	более 25, но не более 70	более 17, но не более 50	более 13, но не более 40	более 10, но не более 30
Чрезвычайно опасные	не более 25	не более 17	не более 13	не более 10

1.2 Фосфатные вяжущие системы

Под понятием фосфатные вяжущие системы понимаются дисперсные системы, в которых огнеупорные цементы служат в качестве дисперсной фазы, а ортофосфорная кислота (H_3PO_4) или водные растворы фосфатов являются дисперсной средой. В основном, при производстве фосфатных вяжущих систем используются растворы следующих фосфатов: алюмофосфатные связки – $Al(H_2PO_4)_3$, $Al_2(HPO_4)_3$, $AlPO_4$; $(Al, Cr)_2(HPO_4)_3$, алюмохромофосфатная связка, $Mg(H_2PO_4)_2$ – магнийфосфатная связка, $Ca(H_2PO_4)_2$ – кальцийфосфатная связка, $(NaPO_3)$, – полифосфат натрия, $Na_5P_3O_{10}$ – триполифосфат натрия. Также используются технические смеси ортофосфорной кислоты с глиной (глинистофосфатная связка), с доломитом (доломитофосфатная связка) и др.

Отвердевание фосфатных вяжущих систем обусловлено химическим взаимодействием исходного твердого порошкообразного компонента с жидкостью затворения, содержащей фосфатные анионы. Порошкообразными компонентами фосфатных композиций служат порошки металлов, стекла различного состава, оксиды и гидроксиды различных металлов, соли, бескислородные соединения. Могут использоваться минеральные продукты сложного химико-минералогического состава как природного, так и техногенного происхождения. Например, сочетания слюд, серпентинита, глинистых минералов, талька, волластонита и других минералов и пород с фосфорнокислыми растворами.

Кислотно-основное взаимодействие жидкости затворения и твердого вещества является основным химическим процессом, которое инцинирует твердение фосфатных вяжущих систем. Степень нейтрализации и химический

состав являются осиовыми свойствами фосфатного затворителя, от которых зависят условия проявления вяжущих свойств. Также данные условия зависят и от химических особенностей порошковой части. Снижение ионного потенциала катиона в оксида или работы выхода электрона обусловливает повышение его осиовых свойств. При повышении осиовости порошкообразной составляющей фосфатной композиции происходит увеличение химической активности по отношению к фосфатному затворителю и переходу от фосфатных систем. Наибольшее практическое распространение фосфатные вяжущие системы к настоящему времени получили в технике высоких температур, в качестве специальных материалов при строительстве, в электротехнике, в стоматологии, для разработки жаростойких бетонов, огнеупоров, kleев, а также компаундов и kleев с электроизоляционными и токопроводящими свойствами и т. д.

Также сфера материального производства во все времена нуждалась в объектах, получаемых на основе самопроизвольной монолитизации подвижных, прежде всего пластичных и подвижных масс.

Одним из наиболее принципиальных средств достижения монолитизации являются вяжущие системы, имеющие в своем составе химически взаимодействующие дисперсные компоненты (цементы, вяжущие) и затворители.

В последнее время, начиная с середины XX века, исследования закономерностей проявления вяжущих свойств были распространены на большое количество объектов, различающихся составом компонентов и внешними условиями, в которых осуществляется процесс твердения. В результате были получены почти неограниченные возможности варьировании состава композиций и появились все основания полагать, что проявление вяжущих свойств связано скорее с особыми условиями протекания процессов химического взаимодействия исходных компонентов, чем с их, компонентов, спецификой.

Еще в конце XIX – начале XX века появились предложения об использовании дисперсий некоторых минеральных порошков в фосфорной кислоте или других фосфорнокислых растворах в качестве отверждаемых

композиций, однако научные основы получения и применения подобных систем начали создавать значительно позже [30].

1.2.1 Получение фосфатных вяжущих систем на основе силикатов магния.

Магний фосфатная вяжущая система на кислоте относится к жёстким, поэтому основные зависимости, связывающие входные параметры со свойствами, сопряжены, прежде всего, с условиями выделения тепла и его распределения [30].

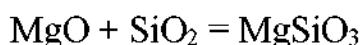
Силикаты магния распространены в природе в виде горных пород: серпентинита, оливинита и дунита. Серпентинит и оливинит состоят соответственно из серпентина и оливина – твердого раствора ортосиликатов магния и железа; в состав дунита тоже входят серпентин и оливин. Содержание магния в серпентине и форстерите превышает его содержание в ряде магниевых минералов, например, в карналлите. Силикаты магния представляют собой перспективное сырье для получения магния по следующим причинам: они весьма распространены, содержание окиси магния в них велико, они геохимически связаны с другими полезными ископаемыми, например, с никелевыми и хромовыми рудами.

Форстерит – распространённый минерал, силикат магния (Mg_2SiO_4) из группы оливина. Соединение этого минерала с ортофосфорной кислотой происходит при комнатной температуре. Размолотый синтетический форстерит ($2MgO \cdot SiO_2$) затворенный ортофосфорной кислотой способен образовывать высокопрочный материал. На протяжении первых 7 суток твердения происходит слабый рост прочности. Это объясняется быстрым начальным связывание кислоты в результате чего образуются хорошо растворимые в воде однозамещенные фосфаты магния. После чего начинается кристаллизация малорастворимой соли $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, появление которой фиксируется по снижению P_2O_5 в продуктах твердения и определяется рентгеноструктурным

методом. Этот процесс сопровождается ростом прочности. После 28 суток твердения происходит стабилизации прочности и кристаллизации.

Высокая прочность форстеритфосфатного цемента связана с сочетанием в системе аморфных и кристаллических новообразований. Установленное соотношение аморфизированных и кристаллических структур твердения в стабильном состоянии составляет примерно 1:1.

Метасиликат магния – неорганическое соединение, соль магния и метакремниевой кислоты с формулой $MgSiO_3$, бесцветные кристаллы.



Оптимальные условия для отверждения системы метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ – фосфорная кислота создаются температурой около $400^{\circ}C$, концентрацией кислоты – 80 % H_3PO_4 , достигнутая прочность при сжатии в литых объектах – 46 МПа.

Изыскание путей использования силикатов магния для получения хлористого магния и магния было начато в России еще в тридцатых годах текущего столетия и с тех пор не прекращается. Работы в этом направлении проводили в США и Канаде во время второй мировой войны; были сооружены опытные установки по производству хлористого магния и магния из оливинита, серпентинита и асBESTовых отходов. Эти работы продолжаются и в настоящее время, в частности подтверждена установленная в России возможность отделения хлористого магния от кремнекислоты возгонкой. В США в последнее время организовано промышленное производство окиси магния из оливинита. Запасы серпентинитов, оливинитов и дунитов в России неисчерпаемы. Огромные количества дунита сосредоточены на Урале, где он образует ряд массивов, в частности Ижнетагильский, Уктусский, Исовский. Значительное месторождение оливинитов имеется вблизи разъезда Хабозеро на Кольском полуострове. Серпентиниты широко распространены на Урале. Представляющие интерес месторождения серпентинитов имеются и в Краснодарском крае, где они образуют горные массивы – Веденский и Белореченский. Значительные массивы

серпентинитов залегают среди пород Главного Кавказского хребта и в районе оз. Севан. Месторождения серпентинитов имеются также в Сибири (Саянский хребет. Кузнецкий Алатау), на Кольском полуострове (Мончегорск), в Казахстане, на Украине (в Запорожской и Днепропетровской областях). Волокнистой разновидностью серпентинита является асбест. По запасам асbestовых руд Россия занимает первое место в мире. Вмещающей породой для асбеста являются серпентиниты. Содержание асбеста в руде не превышает нескольких процентов, поэтому добыча асбеста связана с получением большого количества серпентинитовых отвалов. Основные месторождения асбеста в Российской Федерации сосредоточены на Среднем Урале. Крупнейшим из них является Баженовское месторождение. Менее значительные месторождения асбеста имеются на Северном и Южном Урале, на Северном Кавказе и в Сибири. Наиболее крупные массивы серпентинитов и оливинитов в зарубежных странах находятся в США, Канаде, Норвегии, Шотландии, Италии, Испании и ряде других стран. Крупные месторождения асбеста в зарубежных странах, составляющие около 70 % запасов этих стран, сосредоточены в Канаде, Родезии и ЮАР. Добыча асбеста в этих трех странах составляет около 95 % мировой добычи асбеста (без России). Добыча асбеста в 1985 г. составила в Канаде свыше 1 млн. т, в ЮАР – около 120 тыс.т. Западная Европа не обладает значительными ресурсами асбеста. Добыча его в небольших размерах производится в Италии, Финляндии, Франции и Чехии.

1.2.2 Сырье для получения фосфатных вяжущих систем

Сырьем для получения фосфатных вяжущих систем служат химически взаимодействующие дисперсные компоненты (вязущие на основе серпентина) и затворитель (ортрафосфорная кислота)[30].

1.2.2.1 Ортофосфорная кислота

Структура. Наибольшее распространение среди фосфорных кислот имеет ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Она известна и в кристаллическом виде - как безводная и полугидрат, и в виде водного раствора. Структура кристаллической кислоты в обоих случаях представляет собой систему тетраэдров PO_4 , соединенных водородными связями и относится к моноклинной сингонии [3].

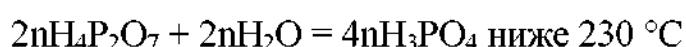
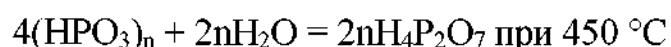
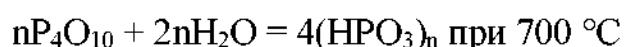
Современные представления о структуре жидкой ортофосфорной кислоты определяются двумя главными факторами – ролью водородных связей и склонностью фосфатных групп к ассоциированию.

Повышение концентрации ортофосфорной кислоты меняет направленность водородных связей. Для высококонцентрированной кислоты наиболее характерны водородные связи между фосфатными анионами, а в разбавленных кислотах водородная связь "фосфатная группа – вода" прочнее, чем между собственно фосфатными группами. Указывается, что пограничной в этом отношении является 50%-ная концентрация кислоты.

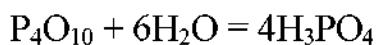
Получение ортофосфорной кислоты происходит:

- гидролизом пентахлорида фосфора;
- из фосфата;
- взаимодействием оксида фосфора с водой.

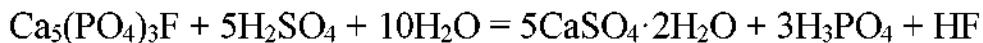
Термический способ получения фосфорной кислоты основан на окислении элементарного фосфора в избытке воздуха с последующей гидратацией и образующегося оксида фосфора (V) и конденсацией фосфорной кислоты:



Суммарное уравнение:



Также ортофосфорную кислоту получают при переработке апатитов:



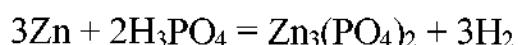
Физические свойства

Бесцветные гигроскопичные кристаллы моноклинной сингонии, плотность 1,88 г/см³, температура плавления 42,5 °С. Расплывается на воздухе, смешивается с водой в любых соотношениях. Не ядовита.

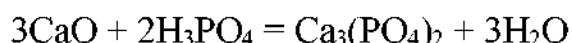
Химические свойства

При комнатной температуре довольно инертна, при нагревании проявляет свойства кислот, относится к кислотам средней силы

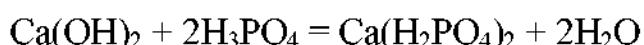
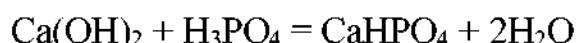
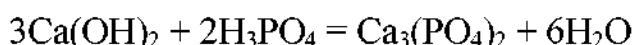
Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов до водорода:



С оксидами металлов:



С основаниями:



Не проявляет ни окислительных, ни восстановительных свойств.

1.2.2.2 Серпентин

Серпентин – группа минералов подкласса слоистых силикатов, включающая различные структурные модификации и политипы состава $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Антигорит, хризотил и лизардит являются главными структурными разновидностями серпентина. Обычно в серпентине присутствуют примеси Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Ni, иногда Ti, Mn, Ca. Серпентин является породообразующим

минералом, входящим в состав многих метаморфических пород. Данный минерал окрашивает многие из этих пород в зеленый цвет [60].

Кристаллическая структура молекулярная, решётка построена из слоистых макромолекул. Основной мотив структуры лизардита и хризотила – одноэтажные сеточные радикалы из 6-членных колец SiO_4 -тетраэдров; макромолекулярные пачки у этих минералов двухслойные. У антигорита сеточные радикалы двухъярусные, а макромолекулы многослойные [29].

В составе серпентина содержится до 42 % магния, 45 % оксида кремния и 17 % воды. В малом количестве присутствуют примеси железа, алюминия и никеля. Образцы, в примесях которых преобладает железо, наделены магнитными свойствами.

Серпентин не образует монокристаллов. Серпентин существует в природе в виде нескольких минеральных разновидностей: плотные скрытокристаллические массы колломорфные массы, сплошные почти аморфные массы; массивные (лизардит), пластинчатые (антигорит), волокнистые (хризотил); параллельно-волокнистые (хризотил-асбест); спутанно-волокнистые (церматит) агрегаты. Однородно и светло окрашенная, нередко полупрозрачная, плотная разновидность серпентина известна как благородный серпентин, или олит. Цвет серпентина зелёный различных оттенков. (в зависимости от примеси Fe^{2+}), иногда белый, желтоватый, голубоватый и даже лилово-синий (хризотил-асбест с примесью Cr). Блеск тусклый (плотные массы), шелковистый (волокнистые агрегаты), стеклянный (пластинчатые агрегаты) до воскового (серпофит) и перламутровый (олит) серпентин непрозрачен до полупрозрачного (олит). Спайность весьма совершенная в одном направлении; характерны многочисленные блестящие "зеркала скольжения". Излом ровный (пластинчатые агрегаты), раковистый (плотные скрытокристаллические агрегаты) или занозистый (асбесты). Волокна обычно гибкие, чаще не упругие, иногда упругие, но ломкие (т.н. ломкие асбесты).

Твердость 2,5–3,5 (у асбестов 2 – 3). Плотность $2550 \pm 50 \text{ кг}/\text{м}^3$. Образование серпентина связано с процессами серпентинизации. Значительные скопления

серпентина, особенно Ni-серпентина, образуются в корах выветривания на ультрабазитах (в условиях тропического климата). Выше 400 – 450°C серпентина переходит в тальк и форстерит, а при интенсивном химическом выветривании – в палыгорскит, сепиолит, монтмориллонит и затем в смесь опала с гидроксидами Al.

Тонкость помола сырья. Известно, что помол является одним из последних этапов производства. Так как реакция начинается с поверхности частиц то суммарная площадь их поверхности будет определять количество материала способного к протеканию реакции, таким образом скорость протекания реакции зависит от тонкости помола серпентина и для быстрого нарастания прочности необходима высокая тонкость помола.

Хризотил – волокнистая разновидность серпентина Цвет белый, желтый, зеленый, черный. Блеск шелковистый. Прозрачен. Чешуя белая. Твердость 2,5. Плотность 2,55. Излом расщепляется на тонкие волокна. Сингония моноклинная. Спайность не описана. Форма кристаллов не описаны. Агрегаты параллельно-волокнистые, спутанно-волокнистые. П. тр. не плавится. Поведение в кислотах растворяется в HCl с образованием волокнистого скелета кремнезема.

Хризотил по химическому составу представляет собой водный силикат магния, теоретический состав которого отвечает формуле $3\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$, что соответствует в массовом отношении содержанию в нем MgO – 42,4 %, SiO₂ – 44,50 %, и H₂O – 13,04 %. Как правило, в нем всегда присутствуют примеси в виде FeO и Fe₂O₃, содержание которых редко превышает 2 %, причем часть FeO хризотила изоморфно замещает MgO, остальное же количество железа связано с механической примесью магнетита, реже хромита. Количество других примесей (Al₂O₃, Cr₂O₃, CaO, NiO, MnO, CuO и щелочи) определяется долями процента. При наличии примесей количество MgO и SiO₂ в хризотиле оказываются обычно пониженными до 40 % и менее, колеблется также и содержание конституционной воды, то повышаясь до 14,5 – 15,0 %, то падая до 11,5 – 12,0.

Антигорит – минерал с чешуйчатой структурой, который расслаивается на тонкие пластинки. Активно минерал стал использоваться человеком в 18-м веке,

хотя обнаружен был намного раньше. Его своеобразный рисунок, напоминающий змеиную окраску, и перевод названия с латыни ("змея") повлекли распространение ошибочного мнения, что серпентин и змеевик – это один камень. На самом деле, это два самостоятельных, но родственных минерала, относящиеся к одному классу серпентинитов. Они имеют идентичные свойства, однако различны по химическому составу. В серпентине основным элементом является магний, в то время как в основе змеевика содержится оксид магния.

Месторождения минерала

Месторождения в СНГ известны на Урале (Чусовское), Северном Кавказе, в Казахстане и других районах. За рубежом серпентины разрабатываются в США. Знаменитым источником прекрасного материала широкой гаммы цветов, различных текстур и сопутствующих минералов является мыс Лизард (Корнуэлл). Также известен в Новой Зеландии, Индии, Афганистане, Италии и Монголии.

ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

1. В ходе литературного обзора выявлена принципиальная возможность получения огнестойкого материала на основе системы серпентин/ортфосфорная кислота.
2. Установлено, что на основе серпентина и ортофосфорной кислоты возможно получить прочный, водостойкий и жаростойкий камень.
3. Выявлено, что факторы, в наибольшей степени, влияющие на прочность и жаростойкость СФК – это температура твердения и количество ортофосфорной кислоты.
4. Установлено, что использование серпентина в качестве сырья для получения СФК может быть экономически и энергетически целесообразно, так как сырьё не требует обжига и является техногенным – скапливается в отвалах в больших количествах.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель работы: разработать на основе серпентин-содержащих отходов добычи хризотил – асбеста и ортофосфорной кислоты огнезащитных материалов, с прочностью при сжатии не менее 10 МПа, с классом по предельно допустимой температуре И8.

Задачи:

1. Выбрать факторы в наибольшей степени влияющие на прочность и предельно допустимую температуру применения на основе литературного обзора и ранее проведённых исследований.
2. Определить влияние факторов удельной поверхности, подвижности, температуры твердения на прочность при сжатии.
3. Определить влияние факторов удельной поверхности, подвижности, температуры твердения на предельно допустимую температуру применения.
4. Выбрать область варьирования факторов, в которой возможно получить материал с требуемыми свойствами.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы, используемые для производства разрабатываемого изделия, подвергались комплексу исследований. У исходного сырья определялась удельная поверхность. У готовых образцов определяли физико-механические характеристики.

2.1 Физико-механические методы испытаний

2.1.1 Жаростойкость

Жаростойкость серпентин-фосфатного камня определяли на образцах-кубиках $20 \times 20 \times 20$ мм изготовленных из теста заданных подвижностей. Образцы в возрасте 28 суток нормального твердения обжигали в лабораторной печи при температуре 800°C со скоростью $150^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Жаростойкость оценивали по изменению прочности обожженных образцов относительно образцов нормального твердения.

2.1.2 Водостойкость

Для определения водостойкости образцов испытывали образцы $20 \times 20 \times 20$ мм в водонасыщенном состоянии (водонасыщение происходило в течение 1 суток).

Водостойкость образцов СФК оценивается по коэффициенту размягчения, который определяют по отношению прочности при сжатии в водонасыщенном и сухом состоянии.

$$K_{разм} = R_{вл}/R_{сух}. \quad (2)$$

2.1.3 Удельная поверхность

Определение удельной поверхности проводят с помощью прибора ПСХ-12.

Прибор ПСХ-12 используется для определения величины средних размеров и удельной поверхности частиц материалов, с достаточной дисперсностью.

Прибор работает по методам газопроницаемости Кармана и Козени. Методика измерений заключается в определении времени, за которое фиксированный объем воздуха проходит через слой образца. Этот метод неплохо проявляет себя в различного рода отраслях промышленности.[59] Прибор рассчитывает относительную погрешность измерения и в нашем случае она не превысила 0,2 %

2.1.4 Подвижность

Определяли подвижность теста серпентин-фосфатной композиции с помощью прибора Вика в соответствии с требованиями ГОСТ 310.3-76, но применяли конусный пестик взамен стандартного. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема [10].

Перед началом испытания проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое показание прибора, соприкасая пестик с пластинкой, на которой расположено кольцо. При отклонении от нуля шкалу прибора соответствующим образом передвигают.

Для ручного приготовления теста отвешивали 400 г серпентина, высыпают в чашу, предварительно протертую влажной тканью. Затем делают в сырье углубление, в которое вливают в один прием ортофосфорную кислоту в количестве, необходимом (ориентировочно) для получения теста заданной подвижности. Затем после прилиивания кислоты сначала осторожно перемешивают, а затем энергично растирают тесто лопаткой.

Продолжительность перемешивания и растирания составляет 5 мин с момента прилиивания кислоты. После окончания перемешивания кольцо быстро наполняют в один прием полученным тестом и пять-шесть раз встряхивают его, постукивая пластиинку о твердое основание. Поверхность теста выравнивают с краями кольца, срезая избыток теста ножом, протертым влажной тканью.

Немедленно после этого приводят конусный пестик прибора в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют стержень стопорным устройством, затем быстро освобождают его и предоставляют пестику свободно погружаться в тесто. Через 30 с с момента освобождения стержня проводят отсчет погружения по шкале. Кольцо с тестом при отсчете не должно подвергаться толчкам. При несоответствующей консистенции теста изменяют количество кислоты и вновь затворяют тесто, добиваясь погружения конусного пестика на нужную глубину.

2.1.5 Плотность

Плотность образцов определяют испытанием образцов в состоянии естественной влажности.

Испытание проводилось в следующем порядке.

1. Объем образцов правильной формы вычисляют по их геометрическим размерам. Размеры образцов определяют линейкой или штангенциркулем с погрешностью не более 0,1 мм;
2. Массу образцов определяют взвешиванием с погрешностью не более 0,1%.

Обработка результатов

1. Плотность готовых образцов ρ , $\text{г}/\text{см}^3$, вычисляют с погрешностью до 1 $\text{г}/\text{см}^3$ по формуле

$$\rho = \frac{m}{V} \times 1000, \quad (3)$$

где m – масса образца, г; V – объем образца, см^3 .

2. Плотность серии образцов вычисляют как среднее арифметическое значение результатов испытания всех образцов серии.

2.1.6 Прочность

Полученные кубики размером 20×20×20мм подвергают испытанию на сжатие. Образцы помещают между двумя пластинаами пресса таким образом, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегали к продольным стенкам форм, находились на плоскостях пластин, а упоры пластин плотно прилегали к торцевой гладкой стенке образца. Образец вместе с пластинаами подвергают сжатию на прессе. Время от начала равномерного нагружения образца до его разрушения должно составлять от 5 до 30 с, средняя скорость нарастания нагрузки при испытании должна быть (10 ± 5) кгс/см² в секунду.

Предел прочности на сжатие одного образца определяют как частное от деления величины разрушающей нагрузки на рабочую площадь пластины, Предел прочности на сжатие вычисляют как среднее арифметическое результатов испытаний.

2.1.7. Теплопроводность

Теплопроводность СФК определяли с помощью прибора ИТС-1. Принцип действия прибора основан на создании проходящего через исследуемый плоский образец стационарного теплового потока. По величине этого теплового потока, температуре противоположных граней образца и его толщине вычисляется теплопроводность образца. Исследуемый образец должен иметь форму прямоугольного параллелепипеда, лицевые грани которого – квадрат с размерами 150×150 мм. Толщина образца должна находиться в пределах 10 – 25 мм.

2.1.8. Равномерность изменения объема

Равномерность изменения объема определяли на образцах лепешках согласно ГОСТ 310.3. После 28 суток твердения при варьируемых температурах твердения образцы помещали в воду на 24 ч. Если образцы после насыщения водой и дальнейшего высушивания не разрушились, не образовали трещин

или сквозные трещины, то это вяжущее считается выдержавшим испытание на равномерность изменения объема.

2.1.9. Водопоглощение

Водопоглощение – способность материала или изделия впитывать и удерживать в порах и капиллярах воду. Для определения водопоглощения измеряли массу образцов в сухом состоянии после 28 суток твердения. После чего насыщали водой в течение 24 часов. Образцы после водонасыщения вынимали из сосуда с водой, обтирали тряпкой и взвешивали. Водопоглощение по массе равно отношению массы воды, которая поглощается образцом при насыщении к массе сухого образца:

$$B = \frac{m_1 - m}{m} \times 100\% \quad (4)$$

где m_1 – масса образца в водонасыщенном состоянии, m – масса сухого образца.

2.2 Физико-химические методы исследований

Фазовый состав исходной породы и полученных вяжущих изучали с помощью термического метода анализа.

2.2.1 Термический анализ

Термический анализ применяли для исследования фазового состава исходной породы и продуктов ее обжига. Под термическим анализом понимается совокупность трех методов: дифференциально-термического анализа (ДТА), дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) и термовесового (ТГ) или термогравиметрического. Сущность ДТА заключается в исследовании изменений фазового состава или превращений, протекающих в материале при его нагревании, по тепловым эффектам, которые сопровождают эти превращения.

Эндотермические эффекты на дифференциальной кривой могут быть вызваны следующими физико-химическими процессами:

- диссоциацией;
- дегидратацией вещества;
- некоторыми полиморфными превращениями;
- плавлением;

Причинами экзотермического эффекта могут быть:

- реакция окисления;
- реакция образования новых соединений;
- полиморфные превращения, с переходом в устойчивую модификацию из неустойчивой при данной температуре;
- переход от аморфного состояния к кристаллическому [29].

При помощи метода динамического взвешивания описываются кривые потери массы вещества в процессе постоянного нагрева. Исследования образцов проводили на дериватографе “Luxx STA 409” производства немецкой фирмы “Netsch”. Основываясь на данных литературных источников назначались условия проведения испытаний и режим съемки.[29] Нагрев печи осуществлялся со скоростью – 10 °С/мин, до предельного значения – 1000 °С. Испытания проводили в платиновых тиглях, в качестве инертной среды выступал азот.

2.3 Математическое планирование эксперимента

Математическое планирование эксперимента включает: обоснование и выбор плана проводимого эксперимента, затем проведение опытов по выбранному плану с требуемым количеством повторов, далее математическую обработку полученных результатов эксперимента для получения регрессионных зависимостей, и последний этап- анализ полученных зависимостей.

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

$$M(x,y) = b_0 + b_1x + b_2y + b_3z + b_{11}x^2 + b_{12}xy + b_{13}xz + b_{22}y^2 + b_{23}yz + b_{33}z^2 \quad (5)$$

Таблица 2.1 – Кодовая таблица факторов

№ состава	Код фактора X	Код фактора Y	Код фактора Z
1	0	0	0
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	1
9	1	1	-1
10	1	0	0
11	-1	0	0
12	0	1	0
13	0	0	1
14	0	0	-1

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

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

$$G^{расч} = S_{y\max}^2 / (\sum S_y^2), \quad (6)$$

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

Рассчитанную по формуле величину сравнивали со значением G-критерия, взятым из таблицы [23], в зависимости от уровня значимости α , числа степеней свободы $f=r-1$ и числа опытов N . Ряд дисперсий считается однородным, если выполняется условие:

$$G^{расч} < G^{табл} \quad (7)$$

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:

$$\Delta_{bi} = t_{a, fl} S_{bi}, \quad (8)$$

где t – критерий Стьюдента, принимается из таблицы [28];

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

$$S_{b0} = c_7 S_y; \quad S_{bi} = c_8 S_y; \quad S_{bij} = c_9 S_y; \quad S_{bii} = (c_5 + c_6) S_y, \quad (9)$$

где c_5, c_6, c_7, c_8, c_9 – константы, принимаемые согласно [28].

Статистически значимым называется коэффициент, абсолютная величина которого больше доверительного интервала или равна ему:

$$|b_i| \geq \Delta_{bi}. \quad (10)$$

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

$$S_{ad}^2 = (\sum (y^{эксп} - y^{расч})^2) / (N - (k + 1)), \quad (11)$$

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

Определяли расчетное значение критерия Фишера по формуле:

$$F^{расч} = S_{ad}^2 / S_y^2 \quad (12)$$

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

$$f_{ad} = N - (k + 1) \quad (13)$$

$$f_y = N \cdot (r - 1), \quad (14),$$

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

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

4. Построение изолиний поверхностей откликов.

Определение достоверности откликов

Для оценки достоверности полученных результатов вычисляли коэффициент вариации V_m . При контроле по образцам среднее квадратическое отклонение в партии (S_m) при числе единичных значений в партии n больше шести определяется по формуле:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_m)^2}{n-1}}, \quad (15)$$

где R_i – единичное значение отклика; R_m – среднее значение отклика.

Если число единичных значений в партии составляло от двух до шести, значение S_m вычисляли по формуле:

$$S_m = \frac{W_m}{\alpha}, \quad (16)$$

где W_m – размах единичных значений отклика в контролируемой партии, определяют как разность между максимальным и минимальным единичными значениями; α – коэффициент, зависящий от количества единичных значений (n).

Значения α приведены в таблице 2.3

Таблица 2.2 – Значения коэффициента α

Число единичных значений	n	2	3	4	5	6
Значение коэффициента	α	1,13	1,69	2,06	2,33	2,5

Коэффициент вариации в партии (V_m) в процентах вычисляют по формуле:

$$V_m = \frac{S_m}{R_m} \cdot 100 \quad (17)$$

Достоверность результатов

Достоверность результатов работы и научных выводов обеспечивают применением поверенного оборудования и стандартных методов при испытании материалов в условиях лаборатории, прошедшей аттестацию, использованием адекватных математических моделей и их анализом, достаточным числом

образцов в серии для обеспечения доверительной вероятности полученных результатов испытаний, равной 0,95. Значение доверительного интервала рассчитывали по формуле

$$\Delta R = \sigma \cdot S_m \quad (18)$$

При этом σ принимало равным 2, что соответствует достоверности 95 %, традиционно используемой в технике [27]. Количество повторов опытов для получения результатов, с достоверностью 95 %, попадающие в доверительный интервал среднее значение $\pm 5\%$, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Доверительный интервал и количество повторов опыта для принятых методик испытаний

Вид испытаний	Количество повторов опытов
Прочность на сжатие готовых образцов	3
Плотность готовых образцов	3
Жаростойкость готовых образцов	3
Водостойкость готовых образцов	3

2.4 Исходные материалы

2.4.1 Серпентин

В данной работе в качестве вяжущего вещества применялся серпентин Орско-Халпиловского месторождения.

Серпентин – сопутствующая горная порода при добыче магнезита, брусита, породообразующий минерал – серпентин. Химический состав: $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оксид кремния (SiO_2) 44,1 %, вода (H_2O) 12,9 %, окись магния (MgO) 43,0 %, так же присутствуют в виде примесей Fe_2O_3 , NiO . На данный момент серпентины

не нашли широкого применения в промышленности и по большей части скапливаются в отвалах [60].

Даниая горная порода подверглась дроблению в щековой дробилке. Далее породу измельчали в вибропстирателе, удельная поверхность составила порядка $1200 - 1800 \text{ см}^2/\text{г}$.

2.4.2 Ортофосфорная кислота

В работе использовали ортофосфорную кислоту 70 % концентрации (изготовленной по ГОСТ 6552-80 "Кислота ортофосфорная. Технические условия") производства ОАО "ВитаХим Екатеринбург", которую разбавляли водой до требуемой концентрации. Требования к кислоте представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Требования к кислоте по ГОСТ 6552-80

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 п.4.2		
2. Массовая доля ортофосфорной кислоты, %, не менее	87	85	85
3. Плотность, г/см, 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, %, не более	0,0004	0,0010	0,0015
6. Массовая доля нитратов, %, не более	0,0003	0,0005	0,0005
7. Массовая доля сульфатов, % не более	0,0005	0,002	0,003

Окончание таблицы 2.4

8. Массовая доля хлоридов, %, не более	0,0001	0,0002	0,0003
9. Массовая доля аммонийных солей, %, не более	0,0005	0,002	0,002
10. Массовая доля железа%, не более	0,0005	0,001	0,002
11. Массовая доля мышьяка, %, не более	0,00005	0,0001	0,0002
12. Массовая доля тяжелых металлов, %, не более	0,0005	0,0005	0,001
13. Массовая доля веществ, восстанавливающих, %, не более	0,003	0,005	0,05

3 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

3.1. Получение огнезащитного материала на основе серпентина и ортофосфорной кислоты

Для выявления возможности получения огне- и водостойкого материала на основе СФК (серпентин-фосфатный камень), был проведен 3-х факторный эксперимент. Варьируемыми факторами были выбраны: подвижность, удельная поверхность и температура твердения.

В ходе литературного обзора и предварительных экспериментов выявлено, что для получения прочного, водо-, жаростойкого камня (сформированного 3х замещенным фосфатам) нужно использовать минимальное количество кислоты для затворения серпентина. Но малое количество кислоты снижает подвижность. Поэтому, для получения равноподвижных смесей с разным количеством кислоты варьировали удельную поверхность.

На основе литературного обзора было выявлено что температура твердения оказывает значительное влияние на твердение серпентин-фосфатных композиций. Поэтому температура твердения была выбрана одним из варьируемых факторов.

Исходное сырье дробили на щековой дробилке до фракции 20-40мм. После чего сырье измельчалось на вибропистонателе до различных показателей удельной поверхности. Показатель удельной поверхности складывается из суммы всех поверхностей материала, и, соответственно, чем меньше размер частиц, тем больше удельная поверхность порошкообразного сырья. Поскольку взаимодействие порошка и затворителя проходит в основном по поверхности, поэтому активность этого взаимодействия напрямую зависит от величины удельной поверхности.

В рамках эксперимента изготавливали образцы-кубики из серпентина, затверенного ОФК 70 % концентрации. Кубики изготавливали из теста заданных подвижностей. У полученных образцов определяли: прочности при сжатии в 1, 3,

7 и 28 сутки твердения при различных температурах твердения, после обжига и в водонасыщенном состоянии, которые служили откликами эксперимента. Также откликами являлись плотность образцов и равномерность распределения объема. Полученные результаты представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 Прочности образцов при сжатии в 1, 3, 7, 28 сутки твердения

№ п/п	Факторы					Отклики				р.н.о.*	
	Подвижность, мм	Удельная поверхность, см ² /г	Температура твердения, °C	Прочность в сут., Мпа				1	3	7	28
				1	3	7	28				
1	7	0	1600	0	60	0	28,5	25,4	29,9	20,2	-
2	11	1	1200	-1	40	-1	2,1	11	29,2	29,9	+
3	11	1	1200	-1	80	1	20,2	26	27,2	24,4	-
4	3	-1	1600	0	80	1	25,9	23,8	22,3	25,1	+
5	3	-1	1600	0	40	-1	6,2	28,2	61,7	22,3	-
6	3	-1	1800	1	40	-1	5,5	29,1	19,8	42,5	-
7	3	-1	1800	1	80	1	37,7	36,4	29,1	25,7	-
8	11	1	1800	1	80	1	31,6	37,2	38,5	31	-
9	11	1	1800	1	40	-1	5	26,9	35,6	38,4	+
10	11	1	1600	0	60	0	26,7	30,2	24,3	23,4	-
11	3	-1	1600	0	60	0	20,5	25,2	17,5	15,3	-
12	7	0	1800	1	60	0	21,8	24,7	30,4	16,7	-
13	7	0	1600	0	80	1	31,8	36,6	35,8	36,9	+
14	7	0	1600	0	40	-1	2,7	34,2	43,6	31,6	-

*р.н.о. – равномерность изменения объема

Анализируя данные таблицы 3.1 можно сделать вывод о том, что при данных факторах серпентин активно взаимодействует с ортофосфорной кислотой, показывая высокие значения предела прочности при сжатии. Пределы прочности при сжатии в 28 суток твердения возрастают с ростом концентрации ОФК, вероятно, это связано с более полной степенью реакции серпентина и кислоты. Исходя из данных таблицы 3.1 видно, что на некоторых составах наблюдается сбросы прочности при сжатии. Можно предположить, что это происходит в

результате деформаций и усадок, что видно при проведении проведении опыта на равномерность изменения объема.

Таблица 3.2 – Плотность образцов в 1, 3, 7, 28 сутки твердения при заданных факторах

Факторы						Отклики			
Подвижность, мм		Удельная поверхность, см ² /гр	Температура твердения, °С		Плотность в сут., г/см ³				
					1	3	7	28	
7	0	1600	0	60	0	1,86	1,87	1,968	1,826
11	1	1200	-1	40	-1	1,802	1,82	1,851	1,899
11	1	1200	-1	80	1	1,721	1,784	1,769	1,831
3	-1	1800	1	80	1	1,744	1,819	1,799	1,75
3	-1	1800	1	40	-1	1,839	1,9	1,729	1,771
3	-1	1800	1	40	-1	2,05	1,828	2,039	1,969
3	-1	1800	1	80	1	1,783	1,794	1,799	1,784
11	1	1800	1	80	1	1,809	1,839	1,833	1,875
11	1	1800	1	40	-1	1,886	1,922	1,895	1,872
11	1	1600	0	60	0	1,908	1,893	1,955	1,865
3	-1	1600	0	60	0	1,852	1,858	1,777	1,726
7	0	1800	1	60	0	1,93	1,94	1,768	1,751
7	0	1600	0	80	1	1,89	1,819	1,849	1,96
7	0	1600		40	-1	1,85	1,912	1,937	1,96

Анализируя данные таблицы 3.2 можно сделать вывод о том, что серпентин при взаимодействии с ортофосфорной кислотой образует плотный и прочный камень. С повышением показателей удельной поверхности и подвижности повышается и значение плотности. Это можно объяснить тем, что при более низких показателях этих факторов материал получается высокопустотным, соответственно плотность образцов ниже.

Таблица 3.3 – Показатели водостойкости и жаростойкости образцов в 28 сутки твердения

Факторы						Отклики	
Подвижность, мм		Удельная поверхность, см ² /г		Температура твердения, °С		Водостойкость в 28 суток твердения	Жаростойкость в 28 суток твердения
7	0	1600	0	60	0	0,7	0,44
11	1	1200	-1	40	-1	0,71	0,19
11	1	1200	-1	80	1	0,62	0,22
3	-1	1600	0	80	1	0,29	0,22
3	-1	1600	0	40	-1	0,46	0,51
3	-1	1800	1	40	-1	0,62	0,13
3	-1	1800	1	80	1	0,62	0,34
11	1	1800	1	80	1	0,65	0,46
11	1	1800	1	40	-1	0,54	0,38
11	1	1600	0	60	0	0,99	0,33
3	-1	1600	0	60	0	0,85	0,48
7	0	1800	1	60	0	0,73	0,53
7	0	1600	0	80	1	0,6	0,23
7	0	1600	0	40	-1	0,72	0,24

Образцы СФК выдержали испытания на равномерность изменения объема.
Вид образцов представлен на рисунке 3.1.

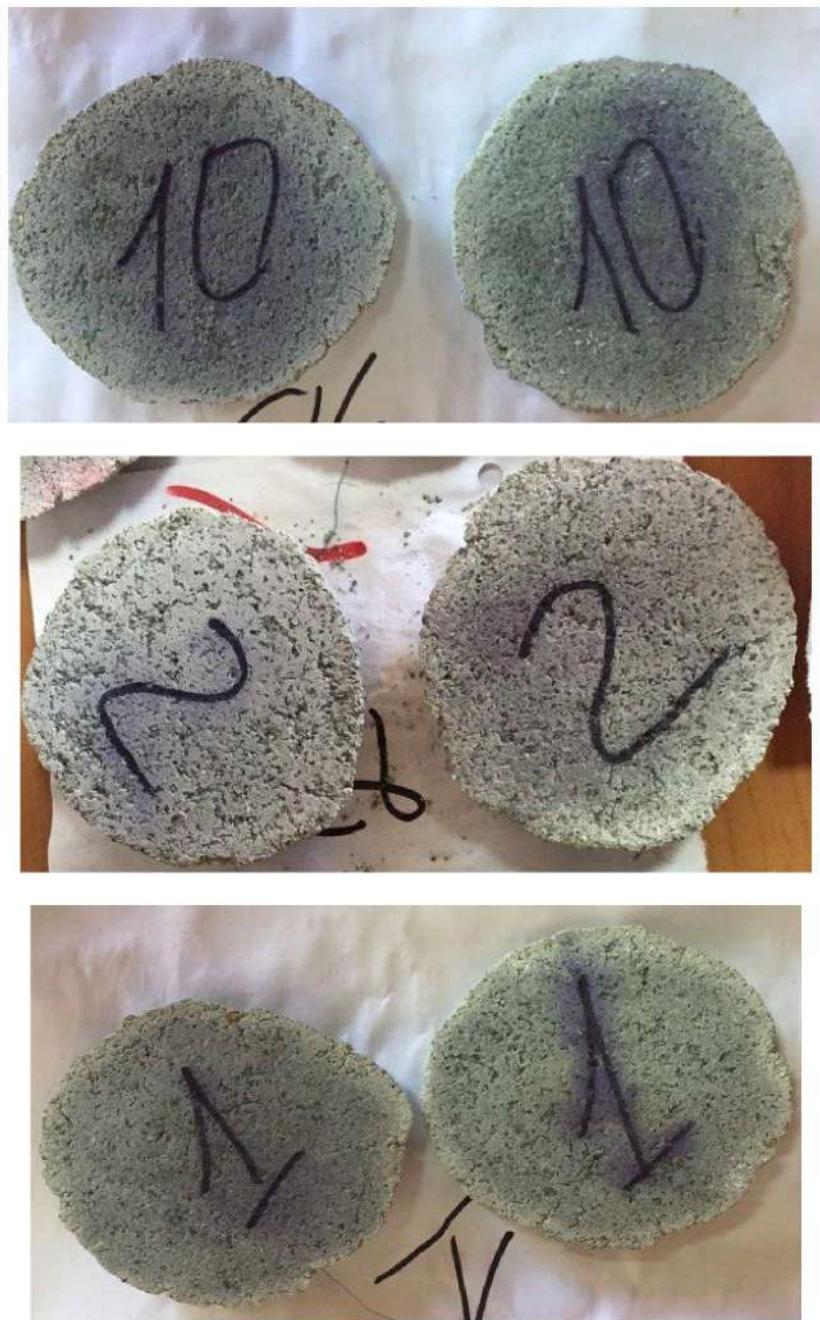


Рисунок 3.1 – Лепешки-образцы без трещин.

Образцы СФК соответствует требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009, так как на лицевой стороне лепешек не обнаружено радиальных, доходящих до краев трещин, или сетки мелких трещин, видимых невооруженным глазом или в лупу, а.

на части образцов обнаружены деформации, вследствие неравномерного изменения объема. Данные о деформациях приведены в таблице 3.1.

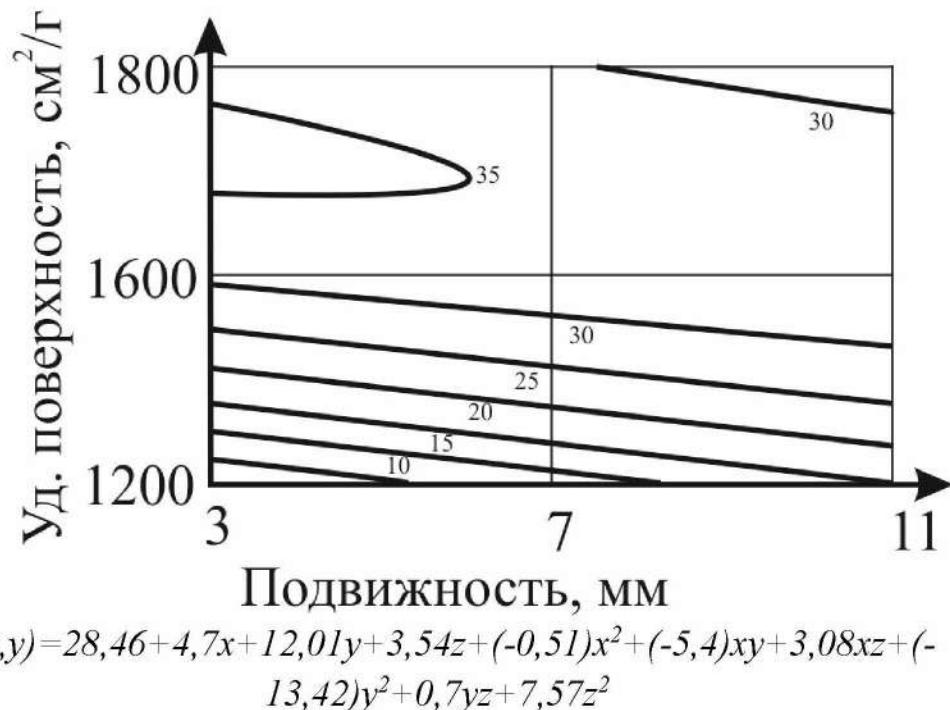
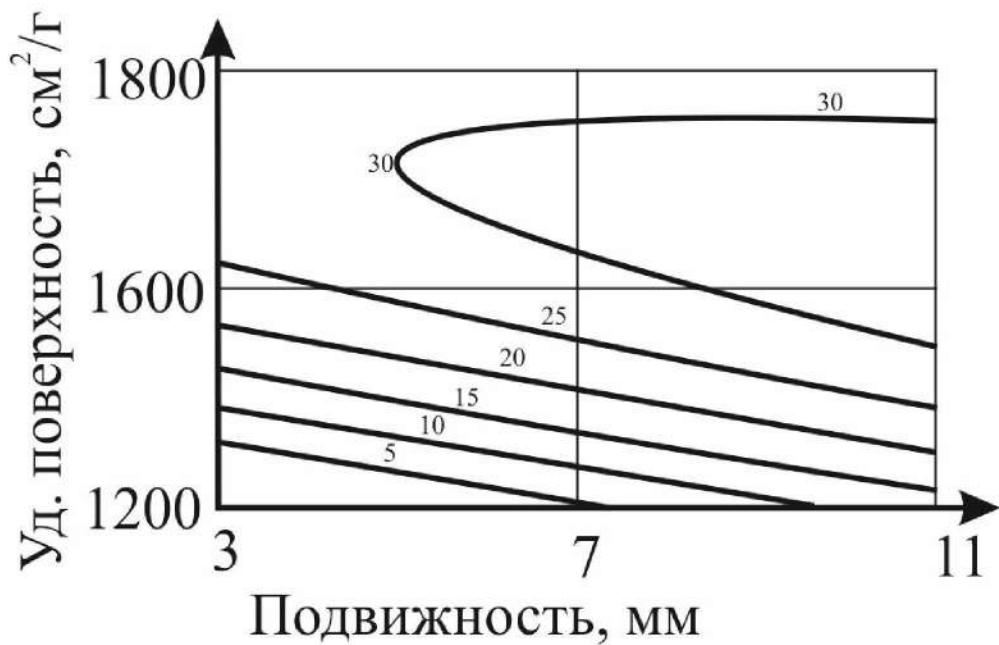


Рисунок 3.2 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 3 сутки твердения при температуре твердения 40 °C (коэффициент Фишера 0,09)

$$0,09 = F^{расч} < F = 3,7$$

Характер расположения изолиний на рисунке 3.2 говорит о том, что с увеличением показателя удельной поверхности повышается прочность на сжатие образцов. Данная тенденция характерна до показателя 1750 см²/г. Последующее повышение показателя удельной поверхности ведет к снижению прочности на сжатие. Увеличение подвижности также приводит к росту прочности. С увеличением показателя подвижности незначительно повышается значение прочности.



$$M(x,y) = 28,46 + 4,7x + 12,01y + 3,54z + (-0,51)x^2 + (-5,4)xy + 3,08xz + (-13,42)y^2 + 0,7yz + 7,57z^2$$

Рисунок 3.3 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 3 сутки твердения при температуре твердения 60 °С (коэффициент Фишера 0,09)

$$0,09 = F_{расч} < F = 3,7$$

По расположению изолиний на данном рисунке можно сделать вывод, что факторы удельной поверхности и подвижности оказывают примерно одинаковое влияние на показатели прочности образцов на сжатие. Эта зависимость происходит при значениях 1200-1600 см²/г. Свыше этих значений данные факторы не оказывают значительное влияние.

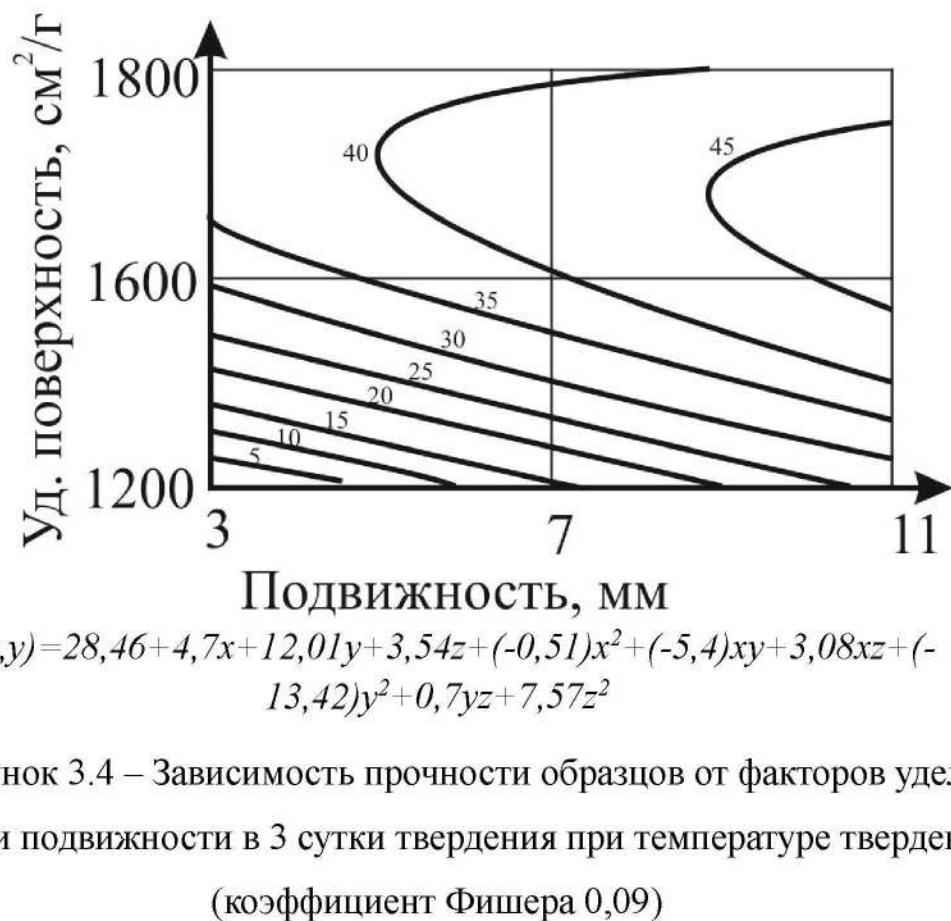
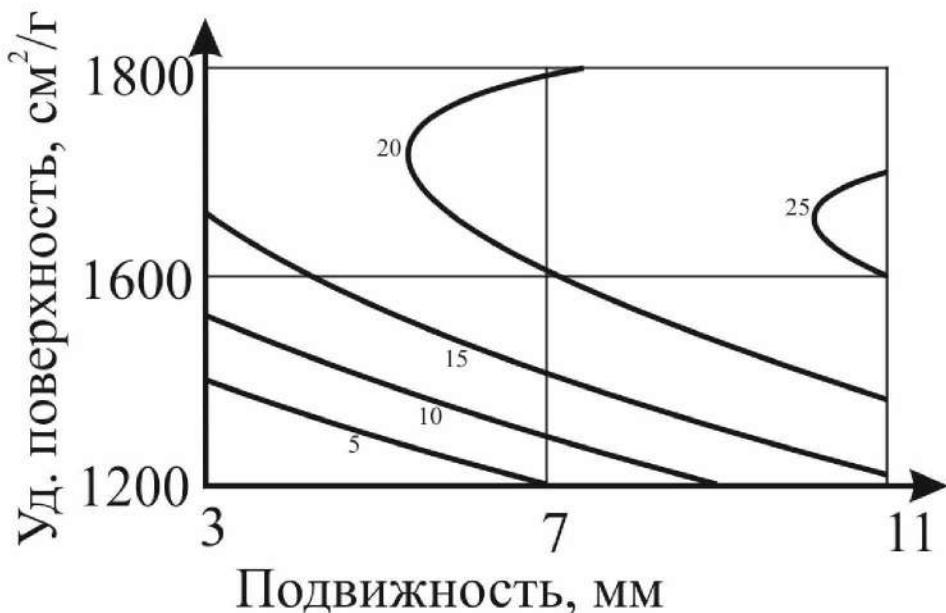


Рисунок 3.4 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 3 сутки твердения при температуре твердения 80 °C
(коэффициент Фишера 0,09)

$$0,09 = F_{расч} < F = 3,7$$

Как видно из зависимостей, представленных на рисунках 3.2 – 3.4 характер изменения прочности в зависимости от варьируемых факторов не изменяется при всех температурах твердения. Такой же характер можно наблюдать во все сроки твердения (зависимости представлены в приложении).



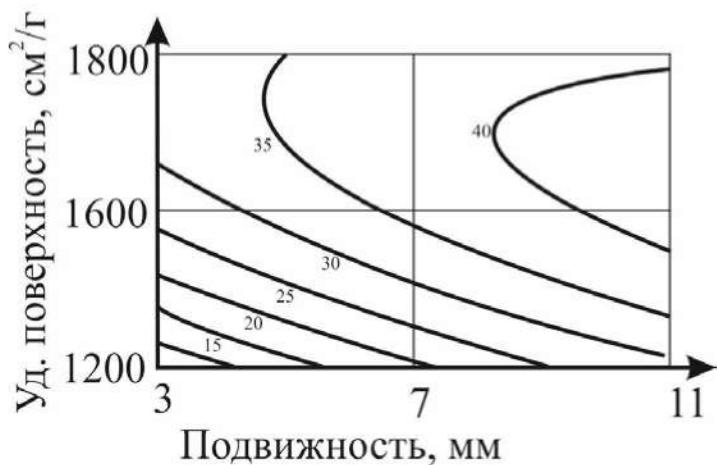
$M(x,y)=20,33+6,33x+7,32y+(-0,53)z+(-1,27)x^2+(-4,02)xy+(-1,38)xz+(-7,93)y^2+(-1,87)yz+14,83z^2$

Рисунок 3.5 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения 60 °C (коэффициент Фишера 0,52)

$$0,52 = F^{расч} < F = 3,7$$

На графике прослеживается зависимость роста прочности при повышении факторов удельной поверхности и подвижности. С ростом показателей факторов идет равномерный набор прочности на всем графике. Это характерно до показателя удельной поверхности 1700 г/см². При наименьших показателях удельной поверхности и подвижности показатели прочности также минимальны.

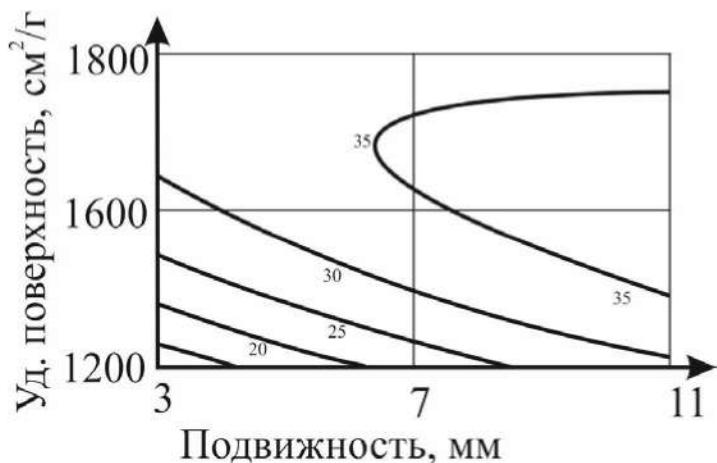
Вывод: Это можно объяснить тем, что при большей крупности сырья образуется высокая пустотность, соответственно низкая связность частиц и, следовательно, слабая монолитизация компонентов.



$$M(x,y)=20,33+6,33x+7,32y+(-0,53)z+(-1,27)x^2+(-4,02)xy+(-1,38)xz+(-7,93)y^2+(-1,87)yz+14,83z^2$$

Рисунок 3.6 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения 40 °C (коэффициент Фишера 0,52)

$$0,52=F^{расч} < F=3,7$$

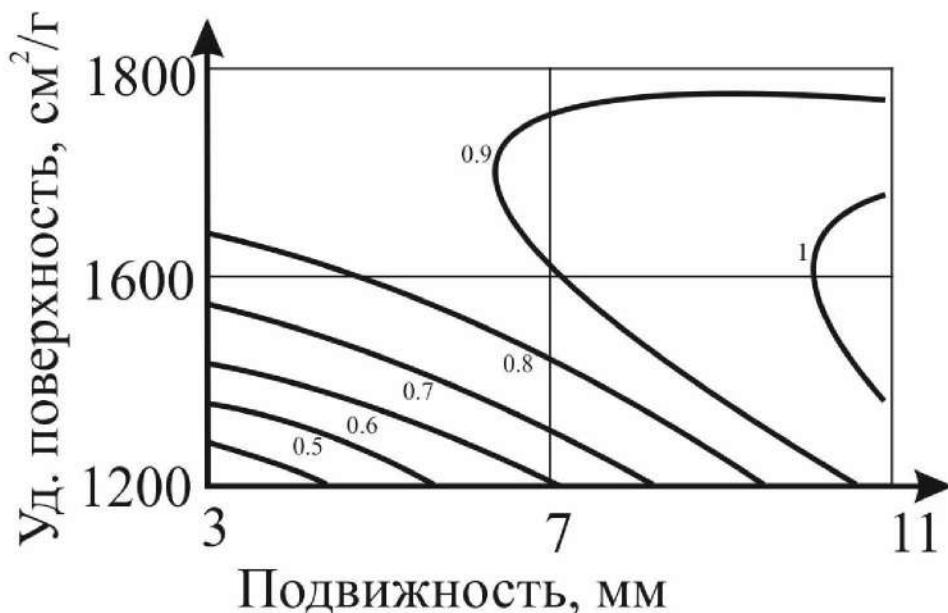


$$M(x,y)=20,33+6,33x+7,32y+(-0,53)z+(-1,27)x^2+(-4,02)xy+(-1,38)xz+(-7,93)y^2+(-1,87)yz+14,83z^2$$

Рисунок 3.7 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения 80 °C (коэффициент Фишера 0,52)

$$0,52=F^{расч} < F=3,7$$

Характер зависимости изолиний в 28 сутки твердения при всех температурах твердения аналогичен. Прочность при сжатии повышается при росте значений факторов удельной поверхности и подвижности. При температуре твердения 40 °С достигается более высокая прочность при сжатии, чем при температуре 60 °С и 80 °С. Это можно объяснить тем, что при 40 °С набор прочности проходит медленно, но более плавно, в следствие чего не возникает градиент температур между внешней поверхностью и внутренней частью образца.



$$M(x,y)=87,67+14,66x+13,34y+(-6,02)z+1,45x^2+(-17,03)xy+3,52xz+(-14,93)y^2+5,35yz+(-22,8)z^2$$

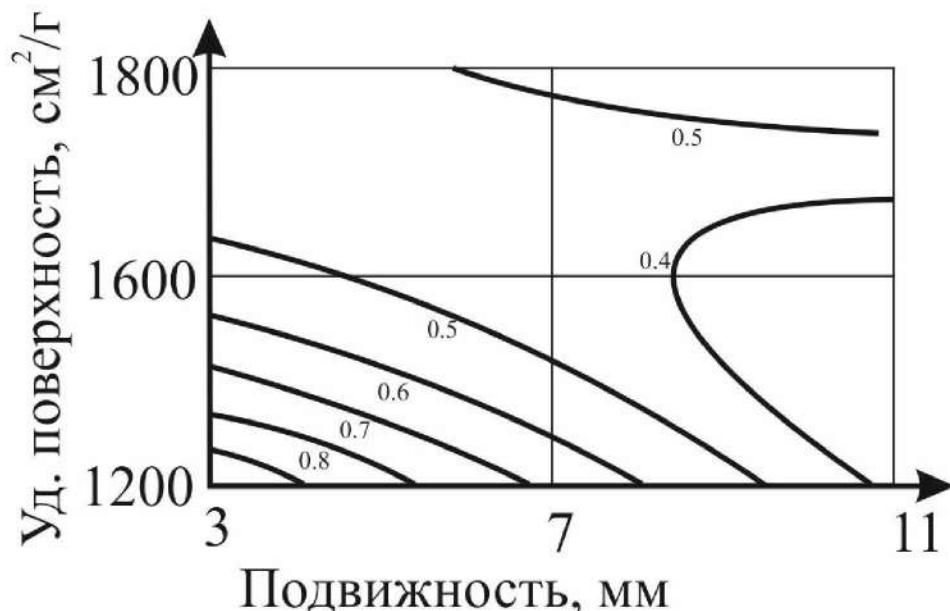
Рисунок 3.8 – Зависимость водостойкости образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения 60 °С (коэффициент Фишера 0,71)

$$0,71 = F_{расч} < F = 3,7$$

На данной зависимости наблюдается рост показателя коэффициента водостойкости с повышением подвижности и удельной поверхности во всей области варьирования факторов.

Вывод: Это можно объяснить тем, что при низких значениях удельной поверхности образуется наименьшее количество фосфатных новообразований,

материал получается высокопустотным, следовательно, менее плотным. При насыщении этого материала водой пустоты заполняются, образцы размягчаются и наблюдается значительное падение показателя прочности.

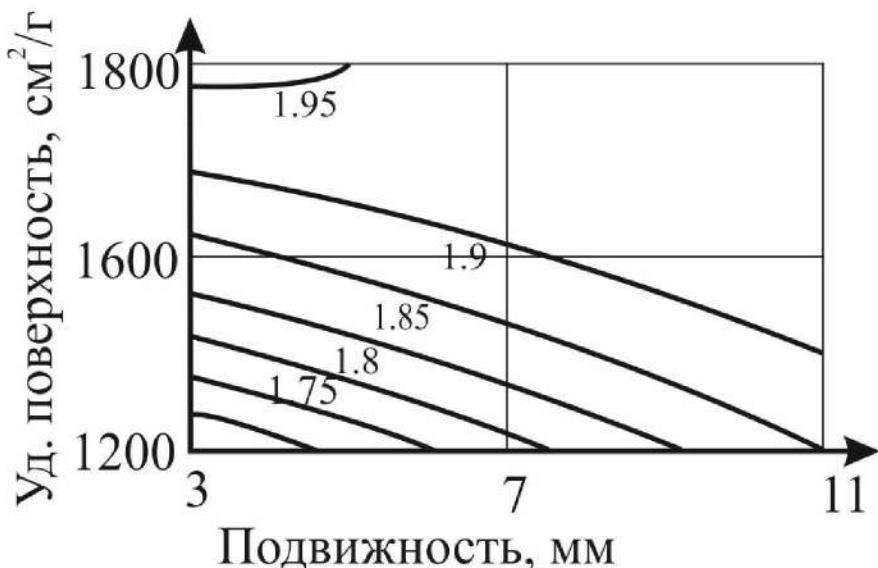


$$M(x,y)=43,85 + (-10,42)x + (-8,01)y + (-0,67)z + (-0,1)x^2 + 20,3xy + 3,9xz + 17,31y^2 + 6,36yz + (-17,1)z^2$$

Рисунок 3.9 – Зависимость жаростойкости образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения 60 °C (коэффициент Фишера 0,96)

$$0,96 = F^{расч} < F = 3,7$$

Данная зависимость позволяет сделать вывод, что с повышением подвижности уменьшаются показания жаростойкости. Схожее явление наблюдается и с увеличением удельной поверхности. Это характерно для области 1200-1600 см²/г. Наибольшая жаростойкость достигается при наименьшей подвижности и удельной поверхности. Это объясняется тем, что при минимальных показателях факторов образуется пористая структура, которая способствует беспрепятственному удалению воды без разрушения структуры.

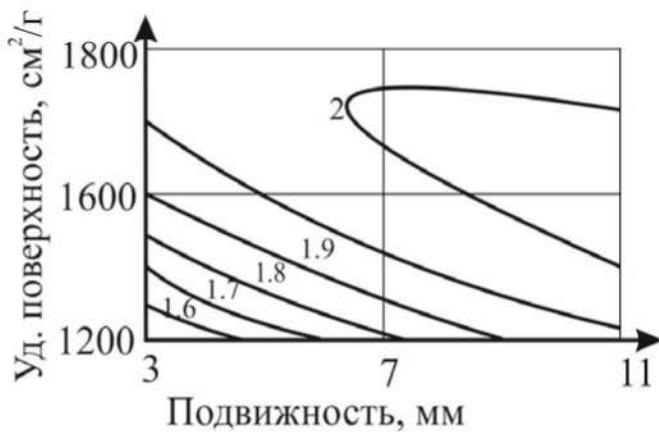


$$M(x,y) = 1,89 + 0,05x + 0,11y + (-0,05)z + (-0,01)x^2 + (-0,08)xy + 0,01xz + (-0,06)y^2 + (-0,01)yz + (-0,01)z^2$$

Рисунок 3.10 – Зависимость плотности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 1 сутки твердения при температуре твердения 60 °С (коэффициент Фишера 0,56)

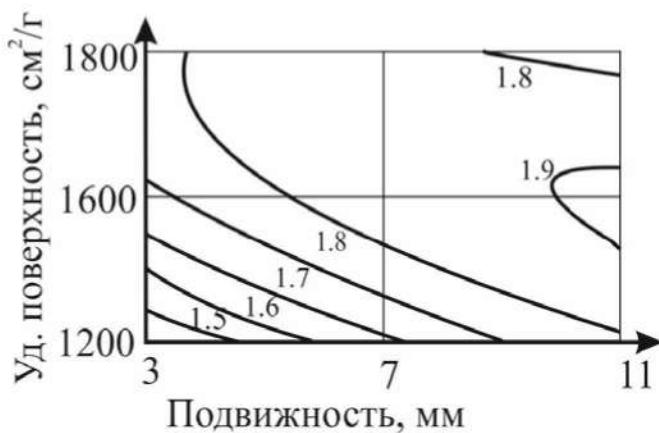
$$0,56 = F_{расч} < F = 3,7$$

Характер изолиний на данном графике говорит о том, что с ростом значений факторов удельной поверхности и подвижности повышается плотность образцов. По-видимому, это объясняется тем, что при минимальных значениях удельной поверхности материал имеет большую пустотность. С другой стороны, малое количество кислоты, необходимое для достижения низкой подвижности, приводит к образованию небольшого количества фосфатов магния, недостаточного для заполнения пустот между зернами серпентина.



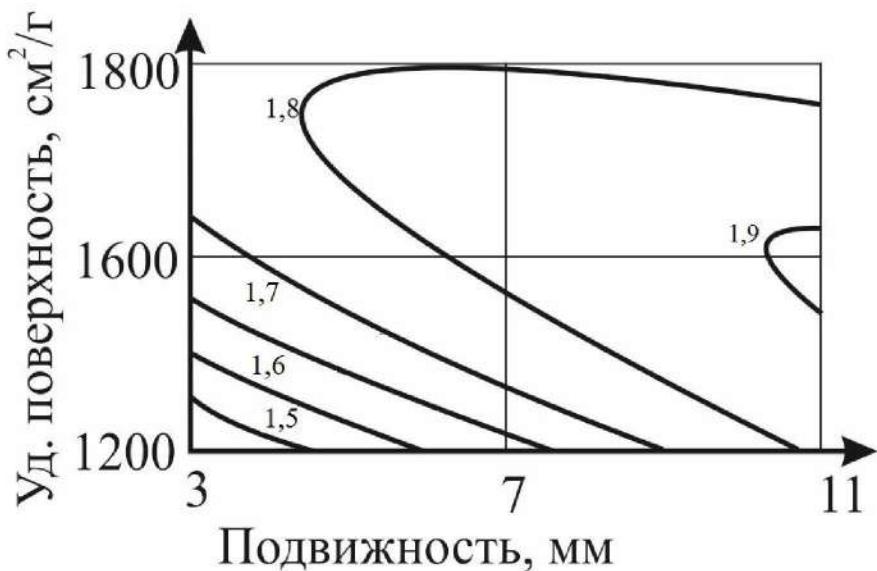
$$M(x,y) = 1,84 + 0,12x + 0,13y + (-0,02)z + (-0,05)x^2 + (-0,14)xy + 0,001xz + (-0,15)y^2 + (-0,02)yz + 0,11z^2$$

Рисунок 3.11 – Зависимость плотности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения соответственно 40 °C, (коэффициент Фишера 0,797)



$$M(x,y) = 1,84 + 0,12x + 0,13y + (-0,02)z + (-0,05)x^2 + (-0,14)xy + 0,001xz + (-0,15)y^2 + (-0,02)yz + 0,11z^2$$

Рисунок 3.12 – Зависимость плотности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения соответственно 60 °C, (коэффициент Фишера 0,797)



$$M(x,y)=1,84+0,12x+0,13y+(-0,02)z+(-0,05)x^2+(-0,14)xy+0,001xz+(-0,15)y^2+(-0,02)yz+0,11z^2$$

Рисунок 3.13 – Зависимость плотности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения соответственно 80 °C, (коэффициент Фишера 0,797)

$$0,797 = F_{расч} < F = 3,7$$

Анализируя зависимости, представленные на рисунках 3.11 - 3.13. можно сделать вывод о том, что при изменении температуры твердения показатели плотности изделий значительно не изменяются. Данная тенденция сохраняется во все сроки твердения.



$$M(x,y)=6,84+(-3,43)x+(-1,95)y+1,32z+(-0,001)x^2+2,69xy+(-0,53)xz+1,67y^2+(-0,32)yz+0,8z^2$$

Рисунок 3.14 – Зависимость водопоглощения образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 28 сутки твердения при температуре твердения 60 °C (коэффициент Фишера 0,95)

$$0,95 = F^{расч} < F = 3,7$$

Рассматривая характер расположения изолиний на данном графике можно сказать о том, что при увеличении варьируемых факторов водопоглощение образцов снижается. Данная тенденция характерна при всех температурах твердения. Водопоглощение изменяется аналогично изменению плотности СФК (рисунок 3.12), что вполне закономерно. При более высокой плотности водопоглощение образцов меньше, при понижении плотности этот показатель равномерно повышается.

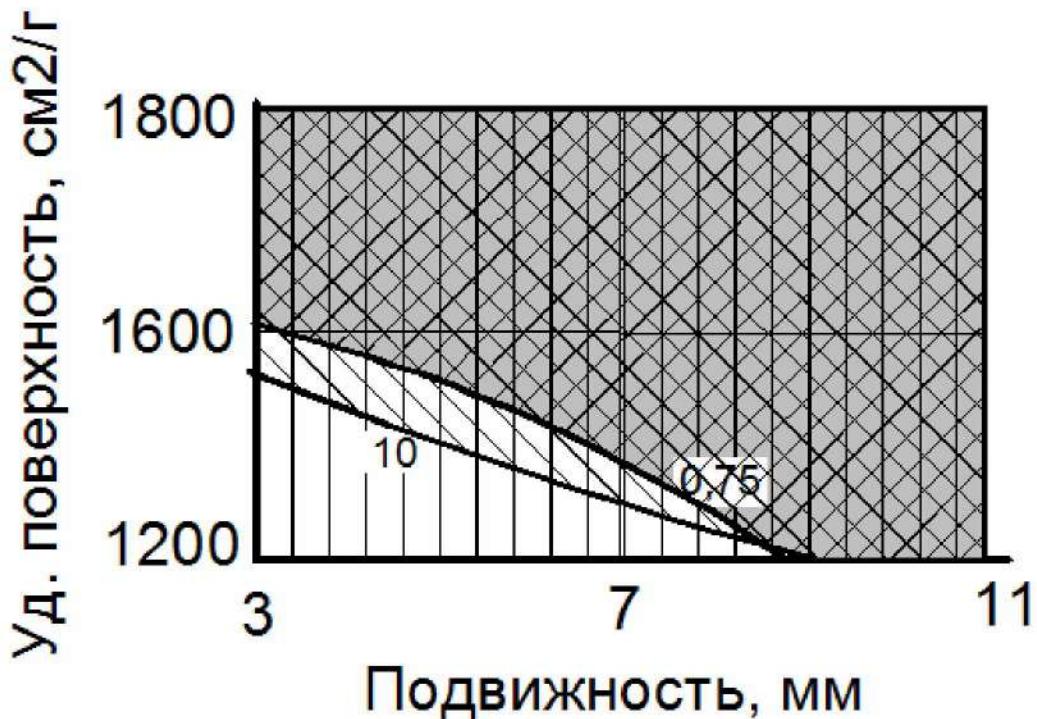


Рисунок 3.15 – График области оптимальных факторов

Обобщая все предыдущие результаты можно получить материал с высокой прочностью (более 10 МПА), коэффициентом жаростойкости выше 0.3 и высокой водостойкостью ($k_{разм}$ более 0.75) в области варьирования факторов. Также полученный материал обладает достаточно низким водопоглощением.

Таблица 3.9 – Свойства оптимального состава

	1 сутки	3 сутки	7 сутки	28 сутки
Прочность	25 МПа	27,2Мпа	27,6МПа	27,8МПа
Плотность	1,92 см ² /г	1,94 см ² /г	1,94 см ² /г	1,85 см ² /г
Водостойкость			0,89	
Жаростойкость			0,5	
Водопоглощение			5,5%	
Теплопроводность			0,48 Вт/м×°C	

3.1.1 Фазовый состав серпентин-фосфатного камня

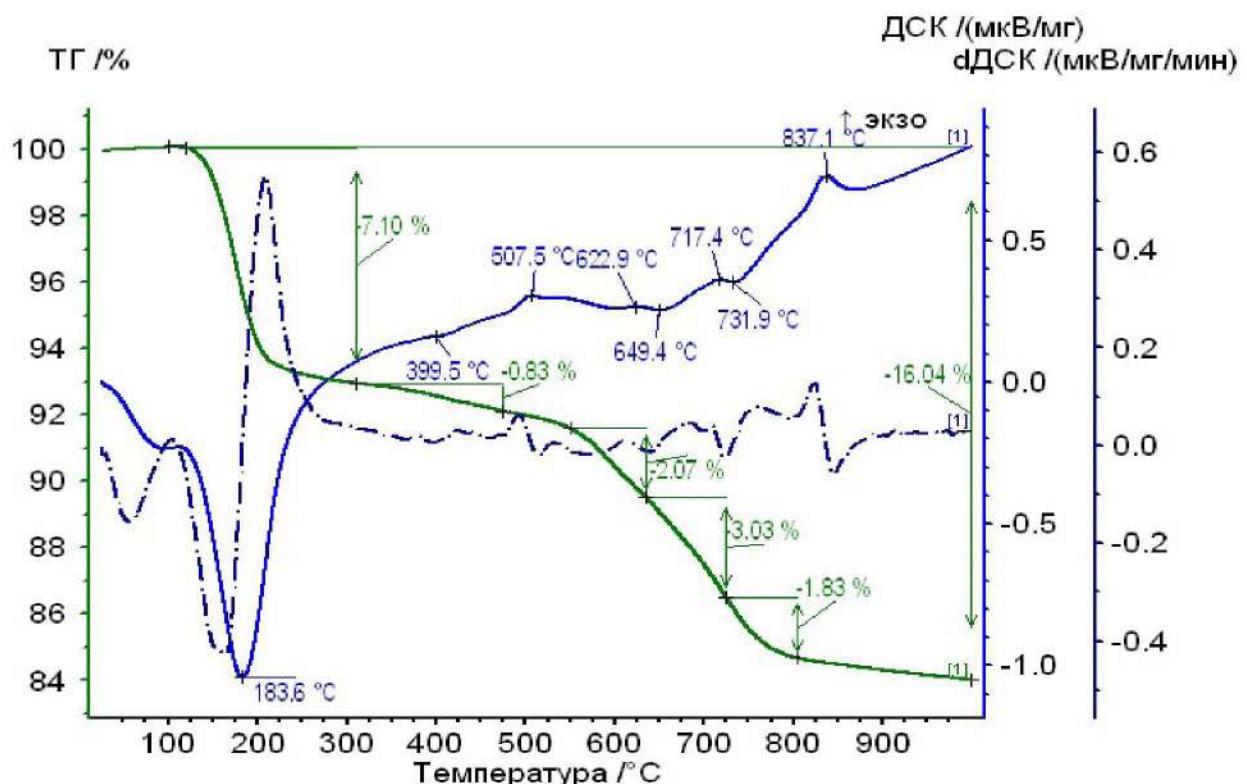
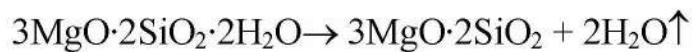


Рисунок 3.16 – Серпентин, затворенный ОФК 70-%.

Процессы, происходящие при твердении серпентин-фосфатных композиций:

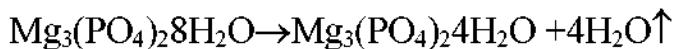
- 1) Ступенчатая дегидратация серпентина при температуре от 710 до 805 °С, которая сопровождается эндоэффектом на кривой ДСК и потерей массы на кривой ТГ.

Уравнение реакции дегидратации:



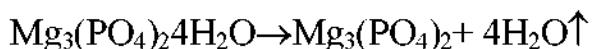
- 2) После разложения серпентина при 837,1 °С наблюдается экзоэффект, который соответствует кристаллизации форстерита $3\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$.
- 3) Дегидратация трехзамещенного фосфата магния, происходящая при температуре от 120 до 310 °С. Сопровождается эндоэффектом на кривой ДСК и потерей массы на кривой ТГ.

Уравнение реакции:



Далее происходит дегидратация трехзамещенного фосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с образование аморфной массы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ при температуре от 310 до 635 °С. Сопровождается эндоэффектами и экзоэффектами на кривой ДСК и потерей массы на кривой ТГ.

Уравнение реакции:



- 4) Кристаллизация аморфного $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ происходит при температуре 697 °С, при этом на кривой ДСК наблюдается экзоэффект и потеря массы на кривой ТГ.
- 5) Перекристаллизация SiO_2 . Происходит при температуре 509,4 °С, наблюдается экзоэффект на кривой ДСК и потеря массы на кривой ТГ.
- 6) Потеря при прокаливании равны 16,34 %.

Вывод: СФК состоит из фосфатов магния, непрореагировавшего серпентина и кремнегеля.

ВЫВОДЫ ПО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ЧАСТИ

1. Выявлено, что исследуемое сырье (серпентин) взаимодействуют с ОФК активно с выделением тепла. И является пригодным для производства огне-, водостойких материалов;
2. Выявлено, что с увеличением варьируемых факторов подвижности и удельной поверхности повышается прочность образцов при сжатии, плотность и водостойкость серпентина – фосфатного камня;
3. Установлено, что при повышенных значениях варьируемых факторов удельной поверхности и подвижности показатель жаростойкости равномерно снижается;
4. Выявлено, что СФК состоит из фосфатов магния, непрореагировавшего серпентина и кремнегеля.
5. Установлено, что в диапазоне температур от 20 до 1000 °C, серпентин-фосфатный камень не выделяет вредных веществ.
6. В результате проведенного эксперимента был получен материал с прочностью не менее 10 МПа, жаростойкостью более 0,3, водостойкостью более 0,75, низким водопоглощением (5,5 %) и коэффициентом теплопроводности 0,48 Вт/м×°C.

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНДЕЯТЕЛЬНОСТИ

4.1 Описание рассматриваемого проекта, процессов, применяемого оборудования, механизмов, условий труда

Дипломная работа посвящена разработке огне- и водостойкого материала на основе серпентина - фосфатного камня.

Серпентин - фосфатный камень – строительный материал, изготовленный на основе молотого серпентина, затворенного ортофосфорной кислотой. Основными составляющими данного материала являются: двух- и трехзамещенные фосфаты ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$), ортофосфорная кислота.

Научная работа выполнялась на кафедре "Строительные материалы и изделия" ЮУрГУ – в цехе и одной из лабораторий, расположенных в корпусе.

При изготовлении и испытании СФК в лабораторных условиях задействовано следующее оборудование: сушильный шкаф, гидравлический пресс, вибропистолет.

4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Согласно ГОСТ 12.0.003–74 ССБТ "Опасные и вредные производственные факторы. Классификация" при изготовлении стекломагнезиальных плит в лабораторных условиях опасным и вредным факторами является:

- подвижные части производственного оборудования;
- повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны;
- повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны;
- повышенный уровень шума на рабочем месте;
- повышенный уровень вибрации;
- повышенная или пониженная влажность воздуха;
- повышенная или пониженная подвижность воздуха;

- отсутствие или недостаток естественного света;
 - недостаточная освещенность рабочей зоны;
 - повышенный уровень шума и вибрации на рабочем месте;
 - острые кромки, заусенцы и шероховатость на поверхностях заготовок, инструментов, оборудования;
 - тепловое излучение;
 - химические вещества;
 - психофизиологические (физические и первично-психические перегрузки)
- вредные выделения, испарения кислоты [3].

4.3 Выбор нормативных значений факторов рабочей среды

4.3.1 Микроклимат

В рабочей зоне производственного помещения микроклимат оказывает большое влияние на здоровье человека, его работоспособность. Самочувствие и работоспособность человека зависят от состояния метеорологических условий производственной среды, которые определяются сочетанием трех осевых параметров: температуры, относительной влажности и подвижности воздуха.

Основным источником тепловыделения в лаборатории являются сушпльный шкаф. Действующим нормативным документом, регламентирующим микроклимат производственной среды, является ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" [20]. Этим документом установлены оптимальные и допустимые величины температуры, относительной влажности, скорости движения воздуха и интенсивности теплового излучения.

При данном производстве выполняемые работы относятся к легкой 16 категории.

Таблица 4.1 – Оптимальные нормы температуры, относительной влажности, скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений

Период года	Категория работ	Температура, °C		Относительная влажность, %		Скорость движения воздуха, м/с	
		оптимальная	допустимая	оптимальная	допустимая, не более	оптимальная, не более	допустимая
холодный	Легкие	16	21-23	17-25	40-60	75	0,1 Не более 0,2
теплый	Легкие	16	22-24	19-30	40-60	60 (при 27 °C)	0,2 0,1-0,3

Интенсивность теплового облучения работающих от нагретых поверхностей технологического оборудования, осветительных приборов, изоляции и на постоянных и непостоянных рабочих местах не должна превышать 35 Вт/м² при облучении 50 % поверхности тела и более, 70 Вт/м² – при величине облучаемой поверхности от 25 до 50 % и 100 Вт/м² – при облучении не более 25 % поверхности тела.

Действие метеорологических условий на организм человека связано с процессами терморегулирования, способствующими теплообмену между организмом и внешней средой и независимо от внешней среды поддерживающими постоянную температуру тела человека. Наблюдениями установлено, что человек ощущает комфорт при температуре от 18 до 22 °C, относительной влажности воздуха от 40 до 60 % и скорости его движения от 0,1 до 0,2 м/с.

При выполнении физических работ объем веществ усиливается, увеличивается количество вырабатываемого тепла, изменяется процесс терморегуляции. С повышением температуры тела увеличивается теплоотдача, но если она затруднена, то происходит перегрев тела, происходит снижение работоспособности. Влажность воздуха оказывает влияние на терморегуляцию. При высоких температурах воздуха затрудняет теплоотдачу, приводит к перегреву.

Прп иизких температурах приводят к переохлажденню организма. Предельные значения влажности при температуре воздуха 30-31 °С влажность 85 %; при температуре 40 °С влажность должна быть 30 %. Движение воздуха облегчает теплоотдачу путем конвекции только при температуре 36 °С. При температуре выше 36 °С теплоотдача идет путем испарения, при температуре выше 40 °С движение воздуха может привести к перегреву [20].

При температуре окружающих поверхностей менее 16 °С в теплообмене человека преобладает теплоотдача, происходит охлаждение организма. При температуре поверхности меньше 25 °С и больше 16 °С — состояние теплового комфорта. При температуре поверхности больше 25 °С — перегрев.

Меропрпятня для создания удовлетворительного микроклимата.

Располагающиеся вблизи рабочего места отопление и приточно-вытяжная вентиляция — служат для создания необходимого микроклимата и контролируются нормативным документом СНПП 2.04.05-91* "Отопление, вентиляция и кондиционирование" [19].

4.3.2 Освещенне

Освещенность на рабочем месте должна отвечать условиям оптимальной работы зрения при заданных размерах объекта различия. Новышенне освещенности ведет к росту производительности труда.

Правильно устроенное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ "Опасные и вредные производственные факторы. Классификация" содержит следующие опасные и вредные факторы, связанные с неудовлетворительным освещением:

- отсутствие или недостаток естественного света;
- недостаточная освещенность рабочей зоны;
- прямая и отраженная блесткость;
- повышенная пульсация светового потока.

Воздействие этих факторов вызывает преждевременное утомление, притупляет внимание, снижает производительность труда и качество продукции и может оказаться причиной несчастного случая. Длительное воздействие указанных факторов может привести к ухудшению зрения.

Уровень освещенности на рабочем месте должен соответствовать характеру выполнения зрительной работы. С целью обеспечения равномерности распределения яркости на рабочей поверхности на участке используют естественное освещение комбинированное освещение (верхнее и боковое), в искусственном освещении – общее и местное освещение. Величина освещенности должна быть постоянна во времени. Наибольшая видимость создается при падении световых лучей на рабочую поверхность под углом 60° к ее нормали. Осветительная установка должна быть безвредной и безопасной в процессе эксплуатации [20].

Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 «Гигиенические требования к естественному и искусственному освещению жилых и общественных зданий» работа в лабораториях высших учебных заведений подчиняется нормируемых показателям естественного и искусственного освещения, которые указаны в таблице 4.2 [23].

Таблица 4.2 – Нормируемые показатели естественного и искусственного освещения в лабораториях высших учебных заведений

Рабочая поверхность и плоскость нормированния КЕО и освещенности и высота плоскости над полом, м	Естественное освещение		Искусственное освещение		
	КЕО e, % и		освещенность, Е, лк	показатель дискомфорта, М, не более	коэффициент пульсации освещенности, Кп, %, не более
	приверхнем плк комбинированным освещением	привоковом освещении			
Г-0,8	3,5	1,2	400	40	10

Нормирование производственного освещения ведется по СП 52.13330.2011 "Естественное и искусственное освещение" (актуализированная редакция СНиП 23-05-95*).

В лаборатории предусмотрено искусственное и естественное освещение.

Естественное освещение осуществляется через световые проемы в стенах здания (боковое освещение), также применяют комбинированное освещение. Искусственное освещение необходимо в местах со слабой освещенностью. Недостаточность естественного освещения ликвидируется хорошим искусственным освещением, представленным 16 блоками люминесцентных ламп (каждый блок содержит по 4 небольшие лампы). Работа по разработке комплексной добавки для производства СМЛ является очень высокой точности (Наименьший из эквивалентный размер объекта различия от 0,15 до 0,30 мм), и имеет II разряд зрительной работы, подразряд зрительной работы "в".

Согласно Р 2.2.2006-05 "Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда" нормированное значение коэффициента естественной освещенности $\geq 0,5\%$ [23]

4.3.3 Вибрация

В лаборатории используются машины и оборудование, создающие вибрацию, которая может передаваться на рабочее места и оказывать вредное воздействие на человека.

Основными источниками вибрации являются вибростол, виброисстриатель.

При работе машин и механизмов низкочастотные вибрации и шумы вызываются инерционными силами, силами трения, периодическими рабочими и нагрузками. Высокочастотные вибрации и шумы возникают в результате ударов из-за наличия зазоров в соединениях механизмов, ударов в зубчатых и цепных передачах, соударения в подшипниках качения.

При повышенной же интенсивности и длительном воздействии развивается профессиональная вибрационная болезнь, изменяется чувствительность кожи рук, наблюдается головокружение. Самое страшное, если частота вибрации совпадает с частотой вибрации тела, в этом случае проявляются очень сплющенные функциональные изменения в здоровье человека.

Гигиеническое нормирование вибраций регламентирует СН-2.2. 4/2.1.8.556-96 "Производственные вибрации" [21].

К нормируемым параметрам вибрации относятся скорость и ускорение колебаний, возникающих при работе оборудования и передаваемых на рабочую площадку в зоне рабочего места. Вибрацию подразделяют на общую и локальную. В лаборатории существует общая вибрация. Оборудование, которое может вызывать локальную вибрацию, нет. Лаборатории – это рабочие места 3-й категории технологического типа "в". Предельно допустимые значения вибрации рабочих мест категории III – технологического типа "в" согласно СН-2.2. 4/2.1.8.556-96 "Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий" приведены в таблице 5.3[21].

Таблица 4.3 – Предельно допустимые значения вибрации рабочих мест категории III – технологического типа "в"

Среднегеометрические частоты полос	Нормативные значения в направлениях							
	вibration				виброскорости			
	м/с ²		дБ		м/с 10 ⁻²		дБ	
	1/3 окт	1/1 окт	1/3 окт	1/1 окт	1/3 окт	1/1 окт	1/3 окт	1/1 окт
1,6	0,0130		82		0,130		88	
2,0	0,0110	0,020	81	86	0,089	0,180	85	91
2,5	0,0100		80		0,063		82	
3,15	0,0089		79		0,045		79	
4,0	0,0079	0,014	78	83	0,032	0,063	76	82
5,0	0,0079		78		0,025		74	
6,3	0,0079		78		0,020		72	
8,0	0,0079	0,014	78	83	0,016	0,032	70	76
10,0	0,0100		80		0,016		70	
12,5	0,0130		82		0,016		70	
16,0	0,0160	0,028	84	89	0,016	0,028	70	75
20,0	0,0200		86		0,016		70	

Меры защиты от вибрации: технические, организационные, санитарно-гигиенические и лечебно-профилактические.

В лаборатории выполняются следующие условия: к эксплуатации допускаются только правильные машины; рабочие, к работе с вибрирующими машинами допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинский осмотр.

Для снижения уровня вибрации можно применять индивидуальные средства защиты (специальные ботинки и подошве из микропористой резины толщиной до 40 мм) и конструктивные меры защиты. Для предотвращения распространения вибрации на основание и фундамент вибрирующий орган подвешивается на пружинные амортизаторы.

Виброплощадка изолируется от пола (фундамента) путем установки ее на специальные пружинные амортизаторы колебаний. Фундамент выполнен в виде сплошного бетонного массива. Так как виброплощадка очень мала (учебная) и продолжительность работы с ней весьма невелика, поэтому вредное воздействие оказываемое ей на человека отсутствует.

4.3.4 Шум

Шум возникает в результате работы производственного оборудования. Механический шум возникает в результате движения элементов с переменным ускорением, соударение деталей, трение. По мере износа оборудования уровень шума возрастает.

Шум неблагоприятно воздействует на человека. Продолжительное действие сильного шума на организм вызывает общее утомление, повышение кровяного давления, снижение остроты слуха, ослабление внимания, некоторого нарушения координации движения и снижение работоспособности. Постоянное воздействие шума приводит к бессоннице, раздражительности.

Основой нормирования шума является ограничение звуковой энергии, действующей на человека в течение рабочей смены, значениями, безопасными для его здоровья и работоспособности. Нормирование учитывает различную биологическую опасность шума в зависимости от спектрального состава и временных характеристик и производится в соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ "Шум. Общие требования безопасности", СН 2.2.4/2.1.8.562-96 "Шум на рабочих местах, в жилых помещениях общественных зданий" [9].

Таблица 4.4 – Предельно допустимые уровни звука и эквивалентные уровни звука на рабочих местах (дБА)

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса				
	легкая физическая нагрузка	средняя физическая нагрузка	тяжелый труд 1 степень	тяжелый труд 2 степень	тяжелый труд 3 степень
Напряженность легкой степени	80	80	75	75	75
Напряженность средней степени	70	70	65	65	65
Напряженный труд 1 степени	60	60	-	-	-

Таблица 4.5 – Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука по виду выполняемых работ.

Рабочие места	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБ
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Выполнены всех видов работ на рабочих местах в производственных помещениях	107	95	87	82	78	75	73	71	69	80

Для борьбы с механическим шумом используют смазочные и прокладочные материалы. Коллективным методом защиты от шума являются звукопоглощающие облицовки, перегородки, кожухи; индивидуальным методом защиты являются вкладыши, наушники (если уровень звука составляет 20 – 40 дБ) [8].

4.4 Запыленность и загазованность рабочей зоны

При производстве вяжущего, а также при измельчении необходимых добавок и заполнителей образуется минеральная пыль. Согласно ГОСТ 12.1.005-88 "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" [7] предельно допустимая концентрация (ПДК) минеральной пыли составляет 6 мг/м³. Класс опасности IV, состоянне – аэрозоль. Действие на организм человека Ф – аэрозоль фиброгенного действия.

Для предотвращения запыленности воздуха в цехе предусмотрена система естественной вентиляции, которая должна соответствовать требованиям СНиП 2.04.05-91* "Отопление, вентиляция и кондиционирование" [19], а также

регуляриая уборка пылп с использованием средств механизации и мокрого способа (смыв пылп водой, поддержание полов во влажном состоянии). Оборудование должно быть герметизировано.

В работе используется магнезиальиое вяжущее, заполниителп и мииеральные добавки. Производственая пыль, выделяемая в помещения цеха, имеет высокую удельную поверхность, особено магнезиальиое вяжущее. Пыль способна оседать в легких человека. Она иерастворима, поэтому её удаление организмом затруднеио. Воздействие большх количеств мииеральной пылп может привести к професспиональным заболеваниям с поражением лёгких. Поэтому все рабоче должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты органов дыхания, а также очками.

Пр работе должны соблюдаться меры личной гигиены: ношение рабочей одежды, мытье рук перед приемом пищи, прием пищи в специальных помещениях.

4.5 Безопасность производственных процессов оборудования

Безопасность при работе с лабораториым оборудованием.

При проведении лабораториых исследований использовалось следующее оборудование: пресс гидравлический, вибростол, виброистриатель, сушильный шкаф.

Для безопасности работы с виброистриателем необходимо соблюдать следующие правила:

- все части виброистриателя должны быть заземлены согласно существующим правилам ГОСТ 12.1.030-81 (2001) "ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, заземление" [8];
- при проведении профилактических осмотров и ремонтов электропусковое устройство вибропстирателя должно быть выключено и на нем повешена табличка с надписью "Не включать, на ремонте";

- при обнаружении неполадок в вибростирателе не начинать или прекратить работу;

- рабочее место должно быть достаточно освещено;

Категорически запрещается:

- производить ремонт, регулировку или разборку вибростирателя без отключения от электросети;

- лицам не имеющим на то право, устранять неполадки в работе электродвигателей;

- оставлять вибростиратель без надзора во время работы.

Для безопасной работы с гидравлическим прессом необходимо соблюдать следующие правила.

- конструкция гидравлических прессов должна отвечать требованиям ГОСТ 12.2.017-93 "Оборудование кузнечно-прессовое" и ГОСТ 12.2.117-88 "Система стандартов безопасности труда. Прессы гидравлические".

- все детали пресса, находящиеся под давлением, необходимо подвергать постоянному осмотру, периодическим освидетельствованиям и испытаниям согласно ПБ 10-573-03 "Правилам устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов пара и горячей воды" [23] и ПБ 03-576-03 "Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением" [24], утвержденным Ростехнадзором [6].

- подвижная траверса пресса должна скользить по направляющим с минимальным зазором, не допуская перекоса.

- подвижная траверса не должна доходить до верхнего положения на 30 - 400 мм, для чего пресс должен быть оборудован конечным выключателем. На колоннах должны быть установлены специальные ограничители (или конечные выключатели) хода вниз [5].

- прессы должны быть снабжены устройством, предотвращающим самопроизвольное опускание подвижной траверсы.

- прессы должны быть снабжены устройствами для удержания подвижной траверсы в верхнем положении при выполнении ремонтных и наладочных работ.
- при проведении испытаний запрещается поправлять образец без выключения пускового механизма и полной остановки траверс.

Для безопасной работы с сушпльным агрегатом необходимо соблюдать следующие правила:

- загрузочное окно агрегата должна закрываться плотно прилегающей заслонкой с необходимой теплоизоляцией;
- сушпльный шкаф должен иметь такую изоляцию стек и сводов, чтобы температура наружных поверхностей обеспечивалась в соответствии с требованиями ГОСТ 12.2.007.9-93 "Безопасность электротермического оборудования".

При соблюдении всех требований приведенных выше обеспечивается безопасность условий труда

4.6 Электробезопасность

В данной работе используются электроустановки напряжением до 380 (В) (гидравлический пресс для определения прочности образцов при сжатии, машина МИИ-100 для проведения испытаний на изгиб), защита от воздействия электричества тока сводится к надежной изоляции токопроводящих проводов и кабелей, установке защитного заземления, установке защитных автоматов-выключателей.

Данное оборудование регулярно проверяется на наличие исправностей. К работе с ним не допускаются лица, не изучившие описание эксплуатации, и не расписавшиеся в журнале по технике безопасности.

Электробезопасность в лаборатории обеспечивается конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты, организационными и техническими мероприятиями.

Согласно ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ "Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты" существуют конструктивные меры защиты: зануление, заземление, защитное отключение, применение малых напряжений, контроль изоляции и другие [8].

Зануление устраивают на случай повреждения изоляции и возможности замыкания тока на металлических частях электроустановок с изолированным нулем. По ГОСТ 12.1.030 -81 ССБТ "Электробезопасность. Защитное заземление, зануление" заземление можно производить естественным и искусственным заземлителями.

Для защиты человека от поражения электрическим током применяются следующие меры:

– все электроустановки согласно ГОСТ 12.1.1.030-81 "Электробезопасность. Защитное заземление, зануление" заземлены медными проводами сечением не менее 12 (мм^2). Заземлитель и заземленный провод присоединен при помощи хомута из меди или латуни, на участке защищенном от краски [4];

– согласно ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ "Электробезопасность. Общие требования" должна быть обеспечена недоступность токоведущих частей электроустановок и приборов;

– контроль изоляции и профилактика ее повреждения.

Во избежание термических ожогов необходимо строгое соблюдение правил техники безопасности при работе с электроприборами. Значение ПДУ напряжения прикосновения токов, протекающих через тело человека, при аварийном режиме электроустановок для постоянного и переменного тока устанавливается ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ "Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжения прикосновения и токов".

Таблица 4.6 – ПДУ напряженний прикосновения токов

Род тока	Нормируемая величина	Предельно допустимые значения, не более, при продолжительности воздействия тока t , с											
		0,01-0,08	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	Св. 1,0
Переменный 50 Гц	U, В	550	340	160	135	120	105	95	85	75	70	60	20
	I, мА	650	400	190	160	140	125	105	90	75	65	50	6
Постоянный	U, В	650	500	400	350	300	250	240	230	220	210	200	40
	I, мА												15

При использовании электрических приборов нужно соблюдать общие правила техники безопасности: не включать в сеть неисправные приборы; не прикасаться одновременно к электроагрегатам установки к устройствам с естественным заземлением; необходимо отключать приборы на время ремонта.

При оказании первой помощи пострадавшему при поражении электрическим током, необходимо освободить его от действия тока путём снятия напряжения (отключить электроустановку от электросети) или оторвать его при помощи диэлектрических перчаток. Если пострадавший потерял сознание, но его дыхание сохранилось, то нужно уложить его удобно, обеспечить ему покой, создать приток свежего воздуха, давать ингаляции нашатырным спиртом, растирать его тело до прибытия врача. При отсутствии признаков жизни (дыхания, сердцебиения, пульса) у пострадавшего, то необходимо срочно делать искусственное дыхание до тех пор, пока пострадавший не начнет дышать или до прибытия врача.

4.7 Пожаробезопасность

Основными причинами пожаров могут быть неисправность электроустановок, конструктивные недостатки оборудования, несоблюдение мер безопасности [1].

Возможным источником пожара в производственном помещении могут служить неправильное оборудование и легковоспламеняющиеся материалы, использующиеся в работе.

Обеспечение пожаробезопасности достигается соблюдением необходимых мероприятий и наличием средств пожаротушения. В здании лабораторного корпуса, где проводились исследования, предусмотрены эвакуационные пути, наружные пожарные лестницы, аварийные лестницы, имеющие устойчивость при пожаре и огнестойкость конструкций не менее времени, необходимого для спасения людей при пожаре и расчетного времени тушения пожара, а также пожарная сигнализация, система оповещения, пожарные знаки.

При работе с электрооборудованием существует и пожарная опасность, обусловленная, прежде всего высокой температурой в рабочей зоне. Применение электрических приборов, требует от персонала соблюдения правил пожарной безопасности:

- по окончании каждого рабочего дня проводится уборка на рабочем месте;
- весь пожарный инвентарь (ручные средства тушения, внутренние пожарные краны) должны содержаться в исправном состоянии. Огнетушители размещаются на высоте 1,5 м от уровня пола и на расстоянии не менее 1,2 м от края двери при ее открывании. Шкафчики внутренних пожарных кранов закрываются и опечатываются;
- курение разрешено только в специально отведенных местах;
- ежедневно по окончании занятый ответственный должен проверить и устранить противопожарные недочеты. Во всех помещениях, которые по окончании работы закрываются и не контролируются, все переключатели и рубильники выключаются [2].

Помещение по пожароопасности относится к категории Д.

В помещении лаборатории находится противопожарный инвентарь: огнетушитель пенный (ОХП – 15); огнетушитель углекислотный (ОУ – 10); щит с ручными средствами тушения; пожарный кран [4].

Общие требования к пожарной безопасности соответствуют ГОСТ 12.4.004-91 ССБТ "Пожарная безопасность. Общие требования".

Опасными факторами, действующими на людей и материальные ценности, согласно ГОСТ 12.1.004-91 "Пожарная безопасность. Общие требования" являются:

1. пламя и искры;
2. повышенная температура окружающей среды;
3. токсичные продукты горения и термического разложения;
4. дым;
5. пониженная концентрация кислорода.

К вторичным проявлениям опасных факторов пожара, действующим на людей и материальные ценности, относятся:

1. осколки, части разрушившихся аппаратов, агрегатов, установок, конструкций;
2. электрический ток, возникший в результате выноса высокого напряжения на токопроводящие части конструкций, аппаратов, агрегатов;

Для обеспечения эвакуации установлены количество, размеры и соответствующее конструктивное исполнение эвакуационных путей и выходов.

Коллективная защита обеспечивается с помощью пожаробезопасных зон и других конструктивных решений. Средства индивидуальной защиты применяются также для пожарных, участвующих в тушении пожара.

На объекте обеспечено своевременное оповещение людей и сигнализации о пожаре в его начальной стадии техническими средствами.

В здании необходимо предусмотреть лестничные клетки, наружные пожарные лестницы, аварийные люки, имеющие устойчивость при пожаре и

огнестойкость конструкций не меньше времени, необходимого для спасения людей при пожаре и расчетного времени тушения пожара.

4.8 Правила работы с ортофосфорной кислотой

Запрещается работа с концентрированными кислотами и щелочами без защитных средств (очки, перчатки).

При работе с концентрированными щелочами и кислотами необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

- помещение, в котором производятся работы с кислотой должно обладать хорошей приточно-вытяжной вентиляционной системой;
- для переноса небольшого количества кислоты необходимо использовать пипетки; засасывать растворы в пипетки ротовой полостью запрещается.
- нейтрализацию проводить только после разбавления. Разбавление кислот, производится осторожным приливанием кислоты в воду, при постоянном перемешивании. При активном выделении теплоты процесс следует прекратить, раствор охладить и только после этого можно добавлять следующую порцию кислоты. Приливать воду в кислоту запрещается;
- колбы и мензурки с концентрированными кислотами и щелочами следует закрывать стеклянными или фарфоровыми пробками. Запрещается использовать резиновые пробки;
- при составлении смеси кислот следует приливать кислоту с большей плотностью к кислоте с меньшей плотностью;
- навеску щелочи следует небольшими порциями с помощью фарфоровых ложек опускать в сосуд, в который залита холодная вода в необходимом количестве, и жидкость непрерывно перемешивать фарфоровой палочкой. Процесс растворения ведут так, чтобы не допустить перегрева. Для исключения разбрызгивания емкость сосуда должна быть в несколько раз больше объема приготавливаемого раствора;

- для избегания ожога во время приготовления растворов твердые щелочи из сосудов следует брать фарфоровыми, стеклянными или пластмассовыми ложечками. При взятии навески необходимо использовать тонкостенные фарфоровые чашечки или полиэтиленовую или никель. Бумагой, тем более фильтровальной, пользоваться нельзя, т.к. щелочь ее разъедает, в крайнем случае применяют пергамент или кальку;
- сосуды с концентрированными едкими щелочами следует закрывать резиновыми, полиэтиленовыми (но не притертными) пробками [58].

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. В ходе литературного обзора выявлена принципиальная возможность получения огнестойкого матерпала на основе системы серпентин/ортодифосфорная кислота.
2. Установлено, что на основе серпентина и ортодифосфорной кислоты возможно получить прочный, водостойкий и жаростойкий камень.
3. Выявлено, что факторы, в наибольшей степени, влияющие на прочность и жаростойкость СФК – это температура твердения и количество ортодифосфорной кислоты.
4. Установлено, что использование серпентина в качестве сырья для получения СФК может быть экономически и энергетически целесообразно, так как сырьё не требует обжига и является техногенным – скапливается в отвалах в больших количествах.
5. Выявлено, что исследуемое сырье (серпентин) взаимодействуют с ОФК активно с выделением тепла. И является пригодным для производства огне-, водостойких матерпалов;
6. Выявлено, что с увеличением варьируемых факторов подвижности и удельной поверхности повышается прочность образцов при сжатии, плотность, водостойкость серпентин – фосфатного камня;
7. Установлено, что при повышенных значениях варьируемых факторов удельной поверхности и подвижности показатель жаростойкости равномерно снижается;
8. Выявлено, что СФК состоит из фосфатов магния, непрореагировавшего серпентина и кремнегеля.
9. Установлено, что в диапазоне температур от 20 до 1000 °C, серпентин-фосфатный камень не выделяет вредных веществ.

10. В результате проведенного эксперимента был получен материал с прочностью не менее 10 МПа, жаростойкостью более 0,3, водостойкостью более 0,75, низким водопоглощением (5,5%) и коэффициентом теплопроводности 0,48 Вт/м×°C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ "Пожарная безопасность. Общие требования". – М.: Издательство стандартов, 1985. – 23 с.
2. ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ "Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды, размещение и обслуживание". – М.: Издательство стандартов, 1983. – 8 с.
3. ГОСТ 6552-80 "Кислота ортофосфорная. Технические условия". – М.: Издательство стандартов, 1981. – 11 с.
4. ГОСТ 12.1.038 ССБТ "Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов". – М.: Издательство стандартов, 1982. – 5 с.
5. ГОСТ 12.2.117 "Система стандартов безопасности труда. Прессы гидравлические". – М.: Издательство стандартов, 1981. – 4 с.
6. ГОСТ 12.2.017 "Оборудование кузнечно-прессовое". – М.: Издательство стандартов, 1982. – 6 с.
7. ГОСТ 12.1.005 ССБТ "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны". – М.: Издательство стандартов, 2005. – 17 с.
8. ГОСТ 12.1.019 ССБТ – 1.01. "Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты". – М.: Издательство стандартов, 1997. – 4 с.
9. ГОСТ 12.1.003-83 "Шум. Общие требования безопасности". – М.: Издательство стандартов, 1983. – 10 с.
10. ГОСТ 310.3-76 "Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема" - Госстрой СССР, 1978. – 11 с.
11. ГОСТ 20910-90. "Бетоны жаростойкие" – М.: Издательство стандартов, 1991. – 32 с

12. ГОСТ 310.3-76 от 1978-01-01 "Цементы. Методы определения нормальном густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема". – М.: Издательство стандартов, 1978 – 25 с
13. ГОСТ 18124-95 "Листы асбестоцементные плоские" – М.: Издательство стандартов, 1996. – 18 с.
14. ГОСТ 10180-2012 "Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам". – М.: Стандартинформ, 2013 – 38 с.
15. ГОСТ 30402-96 "Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость" – М.: Издательство стандартов, 1996. – 27 с.
16. ГОСТ 30444-97 "Материалы строительные. Метод испытания на распространение пламени" - М.: Издательство стандартов, 1997. – 12 с.
17. ГОСТ 12.1.044-89 "Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения" – М.: Государственный стандарт Союза ССР – 1989г. – 43с.
18. ГОСТ 30244-94 "Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть" – М.: Издательство стандартов, 1996. – 16 с.
19. СНиП 2.04.05-91 "Отопление, вентиляция и кондиционирование (с изм. № 1, 2, 3)". – М: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2003. – 36 с.
20. СНиП 21-01-97* "Пожарная безопасность зданий и сооружений" (введен 01.01.1998 г., замен СНиП от 01.02.1985 г. "Противопожарные нормы СНиП 2.01.02-85* "Противопожарные нормы" - Госстрой СССР, 1991. – 27 с.
21. СН № 2.2.4/2.1.8.556-96 "Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий". –М.: Минздрав России, 1996. – 25 с.
22. ТУ 5744-001-60779432-2009 "Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия" – Нижний Тагил: ООО "Тагильский огнеупорный завод", 2009. – 7 с.
23. ПБ 10-573-03 "Правила устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов пара и горячей воды"

24. ПБ 03-576-03 "Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением"
25. Адлер, Ю.П. Введение в планирование эксперимента / Ю.П. Адлер. – М.: Металлургия, 1968. – 155 с.
26. Будников, П.П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П.П. Будников, Л.Б. Хорошавин – М.: Изд-во Металлургия, 1971. – 192 с.
27. Вентцель, Е.С. Теория вероятностей / А.Я. Вентцель. – М.: Наука, 1969. – 576 с.
28. Винарский, М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М.С. Винарский, М.В. Лурье. – Киев: Техника, 1975. – 168 с.
29. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
30. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас / Спб.: РИА "Квинтет", 2008. – 260 с.
31. Фосфатные строительные материалы Сб. науч. тр. Центр. н.-и. и проект.-эксперим. комплекс. пробл. строит. конструкций и сооружений им. В. А. Кучеренко; Под ред. В. А. Копейкина. – М.: ЦНИИСК, 1988. - 133 с. ил.
32. Бектуров, А. Б. Полимерные продукты дегидратации однозамещенного ортофосфата магния. / А. Б. Бектуров // ЖНХ. – 1967. – Т. 12. – Вып. 9, С. 2355-2362.
33. Николаев, А. Л. Использование негорючих, огнезащитных и огнеупорных отделочных материалов в интерьерах многофункциональных зданий/А.Л.Николаев / Научно-методический электронный журнал "Концепт". – 2016. – Т. 3. –61с.
34. Орлов, А.А. Стекломагнезиальные листы в строительстве / А.А. Орлов /Наука ЮУрГУ: материалы 66-й научной конференции. Секции технических наук: в 2 т. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – Т.1. – 349 с. С. 1007-1012.

35. Чернова, Е. А. К вопросу о применении фосфатных связующих в композициях с карбонатсодержащими отходами промышленности. / Е. А. Чернова // XVII Международная научно-практическая конференция "Современные техники и технологии" – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011 год. – 480 с.
36. Тер-Григорян, М. С. Сульфатные вяжущие на основе серпентина: автореферат. к-та. техн. наук./ М. С. Тер-Григорян // Рига.: Рижский политехнический университет. –1983. – С. 18.
37. Соколова, С.В. Влияние структурно-энергетических характеристик гидрооксидов 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.
38. Минералы. Справочник. Силикаты со структурой, переходной от цепочечной к слоистой. Слоистые силикаты (каолиновые минералы, серпентины, пирофиллит, тальк, слюды) Том 4. Выпуск 1. Москва: Наука, 1992 г., 599 с.
39. 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.
40. Собурь, С. В. Огнезащита строительных материалов и конструкций Справ/ В.С. Собурь – М.: Спецтехника. - 2001. – С. 107
41. Тер-Григорян, М. С. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / М. С. Тер-Григорян, Е. Н. Зедгенидзе, М. М. Сычёв и др.// ЖПХ. – 1981. – LIV. – №9. – С. 2044-2048.
42. Черняк, М.Г. "Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства". М.: Химия. 1965. 320 с.
43. Зак, А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. М.: Ростехиздат. 1962. 224 с.

44. Пашенко, А.А., Сербин, В.П., Паславская, А.П. Армирование вяжущих веществ минеральными волокнами. /А. А. Пашенко, В. П. Сербин, В. П. Паславская. – М.: Стройиздат, 1988. 197 с.
45. Ходаковский, М.Д. Производство стеклянных волокон и тканей / М. Д. Ходаковский. – М.: Химия, 1973. 302 с.
46. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе. Под ред. проф. Н.Н.Постникова. Химия, М.: 1976, 335 с.
47. Юнг, В.Н. "Основы технологии вяжущих веществ"/ В.Н. Юнг – М.: Госстройиздат, 1951, 547 с.
48. Бабин, П.Н., Щеглов, А.Г "Огнеупорные изделия из магнезиального сырья" /П.Н. Бабин, А.Г. Щеглов – М.: Наука, Алма-Ата, 1972, 229 с.
49. Пирогов, Ю.А., Булат, А.Е., Аннопольский, В.Ф., Тихонова Л.А."Неорганические материалы" /Ю.А. Пирогов, А.Е. Булат, В.Ф. Аннопольский, Л.А. Тихонова – М.: т. XIII, №9, 1977, 1630-1632 с.
50. Гнатюк, В.Д., Комлев, В.Г. VI всесоюзная конференция по фосфатам, тезисы / В.Д. Гнатюк, В.Г. Комлев – Алма-Ата, 1984, 127 с.
51. Голынко-Вольфсон, С.Л., Сычёв, М.М., Судакас, Л.Г. "Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий"/ С.Л. Голынко-Вольфсон, М.М. Сычёв, Л.Г. Судакас – М.: Химия, 1968, 192 с.
52. Копейкин, В.А, Петрова, А.П, Рацкован, И.Л. "Материалы на основе металлофосфатов"/ В.А. Копейкин, А.П. Петрова, И.Л. Рацкован – М.: Химия, 1976, 200 с.
53. Рацкован, И.Л. "Исследования в области фосфатных строительных материалов"/ И.Л. Рацкован – М.: Стройиздат, 1985, 27-41 с.
54. Варенкова, Э.М., Медведовская, Э.И.. Победина, А.Б., Сорин, В.С. "Технология и свойства фосфатных материалов, сборник"/ Э.М. Варенкова, Э.И. Медведовская, А.Б. Победина, В.С. Сорин – М.: Стройиздат, 1974, 40-51 с.

55. Копейкин, В.А., Климентьев, В.С. "Огнеупорные растворы на фосфатных связках"/ В.А. Копейкин, В.С. Климентьев, – М.: Металлургия, 1986, 104 с.

56. Тер-Григорян, М.С. "Фосфатные вяжущие материалы на основе серпентинита"/ М.С. Тер-Григорян – Автореферат.Рига, 1983, 18 с.

57. Медведева, И.И. "Фосфатные цементы на основе некоторых соединений магния в системах MgO – MeO₂ и MgO – Me₂O₃" / И.И. Медведева – Автореферат кандидатской диссертации, 1976, 22 с.

58. Правила работы с кислотами и щелочами. –

<http://biofile.ru/bio/19843.html>

59. Прибор ПСХ-12. – <http://own-tech.ru/psh12.html>

60. Серпентин. – <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/710.html>

61. Стекло-магнезитовый лист. – http://www.amd-polimer.ru/building_materials/building_materials11.html

62. Кнауф – файербординг. - <https://www.knauf.ru/catalog/find-products-and-systems/knauf-fajerbord.html>