

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

ПРОЕКТ ПРОВЕРЕН

Рецензент

/ /

« » 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

И.О. Зав. кафедрой

/Б.Я. Трофимов/

« » 2018 г.

Пояснительная записка к диссертационной работе

08.04.01.2018.138.00.00.ПЗ

**Разработка безобжигового ячеистого материала на основе техногенного
магнезиального сырья**

Руководитель проекта

/А.А. Орлов/

« » 2018 г.

Автор проекта

Студент группы АС –269

/Н.Е. Никитенко/

« » 2018 г.

Нормоконтролёр

/А.А. Орлов/

« » 2018 г.

Челябинск
2018

АННОТАЦИЯ

Никитенко Н.Е. Разработка безобжигового ячеистого материала на основе техногенного магниального сырья – Челябинск: ЮУрГУ, Строительные материалы и изделия, 2018, 121 с., 34 иллюстраций, 20 таблиц.

Библиографический список – 104 наименования.

В дипломной работе представлен комплекс исследований, направленных на получение ячеистых бетонов на основе безобжигового техногенного магниального сырья. Разработан способ создания ячеистых бетонов на основе серпентина и ортофосфорной кислоты. Проведен литературный обзор и предварительный эксперимент, по результатам которых был выбран режим тепловой обработки. Подобраны оптимальные дозировки ортофосфорной кислоты и заполнителя – золы, позволяющие получить ячеистые бетоны, не уступающие по своим физико-механическим свойствам существующим газобетонам.

08.04.01.2018.138.00.00.ПЗ								
Изм	Дата	№ докум.	Подпись	Дата	Разработка безобжигового ячеистого материала на основе техногенного магниального сырья	Литера	Лист	Листов
Разраб.		Никитенко Н.Е.	<i>Н.Е. Никитенко</i>	2.06		ДР	4	121
Проверил		Орлов А.А.	<i>А.А. Орлов</i>	2.06		ЮУрГУ Кафедра «Строительные материалы и изделия»		
Н.контр.		Орлов А.А.	<i>А.А. Орлов</i>	2.06				
Утв.		Трофимов Б.Я.	<i>Б.Я. Трофимов</i>	13.06				

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Актуальность создания ячеистых бетонов на основе серпентина.....	9
1.2 Серпентин как сырье для создания строительных материалов.....	11
1.3. Требования к затворителям.....	19
1.4. Процессы, протекающие при твердении серпентинфосфатных связок.....	20
1.5 продукты, образующиеся при твердении.....	30
1.6 Ячеистые бетоны.....	35
1.7 Выводы по литературному обзору.....	45
ЦЕЛЬ РАБОТЫ.....	47
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Исходные материалы.....	48
2.3 Методы исследования.....	52
2.4 Математическое планирование эксперимента.....	53
2.5 Физико-химические методы исследований.....	56
3. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ.....	62
3.1 Предварительный эксперимент.....	62
3.2 Выбор способа уплотнения и режимов твердения серпентин- фосфатных бетонных смесей.....	69
3.3 Исследование физико-механических свойств ячеистого материала на основе техногенного магнезиального сырья.....	71
3.4. Исследование физико-химических процессов, происходящих при твердении серпентин-фосфатных композиций.....	75
3.5 Характер пористости полученного материала.....	81
3.6 Выводы по исследовательской части:.....	81
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	83
5 ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	85
6 ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	86

7 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	87
7.1 Краткое описание рассматриваемой работы.....	88
7.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	88
7.3 Выбор нормативных значений факторов рабочей среды	89
7.4 Безопасность производственных процессов и оборудования	96
7.5 Электробезопасность	98
7.6 Пожаробезопасность.....	100
7.7 Техника безопасности при работе с ортофосфорной кислотой	101
7.8 Техника безопасности при работе с перлитом.....	102
7.9 Санитария на производстве	102
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ:.....	105
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А	117
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	121

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире наблюдается рост интереса к побочным продуктам промышленности, содержащим серпентины. В настоящее время накоплено огромное количество таких материалов, однако практически отсутствуют решения по их утилизации. Серпентин – это группа минералов подкласса слоистых силикатов, магниевые-железистые гидросиликаты.

Традиционный и наиболее распространенный способ получения вяжущих веществ строительного назначения – это обжиг. Обжиг требует значительных материальных, временных и финансовых затрат. Так же, в процессе обжига происходит выделение вредных веществ (например – CO_2), что отрицательно сказывается на экологической обстановке. Эта проблема свойственна и магниезиальным вяжущим системам.

Одним из способов решения этих проблем является использование необожженных магниезиальных пород и специального затворителя, например, ортофосфорной кислоты, для получения вяжущих систем [101, 78, 39, 89]. При этом брусит, магнезит и доломит также взаимодействуют с ортофосфорной кислотой очень быстро, с выделением большого количества тепла и газов (водяного пара или углекислого газа), что препятствует получению на их основе материала [87]. Приемлемой скоростью реакции обладают композиции на основе природных магниезиальных силикатов, что сделало их композиции с ортофосфорной кислотой объектом данного исследования.

При затворении серпентина, имеющего в своем составе примеси карбонатов ортофосфорной кислотой, начинается процесс газообразования, благодаря которому при твердении искусственный камень приобретает ячеистую структуру.

Ячеистые бетоны на основе серпентина имеют высокую прочность, при относительно не высокой плотности. Но при вариации таких факторов как: концентрации кислоты и ее количества, тонкости помола серпентина, времени и температуры выдержки бетона при схватывании, а также температуры твердения значительно изменяются его свойства. Таким образом, актуальной является задача

управления свойствами ячеистых бетонов, полученных на основе безобжиговой вяжущей системы из серпентина и ортофосфорной кислоты.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Актуальность создания ячеистых бетонов на основе серпентина.

Сегодня, все больше расширяется сфера производства ячеистых бетонов, которые в свою очередь, делают на основе вяжущего вещества и порообразователя.

В последние годы блоки из ячеистого бетона набирают популярность в качестве конструкционного стенового материала. Коттеджи и многоэтажные дома, построенные из ячеистого бетона, имеют лучшие тепловые характеристики, по сравнению с кирпичными. Достигается это во многом благодаря правильной геометрии современных блоков. За счёт чётких размеров (± 2 мм) блоки можно укладывать на специальный клей с клеящим слоем не более 3 мм, а не на слой цементного раствора, который обычно и служит мостиком холода. В данный момент ячеистые бетоны изготавливают из портландцемента, следует отметить что это вяжущее не обладает высокими показателями жаростойкости, в отличие от серпентин-фосфатных композиций.

Свойствами, отличающими серпентиновые изделия, являются: высокая прочность, абсолютная маслостойкость и солестойкость, пожаробезопасность, огнестойкость, жаростойкость, высокая стойкость к истиранию, беспыльность и др.

В результате промышленной переработки различных руд (слюдяных, металлических и др.) образуется огромное количество побочного материала в виде щебня и тонкоизмельченного материала. При переработке полезных ископаемых, в которых содержится небольшое количество полезного материала (менее 1 – 3 %) основное количество изымаемой из земли горной породы складывается в отвалы [99]. В настоящее время количество этих отходов составляет сотни миллионов тон, из года в год эти отвалы увеличиваются. Объем отходов горнодобывающей промышленности, содержащих ультраосновные породы, в РФ составляет около 40 млн т [80]. Характерный пример – добыча хризотил-асбеста открытым способом. Одновременно с хризотил-асбестом

извлекаются горные породы, которые после сортировки всей массы на полезные и ненужные элементы оказываются в отвале. На данный момент в производстве строительных материалов серпентинизированные горные породы используются большей частью в качестве заполнителей для бетонов (щебня). Следует заметить, что в разное время были попытки применения этих пород в качестве: вяжущего для растворов и бетонов; газобетонных смесей; автоклавного кирпича; керамических изделий (майоликовые изделия и керамическая плитка); глазурей и эмалей; минеральной ваты и каменного литья.

Таким образом, создание принципиально нового ячеистого бетона без применения пено- и газообразователей, а так же, без обжига сырья на вяжущее будет востребовано на рынке строительных материалов. А также основным преимуществом данного материала является то, что при его создании перерабатываются отвалы отходов асбестовой промышленности, что положительно скажется на состоянии окружающей среды.

1.1.2 Актуальность темы исследования

В Уральском Федеральном округе в результате промышленной переработки различных руд, в том числе серпентиновых и асбестовых, образуется большое количество отходов в виде щебня или тонкоизмельченного материала. При добыче полезных ископаемых основная масса породы идет в отвал. И в настоящее время эта проблема очень актуальна, так как эти отходы насчитывают сотни миллионов тонн, с каждым годом только увеличиваясь. На Урале находятся крупнейшие месторождения асбеста – Кiemбаевское, Баженовское и Красноуральское.

Асбесты по атомной структуре делятся на две минеральные группы – серпентины и амфиболы. К группе серпентиновых относится распространенный вид – хризотил-асбест, который будем рассматривать далее.

Добыча хризотил-асбеста ведется открытым способом. Одновременно с этим извлекаются горные породы, которые в дальнейшем направляются в отвал. Они составляют 92 – 97 % серпентинов от общего количества перерабатываемой руды [45].

Лишь часть из этих отвалов используется в виде балласта для железнодорожного и дорожного строительства, а также для получения песка, щебня, крупнозернистой посыпки. Количество отходов, задействованных для этих целей составляет всего 20 %, а остальные 80 % остаются не реализованными.

Для улучшения экологической обстановки рационально производить утилизацию асбоотходов из отвалов, что сократит их объем, освободив занимаемую площадь для сельского хозяйства или других нужд.

1.2 Серпентин как сырье для создания строительных материалов

1.2.1 Сырьевые запасы

Сырье с самого крупного и богатого по запасам хризотила-асбеста в мире Баженовского месторождения, которое также отличается уникальностью по широте набора волокна по длине и прочности и не несет в себе волокна крокидолита и тремолита. Открыто месторождение было в 1885 году землемером-топографом А.П. Ладыженским.

Во время проводимых там работ, был найден кусок асбеста, который показали Малевинскому, являвшемуся инженером путей сообщения на стройке Пермской железной дороги в районе деревни Баженовой. В связи с этим месторождение и получило свое название – Баженовское. Начиная с 1889 года его разрабатывали открытым способом, но отсутствовала какая-либо система: добывали асбест мелкими ямами. Поэтому на тот момент существовало большое количество отдельных участков (рудников), к примеру – Ильинский, Октябрьский, Трудовой Отдых, Вознесенский.

Работы зависели от времени года и проводились медленно, так как был ограниченный набор инструментов, а перевозили добытую горную породу с помощью конной тяги. Разрабатывали карьеры уступами высотой 2 метра, а отходы от добычи (пустую породу) вывозили в отвалы. Обработка асбеста происходила с помощью просеивания через сито и сортировки по длине волокна вручную. Начиная с 1901 года для облегчения разработки карьера начали применять взрывные работы, используя динамит. Позже уже появились железнодорожные пути, на которых происходила откатка в вагонетках

«Коппель», но перевозка осуществлялась по-прежнему с помощью лошадей. Лишь в 1910 году появилось два паровоза на Вознесенском прииске.

Трест «Ураласбокомбинат» был организован в 1922 году, который вел планомерную разведку и эксплуатацию, все асбестовые прииски объединили в одно предприятие, появилась возможность детально изучить геологию района и сделать выводы о запасах асбеста. Постепенно было увеличено количество паровозов и вагонеток, продолжили постройку рудничных путей, выросло количество подъемников, установили два кабельных крана.

В 1925 – 1927 гг. под руководством П.М. Татарина была проведена геологическая съемка района, по результатам которой обозначилась принадлежность всех асбестовых разрезов к одному большому месторождению.

За то время, что существует Баженовское месторождение, скопилось огромное количество отходов обогащения асбестовых руд. Общий вид отвалов Баженовского месторождения вблизи г. Асбеста, показан на рисунке 1.1.

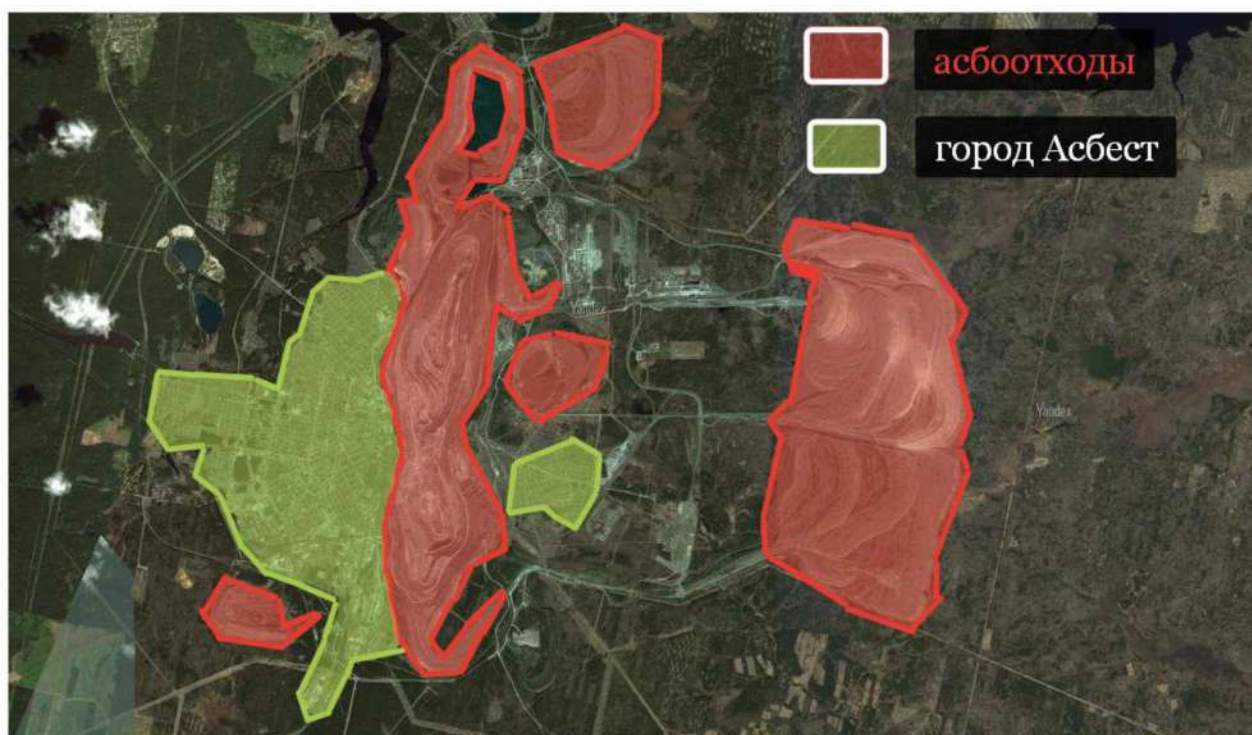


Рисунок 1.1 – Общий вид отвалов Баженовского месторождения

По состоянию на 1.01.1986 г. в отвалах накопилось свыше 3 млрд. тонн вскрышных пород. Лишь малая часть этих отходов задействована в различных областях.

1.2.2 свойства серпентинов

Серпентины – группа минералов подкласса слоистых силикатов, магниевые-железистые гидросиликаты.

Серпентины встречаются в виде плотных масс, кристаллов не образуют. Иногда имеют листоватое или волокнистое строение (хризотил-асбест).

класс: силикаты.

химическая формула: $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$, или $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$;

химический состав MgO – 43,0 %, SiO_2 – 44,1 %, H_2O – 12,9 %;

молярная масса = 277,11 г/моль;

сингония: моноклинная;

удельный вес: 2,5...2,7;

цвет: зеленый, темный, черно-зеленый, желтый, пятнистый;

цвет черты: белая;

блеск: матовый, восковой, иногда стеклянный;

прозрачность: непрозрачен или просвечивает;

спайность: совершенная;

излом: раковистый, неровный;

твердость: 2,5...3,5.

Серпентины относятся к группе триоктаэдрических слоистых гидросиликатов. Кристаллическая структура серпентина двухслойна и образована триоктаэдрическими сетками катионов $[Mg(OH)_2]$ и тетраэдрическими сетками анионов $[Si_2O_5]$, сочлененных через общие вершины. На контакте каждого слоистого пакета со следующим с одной стороны располагается гидроксильная группа, а с другой ионы кислорода следующего тетраэдрического слоя. Каждый пакет имеет нулевой суммарный заряд, он скреплен с соседними пакетами слабо, лишь остаточными ван-дер-ваальсовыми связями, что определяет его механические свойства – низкую твердость, но высокое сопротивление на разрыв.

Серпентиниты образуются в процессе массового гидротермального изменения ультраосновных, главным образом оливинсодержащих пород (дунитов, перидотитов и др.). Легче всех замещению серпентином подвергаются оливин и энстатит, затем диопсид, роговые обманки и др.

В процессе выветривания серпентинизированные породы постепенно карбонизируются и разлагаются, особенно сильно в условиях субтропического и тропического климата. При этом в виде остаточных продуктов на поверхности накапливаются землистые гидроокислы железа. Магnezия, связываясь с углекислотой воздуха, в виде бикарбонатов уходит в нижние горизонты зоны окисления. Кремнезем переходит в коллоидный раствор и выделяется в виде опала, нередко замещающего коренные породы. Точно так же никель в виде гидросиликатов подвергается некоторому переносу и отлагается в более низких горизонтах. Серпентины относятся к группе триоктаэдрических слоистых гидросиликатов. Кристаллическая структура серпентина двухслойна и образована триоктаэдрическими сетками катионов $[Mg(OH)_2]$ и тетраэдрическими сетками анионов $[Si_2O_5]$, сочлененных через общие вершины. На контакте каждого слоистого пакета со следующим, с одной стороны располагается гидроксильная группа, а с другой ионы кислорода следующего тетраэдрического слоя. Каждый пакет имеет нулевой суммарный заряд, он скреплен с соседними пакетами слабо, лишь остаточными ван-дер-ваальсовыми связями, что определяет его механические свойства – низкую твердость, но высокое сопротивление на разрыв.

Серпентиниты образуются в процессе массового гидротермального изменения ультраосновных, главным образом оливинсодержащих, пород (дунитов, перидотитов и др.). Легче всех замещению серпентином подвергаются оливин и энстатит, затем диопсид, роговые обманки и др.

В процессе выветривания серпентинизированные породы постепенно карбонизируются и разлагаются, особенно сильно в условиях субтропического и тропического климата. При этом в виде остаточных продуктов на поверхности накапливаются землистые гидроокислы железа. Магnezия, связываясь с углекислотой воздуха, в виде бикарбонатов уходит в нижние горизонты зоны

окисления. Кремнезем переходит в коллоидный раствор и выделяется в виде опала, нередко замещающего коренные породы. Точно так же никель в виде гидросиликатов подвергается некоторому переносу и отлагается в более низких горизонтах.

1.2.3 Химический состав

Химический состав серпентинов очень различается, в зависимости от месторождения, основную часть в массе рудного материала занимает оксид кремния (SiO) и оксид магния (MgO), представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Химический состав серпентинов

	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
Серпентинит Баженовский	0,30	0,27	0,36	10,50	45,76	42,58
Серпентинит Киембаи	0,41	0,43	0,35	8,66	49,52	40,49
Серпентинит Кочкар	3,77	2,48	0,36	9,96	37,43	45,21
Серпентинит Асбест	1,34	1,62	0,35	8,06	40,94	47,07

1.2.4 Асбоотходы

Термин «Асбест» объединяет большое количество минералов, значительно различающийся по химическому составу и физико-механическими свойствами, но обладающих одной особенностью, объединяющей их в одно семейство – способностью расщепляться на волокна.

Месторождения хризотил-асбеста всегда пространственно и генетически связаны с серпентинами. Эти породы образуются преимущественно в следствие метаморфизации ультраосновных интрузивных пород и изредка метаморфизацией доломитизированных известняков, в обоих случаях – в результате гидротермальных процессов. Асбест в месторождениях залегает как правило в виде прожилков, которые располагаются во вмещающей породе. Общее содержание волокон достигает 6–9%, остальная масса горной породы отправляется в отвал, а полезные волокна на обработку с целью получения готового продукта.

Отходы, образующиеся при обогащении хризотил-асбеста – «хвосты», составляют 92 – 97% количества перерабатываемой руды [50].

Один из первых способов использования отходов асбестового производства предложен в 1962 г. М. Гарнишом [35], он заключается в обработке измельченных отходов асбестового производства серной кислотой с последующим затворением их жидким стеклом. После чего из шихты формируют изделия, высушивают их, пропитывают хлористым кальцием и вымачивают для удаления растворимых соединений. Этим способом возможно изготовление искусственных камней, труб и других изделий.

Основываясь на известных способах связывания асбестовых отходов различными цементами (портландцементом, силикатами и др.), Л.Я. Клейнзингер и Е.С. Красуский [1] предложили способ изготовления половых, облицовочных и кровельных плиток с применением асбестовых отходов, известкового раствора и жидкого стекла.

А.С. Базилевич И.Ф. Симин [49] исследовали возможность использования асбестовых отходов в грубой керамике. В состав шихты входили сырые (70 %) и обожженные (30 %) асбоотходы. Кирпич, полученный из асбестовых отходов, может быть использован как клинкер или щелочеупорный материал. Добавка к отходам 30 % магнезита резко повышает огнеупорность, что позволяет вырабатывать из такой смеси кирпич, соответствующий требованиям, предъявляемым к огнеупорным материалам.

В довоенный период проблемой переработки серпентинов занимались П.П. Будников и его ученики [53], которые теоретически обосновали и доказали возможность получения форстеритовых огнеупоров и асбоотходов. Разработан технологический процесс производства огнеупоров с использованием отходов и каустического или металлургического магнезита [51]. В работе [77] показана возможность использования серпентинитового щебня и песка (отходы асбестодобывающих карьеров) для приготовления бетонов.

Значительный объем исследований по разработке строительных материалов на основе асбоотходов проведен в послевоенный период. В.Н. Юнг

[102] один из первых показал возможность получения, вяжущего ох отходов, полученных при обогащении хризотил-асбеста. К.К. Стреловым [88] изучена возможность получения форстеритовых огнеупоров с использованием асбестовых отходов и сырого магнезита (основного карбоната магния). Изделия, полученные методом полусухого прессования, подвергались обжигу (после сушки) при температуре 1500 – 1550° С. Свойства полученных форстеритовых огнеупоров были выше свойств форстеритовых изделий, полученных из дунита и серпентинита с металлургическим или каустическим магнезитом. Огнеупорность изделий 1800° С.

В Работе П.С. Мамыкина и Ю.Д. Сырейщикова [71] приведены результаты производства форстеритовых изделий из асбестовых отходов. На заводе «Магнезит» (Челябинская область) выпущена полупромышленная партия форстеритовых и периклаз-форстеритовых изделий с испытанием их в насадках воздушных и газовых регенераторов мартеновской печи Нижнетагильского металлургического комбината. Испытания показали, что асбестовые отходы могут являться основным сырьем для производства качественных форстеритовых изделий с пористостью около 20 %.

О.П. Мчедловым-Петросяном [76] разработан серпентинитовый цемент марки «100», который получен на базе обожжённых асбестовых отходов. Отходы асбестообогачительных фабрик могут широко использоваться как наполнитель серпентинитовых цементов, пригодных для защиты от радиации [72, 83]

Проблеме утилизации отходов обогащения асбеста посвящены многие исследования, проводимые в ленинградском инженерно-строительном институте под руководством П.И. Боженова. Доказана возможность применения отходов асбестодобывающей промышленности для изготовления гидротермальной обработки асбомагнезиальных изделий высокого качества [52].

А.В. Смелкова и З.Н. Ракицкая [85] исследовали возможность получения листового материала на асбестовом цементе в условиях высоких температур и давления. В качестве сырья для вяжущего были взяты рядовые неклассифицированные асбоотходы фабрики № 3 Баженовского месторождения.

Максимальная температура обжига молотых отходов 800° С. Предлагаемый состав вяжущего рекомендуется использовать для производства стеновых материалов. Изделия имеют высокую прочность и пониженный объёмный вес.

Таким образом, отходы добычи хризотил-асбеста могут использоваться во многих сферах строительства, начиная от отделочных материалов и заканчивая защитными от рентгеновского излучения конструкциями.

1.2.4.1 Спрос применения серпентина в строительстве

Асбест обладает большим количеством положительных свойств. Он является гибким, прочным, теплостойким и упругим материалом, что делает его незаменимым в различных процессах и ситуациях.

Применяют его и для производства защитных костюмов многих рабочих и строительных профессий, входит в состав картона и бумаги. Асбест входит в состав большинства строительных материалов. Широкое применение он нашел и в химической промышленности, и в военной. Ранее его использовали для производства снаряжения, светильников, рубашек, даже плели тончайшее кружево. В настоящее время он задействован при изготовлении многих тканей и покрытий. Не обходится без него и автомобильная отрасль, используют его в тормозных колодках, накладках, и других деталях [46].

На сегодняшний день в стройиндустрии серпентинизированные горные породы находят свое применение в качестве заполнителей для бетонов (щебня). Следует заметить, что в разное время были попытки применения этих пород в качестве: вяжущего для растворов и бетонов; газобетонных смесей; автоклавного кирпича; керамических изделий (майоликовые изделия и керамическая плитка); глазурей и эмалей; минеральной ваты и каменного литья.

Наиболее перспективным направлением можно назвать применение серпентинов для производства керамики в качестве основного сырьевого материала, вяжущего для строительных растворов и материалов автоклавного твердения.

Одним из важных направлений использования отходов, основной массой которых являются серпентины, это производство смешанных вяжущих. Известно,

что серпентиновые породы при термообработке (650 – 700 °С) разлагаются на составляющие их оксид кремния и химически активный оксид магния. Оксид магния же в свою очередь способен к затворению растворами солей сульфатов и хлоридов, с последующим твердением. Следует заметить, что затворение продуктов обжига сульфатами вместо хлоридов способствует снижению гигроскопичности искусственного материала, возникает вопрос поиска более дешевых веществ, способных играть роль сульфатного затворителя для магнезиальных (серпентиновых) вяжущих. Одним из таких продуктов является фтор-ангидрит, являющийся побочным продуктом производства плавиковой кислоты. В чистом виде это вещество, как правило, используют в качестве вяжущего вещества, однако твердение происходит очень медленно, поэтому процесс гидратации нуждается в интенсификации. Эффективные добавки, влияющие на сроки схватывания должны обладать способностью к изменению pH среды к более щелочной, тем самым активируя безводный сульфат кальция. Таким образом, совместное использование вяжущего из обожженного серпентинового сырья и фторангидрита эффективно, т. к. фторангидрит является «затворителем» магнезиального вяжущего, а MgO в свою очередь является активизатором фторангидрита, это обеспечивает повышенные технические свойства. Важно заметить, что смесь состоит из сухих компонентов и затворяется водой, следовательно, пропадает необходимость приготовления в условиях производства жидкого затворителя, а также гигроскопичность получаемых композиций уменьшается, эффект от совместного применения серпентинового магнезиального вяжущего и фторангидрита в комплексе позволит получить прочность на 15 – 20 % выше прочности каждого компонента. Следовательно, применение данного вяжущего будет эффективно применять в производстве отделочных материалов, например, штукатурок, или шпаклевок.

1.3. Требования к затворителям

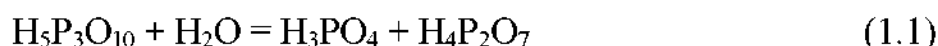
1.3.1. Ортофосфорная кислота

Получение прочного материала на основе серпентина возможно при затворении серпентина ортофосфорной кислотой.

Ортофосфорная кислота — неорганическая кислота средней силы, с химической формулой H_3PO_4 , которая при стандартных условиях представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы.

При комнатной температуре она представляет собой расплывающиеся светлые прозрачные гигроскопические кристаллы. Температура кипения $158\text{ }^\circ\text{C}$, температура плавления $42,35\text{ }^\circ\text{C}$, а охлаждения $13\text{ }^\circ\text{C}$, при которой кислота представляет собой густую маслянистую жидкость плотностью $1,88\text{ г/см}^3$. Растворителем является вода.

Фосфорную кислоту получают путем гидратации фосфорного ангидрита. Взаимодействие кислоты с водой протекает ступенчато и его можно представить следующим образом. Вначале ангидрид переходит в тетраметафосфорную кислоту $(\text{HPO}_3)_4$ или $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, затем тетраполифосфорную кислоту. При дальнейшей гидратации образуется смесь ортофосфорной и триполифосфорной кислот. Гидратация последней протекает следующим образом:



Конечный продукт (ортофосфорная кислота) получается путем присоединения воды к пирофосфорной кислоте, причем это превращение обратимо при нагревании до температуры $284\text{ }^\circ\text{C}$:



1.4. Процессы, протекающие при твердении серпентинфосфатных связок.

Взаимодействие оксида магния с фосфорной кислотой является главным химическим процессом, обеспечивающим твердение большой группы фосфатных вяжущих систем. В случаях твердения таких систем при обычных температурах (холодное твердение) основным кристаллическим продуктом чаще всего является трёхводный двузамещенный фосфат магния $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Прямая реакция $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ протекает с выделением тепла ~ 25 ккал/моль что по уровню характерно для вяжущих систем, требующих пассивации процесса взаимодействия.

$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ выделяется при твердении систем не только с оксидом магния [47], но и с двойными оксидами - $MgO \cdot Al_2O_3$ [94], $MgO \cdot Cr_2O_3$ [94], $MgO \cdot Fe_2O_3$ [75], $MgO \cdot SiO_2$ [74], $2MgO \cdot TiO_2$ [73]

1.4.1 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, $(NaPO_3)_n$ – 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, воллостанита и других минералов и пород с фосфорнокислыми растворами.

Кислотно-основное взаимодействие жидкости затворения и твердого вещества является основным химическим процессом, которое инициирует твердение фосфатных вяжущих систем. Степень нейтрализации и химический состав являются основными 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 оксиде или работы выхода электрона обуславливает повышение его

основных свойств. При повышении основности 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, клеев, а также компаундов и клеев с электроизоляционными и токопроводящими свойствами и т. д.

Также сфера производства строительных материалов всегда нуждалась в объектах, получаемых монолитизацией подвижных и пластичных масс.

Наиболее простым средством достижения монолитизации являются вяжущие системы, имеющие в своем составе химические компоненты, обладающие дисперсностью (цементы, вяжущие) и затворители.

В последнее время, начиная со второй половины XX века, исследования, направленные на получение зависимостей между свойствами различных вяжущих, были направлены на большее количество систем, различающихся составом компонентов и условиями, влияющими на твердение. В результате исследований были получены результаты, которые показали почти неограниченные возможности в варьировании составов композиций и появились все основания полагать, что проявление вяжущих свойств связано с особенностями протекания химической реакции компонентов, а не со спецификой их происхождения.

Еще в конце XIX – начале XX века появились предложения об использовании различных минеральных порошков различной дисперсности в фосфорной кислоте или других фосфорнокислых растворах в качестве композиций отверждаемых в процессе затворения, однако научные исследования в получении и применении таких систем начали создавать значительно позже [89].

1.4.1.1 Получение фосфатных вяжущих систем на основе силикатов магния.

Магний фосфатная вяжущая система на кислоте относится к жёстким, поэтому основные зависимости, свойства системы с ее выходными параметрами

прежде всего зависят с условиями выделения тепла и с условиями его распределения [89].

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 [103].

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 связыванием 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 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ – фосфорная кислота создаются температурой около 400 °С, концентрацией кислоты – 80 % H_3PO_4 , достигнутая прочность при сжатии в литых объектах – 46 Мпа [89].

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 асбестовых 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 Нижнетагильский, Уктусский, Исовский. Значительное месторождение оливинитов имеется вблизи разреза 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 (Мончетундра), в Казахстане, на Украине (в Запорожской и Днепропетровской областях). Волокнистой разновидностью серпентинита является асбест. По запасам асбестовых 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 [102]

1.4.1.2 процессы, происходящие при твердении серпентин-фосфатных композиций.

В работе рассматривается твердеющая система «серпентин + ортофосфорная кислота». Перлит является инертным порошковым наполнителем.

Процесс твердения фосфатного вяжущего протекает по классической схеме: индукционный период кристаллизации, индукционный период структурирования и период упрочнения вяжущего.

Твердение и упрочнение происходит за счет образования водородных связей, а также за счет полимеризации фосфатов. Водородные связи между молекулярных связок и на границе молекул образуют механически прочную структуру даже при комнатной температуре, а упрочнение поликонденсацией происходит при температуре свыше 100 °С. В нашем случае перспективен первый процесс.

Оксиды с энергией кристаллических решеток более 600 кДж/моль (SiO_2) твердеют после затворения H_3PO_4 только при нагревании. Оксиды с энергией ниже данного значения не образуют структуры из-за бурного протекания химической реакции. Реакция взаимодействия оксидов с H_3PO_4 всегда сопровождается разрушением кристаллической решетки. Кроме энергии влияют

на характер реакции и такие факторы, как дисперсность исходного сырья, условия и способы получения и др.

Системы Mg-O с низкими энергиями связи (150-240 кДж/моль) твердеют при комнатных температурах. В системах с энергиями связи выше (250 – 360 кДж/моль) процесс твердения протекает лишь при нагревании. К первой группе относится MgO, ко второй – SiO₂ [45].

Сравнительная активность катионов к ортофосфорной кислоте несущественно меняется при переходе от оксидов в оксидную систему. Активность катионов магния с H₃PO₄ выше, чем у катионов кремния. Следовательно, активность серпентина ниже, чем чистого MgO. Тем самым бурной реакции взаимодействия оксидной системы с ортофосфорной кислотой не будет, но необходимая структура сложится. В случае с серпентином скорость реакции и структурообразования согласованы и не требуют технологических решений.

Разница размеров оксида магния и кремния влияет на растворимость в ортофосфорной кислоте. Предельное количество оксида кремния, допустимое для получения гомогенного фосфорнокислого раствора, ниже чем у магния [89].

Серпентин в системе представлен оксидами магния, кремния и молекулами воды. Оксид магния, вступая в реакцию с ортофосфорной кислотой, дает возможность появления стратегически важных образований, отвечающих за высокие показатели прочности и водостойкости:

Mg(H₂PO₄)₂·2H₂O – однозамещенный фосфат магния;

MgHPO₄·7H₂O, MgHPO₄·3H₂O – двухзамещенный фосфат магния;

Mg₃(PO₄)₂·8H₂O, Mg₃(PO₄)₂·4H₂O – трехзамещенный фосфат магния.

Для получения водостойкого материала необходимо получение трехзамещенного фосфата магния, именно трехзамещенный фосфат магния имеет наиболее низкую растворимость в воде [45, 89].

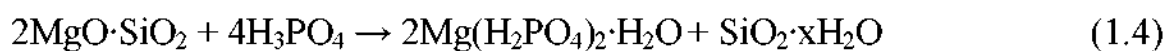
На свойства данной системы влияют содержание оксида магния, дисперсность сырья, концентрация кислоты, растворимость порошковой части, влажность и температура окружающей среды и др.

Термодинамически возможно возникновение реакции между оксидом кремния, оксидом магния и ортофосфорной кислотой при избытках оксида кремния и ортофосфорной кислоты в системе и повышенной температуре. Формирующийся при этом силикофосфат магния послужит улучшению свойств будущего материала.

Если же температура понижена и все молекулы ортофосфорной кислоты израсходованы, реакция невозможна. Оксид кремния останется в виде геля, который в будущем при определенных условиях может кристаллизоваться.

Быстрый рост прочности серпентин-фосфатной системы обусловлен образованием хорошо растворимых в воде однозамещенных фосфатов магния. Этот период проходит около 7 суток. В дальнейшем начинается кристаллизация малорастворимого трех- и двухзамещенного фосфата магния, увеличение количества которого зависит от снижения растворимого P_2O_5 . Кристаллизация и рост прочности заканчивается спустя 28 суток.

По мнению Л.Г. Судакаса однозамещенный фосфат магния – наиболее распространенный вариант развития событий.



Реакция взаимодействия ортофосфорной кислоты со сложными оксидами чаще всего проходит с большой скоростью и сопровождается саморазогревом и интенсивным процессом вспучивания, при этом по данным Судакаса, выделяется водяной пар.

Таким образом, после окончания твердения в зависимости от условий твердения в системе могут присутствовать кристаллические (различные фосфаты магния, силико-фосфаты магния) и аморфные (кремнезем) образования, соотношение которых определяет свойства серпентин-фосфатного камня. Для достижения наилучших показателей по прочности и водостойкости необходимо подобрать оптимальные условия твердения серпентин-фосфатного вяжущего.

Важен подбор соотношения составляющих частей системы, а также нахождение минимальной температуры твердения.

1.4.2 Влияние технологических факторов на свойства фосфатных связок

Развитие исследовательской деятельности различных вяжущих систем показало, что основным фактором, на который следует обращать внимание, при изучении природы и закономерностей проявления вяжущих свойств различными материалами, является большое разнообразие примесей химического и вещественного характера. Это очень тесно взаимосвязано с изучением фосфатных систем.

При взаимодействии, в процессе твердения фосфатных композиций отдельных оксидов с затворителем представленным ортофосфорной кислотой установлено, что определяющий фактор к возможности применения оксидов для получения фосфатных связок, является тепловой эффект реакции $MgO + H_3PO_4$. Активность оксидов, определяемая по их структурно-энергетическим характеристикам, является основой проектирования составов фосфатных связующих, твердеющих в заданных условиях.

Таким образом, главным средством управления кинетическими характеристиками жёстких систем является снижение уровня и (или) рассредоточение тепловыделения. Рассмотрим в этой связи наиболее эффективные приёмы модифицирования исходных компонентов вяжущих систем в целях управления сроками схватывания (иногда используется адекватный термин "живучесть").

Можно отметить два случая, при которых концентрация ортофосфорной кислоты влияет на живучесть системы: живучесть снижается с ростом концентрации затворителя, живучесть увеличивается при значительной концентрации кислоты в системе. В первом случае на снижение живучести влияет увеличение количества кислоты до определённых значений, в связи с этим увеличивается тепловыделение и происходит общая активация всех компонентов системы.

Второй случай можно наблюдать для эластичных систем, где тепловыделение не оказывает значительного влияния на процессы, происходящие в системе.

Второй случай наблюдается для эластичных систем, когда собственно тепловыделение не оказывает существенного влияния на твердение, он обеспечивает максимальную активность фосфатных анионов, электропроводимость, повышенную скорость растворения минеральных фаз.

Эффективным способом регулирования кинетики твердения является поверхностное модифицирование дисперсного компонента. Одним из способов экранирования порошка с помощью нанесения на него более инертных материалов или пассивация дисперсного компонента путем обработки некоторым количеством затворителя. При этом образуются соединения, препятствующие быстрому проникновению затворителя в глубь зерна, тем самым образуется кинетический барьер.

Рассматривая некоторые аспекты формирования физико-механических структур и свойств фосфатных вяжущих систем, следует иметь в виду, что положения теории этих вопросов до сих пор разрабатывались и проверялись применительно к гидратационным вяжущим системам. В таких объектах поглощение жидкой среды (воды) полностью совпадает с основным химическим процессом - гидратацией, что совсем не обязательно для фосфатных систем.

Природа деформаций при твердении является предметом постоянных дискуссий. Наиболее конструктивной является точка зрения о том, что в любой твердеющей системе существуют процессы, ответственные за оба антагонистических вида деформаций, и на практике наблюдается конечный эффект, отражающий соотношение этих процессов на фоне увеличивающейся прочности системы.

Наиболее важным и принципиальным средством управления деформациями при твердении является варьирование состоянием образующихся продуктов до аморфизированного. При этом, реализуется принцип снижения кристаллизационного давления в массе. Было установлено, что в эластичных

системах подавление кристаллизации новообразований с успехом осуществляется с помощью предварительной нейтрализации затворителя, причём в тем большей степени, чем выше ассоциирующая способность нейтрализующего катиона. Для жёстких систем более эффективно использование комплексообразующих или поверхностно-активных добавок.

1.5 продукты, образующиеся при твердении

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

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

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

В изолированных группах распределение π -связей примерно одинаково (в отсутствии катиона, т.е. в растворах), кратность связей около 1,25, а вяжущие свойства минимальны. В конденсированных фосфатах, если принять кратность связей в мостиковой группировке равной единице, кратность связей в концевых группах повышается до 1,33 (расстояние P – O = 1,51 Å), в срединных до 1,5 (1,48 – 1,49 Å), в точках разветвления до 2 (1,46 Å). При переходе от изолированной группы к концевой, а затем к срединной и разветвленной неравномерность повышения π -связей повышается. Этим объясняются высокие вяжущие свойства у фосфатов, содержащих срединные и разветвленные группы. Поэтому для повышения прочности фосфатных вяжущих в их состав вводят наполнители, способствующие образованию мета- и ультрафосфатов. Приведенные выше распределения кратностей связей P – O несколько меняются под влиянием катионов. В некоторых случаях образуются сверхветвистые группы, имеющие точки разветвления в четырех направлениях. Например, сверхветвистая группа в конденсированном фосфате алюминия

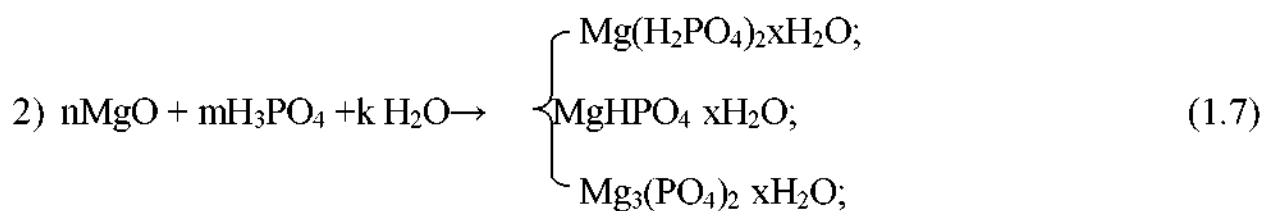
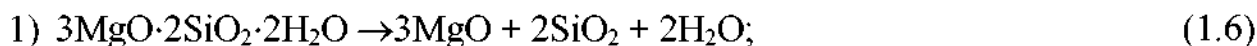
Вяжущие свойства фосфатов, наряду со способностью образовывать полимерные структуры, которые реализуются только при нагревании, объясняются еще тем, что они способны образовывать сильные межмолекулярные водородные связи. Это свойство характерно для кислых и гидратов средних фосфатов и обуславливается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

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

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

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

Химические реакции, происходящие при твердении:



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

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

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

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

У однозамещенного фосфата магния растворимость по сравнению с двухзамещенным и трехзамещенным выше, у него низкая водостойкость,

следовательно, необходимо добиться того, чтобы как можно больше однозамещенного фосфата магния перешло в двухзамещенный и трехзамещенный.

1.5.1 Регулирование скорости реакции

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

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

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

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

Обобщение о вяжущих свойствах в системе $Me_xO_y - P_2O_5 - H_2O$ ($x, y = 1, 2, 3$) сделано в работах Л. Г. Судакаса, С. Л. Голышко-Вольфсон. Характер проявления вяжущих свойств они объяснили ионным потенциалом катиона оксида: по мере уменьшения ионного потенциала наблюдается ускорение процесса взаимодействия оксида с кислотой, соответственно ускорение процессов схватывания и твердения. Более общая закономерность проявления вяжущих свойств получена при учете величины энергии кристаллических решеток оксидов. Установлено, что оксида MgO с энергией кристаллических решеток, равной 3600 – 4000 кДж/моль создают твердеющие при комнатной температуре композиции только после предварительного обжига до температуры 1000 – 1200 °С. Описанная закономерность основана на том, что реакции взаимодействия оксидов с H_3PO_4 сопровождается разрушением кристаллической структуры исходного оксида и не связана со строением внешнего электронного слоя катиона.

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

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

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

Обнаружена корреляция между условие твердения системы оксид – H_3PO_4 и энергией связи Me – O в оксидах. Системы, имеющие оксиды со значениями

энергии связи Me – O 150,5 – 242,9 кДж/моль, (к ним относится MgO) формируют структуры твердения при комнатных температурах.

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

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

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

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

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

1.6 Ячеистые бетоны

1.6.1 Разновидности ячеистых бетонов и особенности их структуры и свойств

Ячеистый бетон – это пористый искусственный строительный материал, который получают на основе минеральных вяжущих и кремнеземистого заполнителя. Данный бетон входит в разновидность легкого бетона с равномерно распределенными порами (до 85 % от общего объема бетона); их получают в результате затвердевания предварительно вспученной порообразователем смеси вяжущего, воды и заполнителя.

Так как ячеистые бетоны материалы весьма пористые, следовательно, они отличаются низкой плотностью и соответственно относительно невысокой прочностью.

По назначению и плотности ячеистые бетоны делят на теплоизоляционные с плотностью в сухом состоянии до 500 кг/м^3 , конструктивно-теплоизоляционные с плотностью $500...900 \text{ кг/м}^3$ и конструкционные с плотностью $900... 1200 \text{ кг/м}^3$. По показателям плотности установлено десять марок ячеистого бетона от Д300 до Д1200. По условиям твердения, различают ячеистые бетоны пропаренного и автоклавного твердения [59].

В идеальном случае структура ячеистого бетона представляет замкнутые ячейки размером $0,4...1,5 \text{ мм}$. Равномерность размеров и замкнутый характер пор уменьшают концентрацию напряжений в оболочке ячеек, распределение напряжений происходит равномерно по сечению элемента, в результате чего прочность ячеистого бетона увеличивается. При неудовлетворительной структуре наряду с мелкими замкнутыми порами присутствуют и открытые крупные ячейки, которые могут сообщаться не только между собой, но также и с окружающей средой. При такой структуре ячеистого бетона уменьшаются прочность и морозостойкость, увеличиваются такие свойства, как теплопроводность и водопоглощение. Высокая морозостойкость ячеистых бетонов объясняется особенностями их строения, а именно, большим количеством замкнутых пор, наполненных воздухом или газом. Для ячеистых бетонов установлены следующие марки морозостойкости: F15, 25, 35, 50 и 100.

Для образования ячеистой структуры бетона применяют пено- и газообразователи. В качестве газообразователей используют алюминиевую пудру ПАК-3 или ПАК-4, которая содержит активный алюминий, в количестве 82 % и тонкость помола 5000...6000 см²/г. Расход алюминиевой пудры зависит от плотности получаемого газобетона и составляет 0,25...0,6 кг/м³.

Газобетон есть одна из разновидностей ячеистого бетона с равномерно распределенными по всему объему замкнутыми порами, имеющие сферическую геометрическую форму, поры сообщаются друг с другом и имеют размер диаметра от 1 до 3-х мм. При производстве этого материала используют цемент, кварцевый песок и специальные газообразователи, в состав также могут добавлять гипс, известь, промышленные отходы, например, золу и шлаки металлургических производств. Газообразование в замешанной смеси проявляется в результате взаимодействия газообразователя, зачастую используется мелкодисперсный металлический алюминий, который взаимодействует с сильнощелочным известковым или цементным раствором, при их взаимодействии в результате химической реакции образуется газообразный водород, который и вспенивает цементный раствор с алюминатами кальция. Процесс приготовления газобетона заключается в следующем: сначала перемешиваются сухие ингредиенты с водой, затем данный раствор заливается в форму; происходит реакция щелочного водного раствора гидроксида кальция и газообразователя, которая в, свою очередь, приводит выделение водорода, водород в последствии и вспучивает смесь. Смесь увеличивается в объеме и набухает, как тесто. После завершения процесса схватывания цементного раствора материал извлекают из формы и разрезают на заготовки плит, панелей, блоков. После этого все заготовки подвергаются обработке водяным паром или в автоклаве для придания им конечной прочности, либо высушиваются в сушильных камерах.

По способу образования материала выделяют следующие виды ячеистых бетонов: газобетоны и пенобетоны. Именно метод изготовления состава определяет первую часть самого термина газо- или пенобетона. Газобетоны

производят посредством введения в смесь газообразующих веществ, пенобетоны – смешиванием предварительно подготовленной пены с минеральными компонентами. Существуют также различные модификации этих способов (вспучивание при небольшом разрежении, газообразование аэрирование, аэрирование под давлением, и др.), однако дальнейшего промышленного применения они не получили. Также в зависимости от технологии производства появляются и другие их названия-характеристики: автоклавный и неавтоклавный.

Современный метод изготовления ячеистого бетона был предложен в тридцатых годах двадцатого века и в принципе практически не изменился, хотя за все прошедшие годы свойства материала неоднократно улучшались и, соответственно, расширялись области его применения. Для изготовления ячеистого бетона применяются широко распространенные местные материалы: песок, цемент, известь и вода. В смесь добавляется также алюминиевый порошок (в небольшом процентном соотношении), способствующий образованию в массе воздушных ячеек, в результате делающий материал пористым [57].

Далее масса помещается в автоклав, где осуществляется её твердение в паровой среде. Энергосберегающая технология не дает никаких отходов, загрязняющих воздух, почву и воду. Принципиальное отличие технологии ячеистого бетона состоит в длительном разрушающем действии газовых пузырьков на процесс возникновения новообразований, в результате чего процесс твердения сопровождается изменением объема. [64] Введение различных химических добавок в ячеисто-бетонную смесь, способствует эффективному решению всех этих проблем.

Газобетон получают посредством ввода в раствор специальных веществ, которые вызывают процесс газообразования. Чаще всего этими веществами является алюминиевая пудра. В данном случае алюминий вступает в реакцию с продуктами гидратации цемента, в результате чего происходит выделение водорода, вызывающего поризацию цементного раствора. Вся масса начинает вспучиваться и расти. При застывании бетона его пористость сохраняется [68].

Теплоизоляционный ячеистый бетон обладает уникальным сочетанием физико-технических свойств, таких как: низкая теплопроводность, высокая паропроницаемость, данные свойства позволяют широко использовать ячеистый бетон для утепления ограждающих конструкций и исключают основные недостатки, присущие многослойным системам утепления на основе минераловатных и пенополистирольных изделий. Для повышения теплозащитных свойств ячеистого бетона понижают его среднюю плотность, при этом снижение плотности не должно сказываться на снижении прочности.

Пористая структура, есть одна из характерных особенностей ячеистого бетона, которая представлена различными видами пор и, в первую очередь, ячеистыми, капиллярными и гелевыми. Согласно классификации, проф. К.Э. Горяинова и С.К. Горяиновой поры разделяются по размерам: ячеистые – $10^{-4} \div 0,2$ см, капиллярные – $10^{-5} \div 10^{-4}$ см, гелевые – менее 10^{-6} [63].

Пористость и макроструктура ячеистого бетона. К ряду физических свойств, которые характеризуют особенности структурного состояния свойства ячеистого бетона, относятся: пористость; средняя плотность; плотность. Средняя плотность (ρ_0) ячеистого бетона характеризует количество массы межпорового вещества в единице объема в естественном состоянии. Эта определяющая физическая характеристика бетона изменяется в соответствии с классификацией от 300 до 1200 кг/м^3 [55].

В случае, если ячеистый бетон содержит влагу, то величина средней плотности указывается с процентным содержанием влаги. Межпоровое вещество ячеистого бетона, т.е. сам скелет материала, характеризуется показателем истинной плотности (ρ), которая соответствует количеству массы межпорового вещества в единице в абсолютно плотном состоянии, т.е. без учета всех видов пор, трещин или других пустотных полостей, присущих данному виду материала в его обычном состоянии. Величина истинной плотности (ρ) всегда больше средней плотности (ρ_0) бетона, из-за этого плотность цементно-кремнеземистого или силикатного камня изменяется от вида, количества используемых материалов для образования межпоровых перегородок. Для ячеистых бетонов на: золе

$\rho=2000...2100 \text{ кг/м}^3$; на кварцевом песке $\rho=2500...2700 \text{ кг/м}^3$; на цементе и кварцевом песке – 2650 кг/м^3 ; на извести и кварцевом песке – 2350 кг/м^3 .

Пористость ($P_{яб}$) – это физическая величина степени заполнения единицы объема ячеистого бетона различными видами пор, состоящая из ячеистых ($0,25 \cdot 10^{-4} \text{ см}$), капиллярных ($10^{-5} : 10^{-4} \text{ см}$) и гелевых пор (10^{-6} см). Капиллярные поры создаются в бетоне в результате удаления избыточной воды затворения из межпоровых перегородок, а ячеистые поры создаются специальными технологическими приемами в результате поризации растворной части бетонной смеси, а капиллярные поры – в результате удаления избыточной воды затворения из межпоровых перегородок. Капиллярная пористость ячеистого бетона зависит от исходного значения В/Т отношения бетонной смеси и может изменяться в процессе последующей гидратации цемента.

Ячеистый бетон имеет различные физико-механические свойства, при одинаковой величине общей пористости, но при различном соотношении ее видов. Наибольший объем пор в ячеистом бетоне приходится на ячеистые поры, которые и должны определять его свойства, как разновидности всех видов бетонов, образуя округленные пустоты и межпоровые перегородки, т.е. его характерную макроструктуру. Величина ячеистой пористости, в зависимости от вида укладки ячеистых пор, не превышает определенного значения и взаимосвязана с количеством и средним размером ячеистых пор, между которыми существует определенная взаимосвязь [48].

Сама структура межпоровых перегородок представлена продуктами гидратации вяжущего и его не гидратированной частью. Поскольку искусственный камень - это капиллярно-пористое тело, относительная плотность которого в высушенном состоянии при любых значениях В/Т отношения смеси и степени гидратации цемента всегда меньше единицы, то образуется определенная величина пористости. Объем данной пористости в бетоне в первую очередь связан с количеством используемого вяжущего и степенью его гидратации.

Для уменьшения объема этой пористости, с целью снижения последующих усадочных явлений бетона необходимо стремиться к меньшему удельному

расходу вяжущего, например, цемента. При удалении адсорбционно-связанной влаги из пор цементного геля уменьшается объем цементного камня и наблюдается усадка бетона в последующие сроки. Капиллярная пористость образуется за счет введения избыточного объема воды в поризуемую бетонную смесь с целью предания ей необходимой подвижности. Первоначально ее некоторая часть адсорбируется на поверхности раздела фаз воздух - раствор, а большая часть находится в структурированной межпоровой перегородке.

Меньшая доля ее используется для гидратации вяжущего, а оставшаяся доля в последующем удаляется, образуя, в свою очередь сеть капиллярных пор различного размера, направленности и замкнутости. Однозначно установлено отрицательное влияние капиллярной пористости на усадочные и прочностные свойства ячеистого бетона. Так, коэффициент ослабления прочности ячеистого бетона больше при капиллярной, чем при ячеистой пористости. В соответствии с этим замена ячеистой пористости, равной по объему капиллярной приводит к снижению прочности ячеистого бетона на 40...70 % [54]. Однако, сеть капилляров, образующаяся в межпоровой перегородке, которая прерывает тепловой поток, и тем самым, повышает теплозащитные свойства бетона при низкой влажности ячеистого бетона. Это будет взаимосвязано с параметрами пор, влияющими и на другие свойства бетона, например, равновесную влажность, водопоглощение, гигроскопичность, морозостойкость, а главное - долговечность ячеистого бетона.

Таким образом, существует определенная величина плотности ячеистого бетона, которую достигают за счет ячеистой пористости при использовании сферических пор. Эффектом самовакуумирования межпоровой перегородки для последующего ее искривления мы не научились технологически управлять, а публикаций по этой теме в открытой печати в настоящее время нет.

1.6.2 Анализ основных технологических факторов, влияющих на качество газобетонных изделий.

Качество газобетонных изделий как автоклавных, так и неавтоклавных складывается из ряда пунктов, которые включают в себя качество поровой

структуры изделия: равномерность пор по размерам, по их распределению в массиве газобетона, от чего зависят теплопроводные и прочностные свойства, а также морозостойкость; качество межпоровой перегородки, то есть ее плотность и прочность, напрямую зависят от состава фаз, образовавшихся при гидратации и твердении газобетонной смеси. Важнейшим технологическим фактором получения газобетона с высокой пористостью и достаточной прочностью является создание оптимальных условий для процессов газовыделения и газоудержания в цементном тесте или растворе. На указанные выше составляющие качества газобетонных изделий основное влияние оказывают технологические факторы при их получении. Такими факторами являются, состав газобетонной смеси и добавок, способ подготовки сырьевых материалов, способ формования газобетонных изделий и температурный режим при этом процессе, а также способ твердения газобетонной смеси.

1.6.2.1 Реологические свойства газобетонной смеси и ее устойчивость

Структурно-механические свойства дисперсной структуры или материала проявляются при ее деформировании. Исследование различных видов деформации в зависимости от сопровождающих их напряжений составляет предмет реологии. Изложенные в работах М. Рейнера [82] и Ю.Г. Фролова [98] положения реологии основаны на фундаментальных трудах Кельвина, Максвелла, Бингама, Пойтинга, Эйнштейна и др.

Газобетонная смесь, как и цементное тесто или раствор, представляет собой концентрированную водную суспензию, которая подчиняется всем законам реологии и микрореологии структурированных дисперсных систем.

Проблеме физико-химической механики и реологии дисперсных структур, в частности реологии цементных и бетонных смесей, посвящены исследования таких ученых как Гранковского И.Г., Волоровича Н.П., Урьева Н.Б. с сотрудниками, Иктисанова В.А., Круглицкого Н.Н., Чемоданова Д.И. и Саркисова Ю.С., Рахимбаева Ш.М., Смоликова А.А., Шаховой Л.Д., а также Федынина Н.И. и Горлова Ю.П. и сотрудников [58, 60-62, 66, 69, 70, 81, 86, 92, 93, 95-97]. Кроме того, в последнее время данному вопросу большое внимание в своих

исследованиях уделяют зарубежные ученые, такие как Хезельбарт Г., Абдул Азиз Джамель, Холиндербоймер Е.В., Зиск К.-Х., Аберле Б., Гриссер А., Якобс Ф, ХункеллерФ., Ferraris Chiara F., Obla Karthik H., Hill Russell, Хорнунг Дитмар, Saada R., Ben Jamaa, Mensi R [38, 39, 41-45]. Реологические свойства газобетонных смесей описываются уравнением Шведова-Бингама, т.е. математической моделью вязкопластического тела [60, 100, 98]:

$$P = P_T + \eta_{\text{пл}} \cdot dv/dx \quad (1.8)$$

где P_T - предельное напряжение сдвига (предел текучести), Па; $\eta_{\text{пл}}$ - коэффициент внутреннего трения пластично-вязкого тела (пластическая вязкость), Па·с. При малых сдвиговых напряжениях ($P < P_T$), в системе наблюдаются лишь упругие деформации, а если $P > P_T$, то имеет место пластическая деформация, растущая до бесконечности (течение). По исследованиям немецких ученых [40], сделан вывод, что для описания реологических свойств различных строительных растворов, таких как цементно-песчаные и формовочные смеси наиболее пригодны уравнения Хершеля-Буклея, чем уравнение Шведова-Бингама. Учеными [81] предлагаются новые, отличные от классических, уравнения описания течения нелинейных участков реограмм, в которых вязкость заменена на текучесть. По мнению авторов его применение позволяет упростить и облегчить гидродинамический расчет течения реологически сложных тел из вязущих веществ. Однако уравнение Шведова-Бингама лучше подходит для описания изменений реологических свойств газобетонной смеси при протекании процессов гидратации и твердения. По полученным экспериментально значениям предельного напряжения сдвига и пластической вязкости можно рассчитать одну из основных и довольно важную структурно-механическую характеристику - пластичность по Воларовичу, разграниченную Н.Н. Круглицким [70] на статическую $P_c = P_{K1}/\eta_1$, и динамическую $P_d = P_{K2}/\eta_m$, где $P_{K1} = P_T$ - условное статическое предельное напряжение сдвига, $\eta_1 = \eta_{\text{пл}}$ - наибольшая пластическая (шведовская) вязкость;

P_{K2} - условное динамическое предельное напряжение сдвига, η_m - наименьшая пластическая (бингамовская) вязкость.

Основываясь на описании типов структур и контактов в дисперсных системах представленных в работе Чемоданова Д.И., Круглицкого Н.Н. и Саркисова Ю.С. [100] можно сказать, что газобетонная смесь, находящаяся на стадии поризации характеризуется коагуляционной структурой, для которой характерны тиксотропные свойства и наличие между частичками жидкой дисперсионной среды; к периоду затухающего газовыделения смеси присущ коагуляционно-конденсационный характер, при этом механическое разрушение образовавшейся коагуляционной структуры перестает быть обратимым, проявляются точечные или псевдокоагуляционные контакты средней прочности. Последующее развитие процессов твердения цемента в составе газобетонной смеси ведет к кристаллизационному структурообразованию, которое характеризуется формированием пространственных каркасов, срастанием множества мелких кристалликов, образующихся при гидратации и последующей их перекристаллизации. Таким образом, в результате неавтоклавного твердения газобетонная смесь проходит через все стадии образования структуры.

1.6.2.2 Виброформование

Одним из основных способов интенсификации процесса газообразования и регулирования реологических свойств смеси является вибрирование свежеприготовленной газобетонной смеси в период формирования пористой структуры. При вибрировании проявляются тиксотропные свойства смесей. Ориентирование частиц нарушается, а удерживаемое ранее сеткой частичек некоторое избыточное количество воды (иммобилизованная вода) высвобождается, при этом структурированная концентрированная суспензия разжижается вследствие частичного разрушения первоначальной структуры. Предельное напряжение сдвига такой структуры уменьшается, а высокое значение структурной вязкости сохраняется. После прекращения вибрации смесь восстанавливает свои первоначальные реологические свойства. Одним из видов виброформования газобетона является ударное формование газобетонных массивов [91], которое основано на падении формы со вспучивающейся смесью с определенной высоты на жесткое основание. Снижение вязкости газобетонной

смеси связано с тиксотропным разжижением, вследствие нарушения структуры системы и высвобождения части воды. Данное свойство характеризуется коэффициентом тиксотропного разжижения K_η , равном отношению вязкости неразжиженной среды η к вязкости разжиженной среды η° , и тиксотропной податливостью среды $B_\eta(A)$, [кг/Дж] - функцией передачи привнесенной удельной энергии ($A \cdot g$) на изменение вязкости дисперсной системы, где A – высота падения формы, а g – ускорение свободного падения. В начале процесса вспучивания смесь обладает небольшой прочностью и вязкостью и поэтому нарушение такой структуры вызывает незначительное снижение вязкости. По мере вспучивания доля коагуляционных связей становится больше, и они непрерывно увеличиваются, повышая вязкость смеси. Разрушение их через некоторое время сопровождается сильным понижением вязкости, находящим отражение в возрастании коэффициента B_η . К концу вспучивания свободной влаги в материале становится все меньше, смесь густеет, коагуляционная структура усиливается, все это ограничивает возможность значительного тиксотропного разжижения. По мере твердения материала $B_\eta \rightarrow 0$. Авторами работы [91] также установлено, что газозобетонная смесь значительно более способна к тиксотропному разжижению, чем газобетонная смесь. Таким образом, вибрирование концентрированных суспензий дает возможность направленного изменения их реологических характеристик в начальный период поризации. Изменяя интенсивность вибрационных воздействий (частоту, амплитуду), направленность вибрации, место ее приложения, можно эффективно влиять в нужном направлении на степень разрушения структуры и, следовательно, на реологические характеристики поризуемых смесей. К тому же, применение вибрационных воздействий способствует более интенсивному газообразованию.

1.7 Выводы по литературному обзору

1. В настоящее время на территории Уральского Федерального округа и других областей накопилось большое количество отходов добычи асбеста, которые небезопасны для жизни населения и вредны для окружающей среды, требуют утилизации.

2. Баженовское месторождение является самым крупным и богатым по количеству отходов, накопившихся за долгое время существования. Основной состав отвалов месторождения представлен серпентином – минералом с химической формулой $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. В настоящее время наблюдается все большая необходимость использования отходов горнодобывающей промышленности, поиск способов переработки таких отходов имеет огромное значение.

4. При затворении серпентинов ортофосфорной кислотой возможно получение прочного искусственного камня. На прочность серпентин-фосфатного камня и скорость её набора оказывает значительное влияние температура твердения, а также помол реакционно способного вещества.

5. Создание ячеистого материала возможно при наличии газообразователя, которым могут выступать карбонаты, содержащиеся в породе.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Разработка состава ячеистых бетонов на основе серпентин-фосфатной вяжущей системы.

Задачи работы:

1. Выявить влияния температуры, количества ортофосфорной кислоты на интенсивность протекания реакции при твердении системы.
2. Выбрать оптимальные условия твердения (температурный режим) серпентин-фосфатной системы.
3. Выбрать область варьирования факторов, в которой возможно получить материал с наилучшими сочетаниями свойств.
4. Изучить процессы, происходящие при твердении серпентин-фосфатных композиций
5. Разработать технологическую схему производства ячеистого бетона на основе серпентин-фосфатной вяжущей системы

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

2.1.1 Серпентин

Для подготовки серпентина использовали лабораторный виброистиратель. Каждый из 4-х стаканов виброистирателя наполняли 200 г серпентиновой породы и измельчали в течение: 80 °С. Серпентин измельчали до тонкости помола, соответствующей остатку на сите № 008 50 ± 5 %. Такому помолу соответствует удельная поверхность около $4000 \text{ см}^2/\text{г}$.

РФА исходного материала.

На рисунке 2.1 представлена рентгенограмма исходного молотого серпентина.

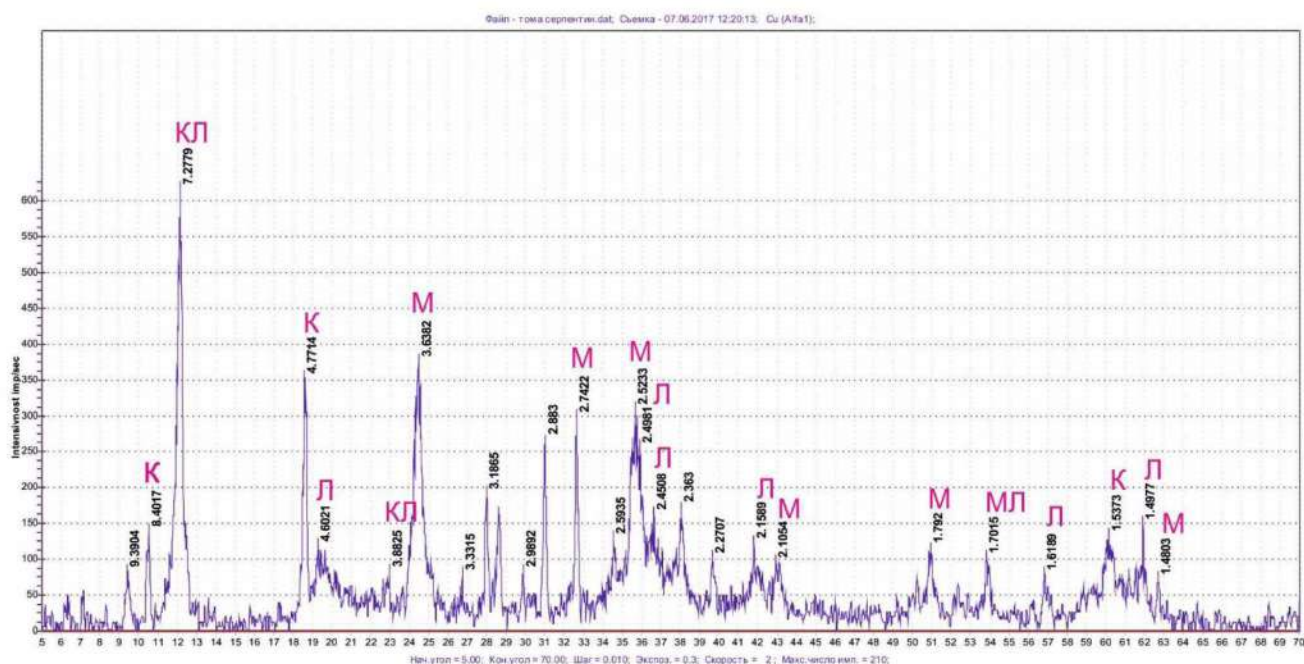


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма исходной смеси
правильное оформление

Исследования, проведенные методом РФА, выявили, что состав серпентина представлен серпентиновыми минералами: клинохризотилом $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и лизардитом $\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{OH})_4\text{O}_5$. По результатам исследования также установлено наличие в породе примесей магнезита MgCO_3 (набор межплоскостных расстояний приведен в таблице 2.1).

ДТА исходного материала.

На рисунке 2.2 представлена дериватограмма исходного молотого серпентина.

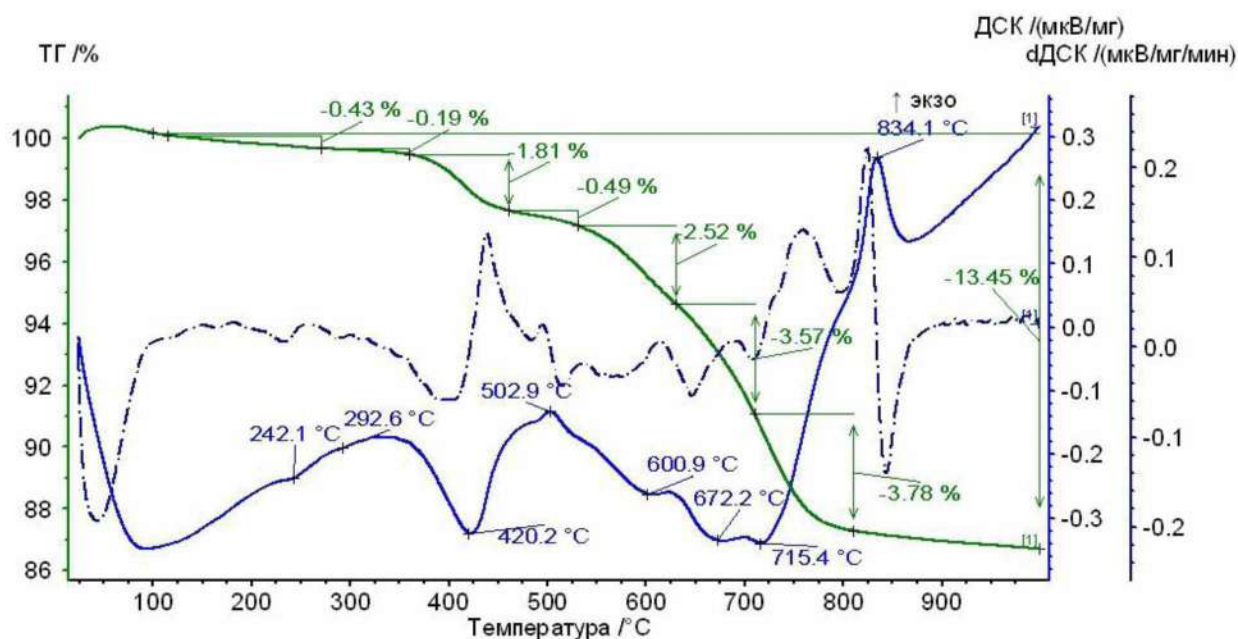
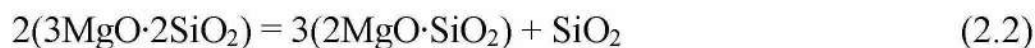
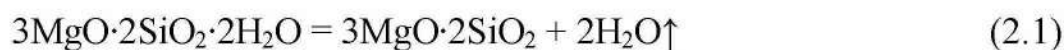


Рисунок 2.2 – Дериватограмма исходного серпентина

Потери при прокаливании, характеризующие общее количество связанной воды и газообразной фазы составляют 13,45 %. На кривой ТГ видно, что от 110 °С до 810 °С проходит ступенчатая дегидратация серпентина. После окончания дегидратации проходит кристаллизация форстерита в интервале температур от 800 до 870 °С. При 834 °С наблюдается экзотермический эффект, этот пик соответствует кристаллизации форстерита $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$.



Энергию, выделившуюся при кристаллизации можно найти как площадь пика на графике кривой ДСК, значение равно 15,76 мкВ/мг (рисунок 2.2).

Ранее по результатам рентгенофазного анализа выявлено, что в исходном серпентине также содержится примесь MgCO_3 , которая разлагается в температурном интервале 540 – 650 °С, чему соответствует эндоэффект при температуре 600,9 °С, при этом диссоциация происходит по уравнению 2.3.



Учитывая это уравнение рассчитывали количество карбоната магния по потере массы в температурном интервале 540-650 °С. Содержание MgCO₃ в исходном серпентине составляет 4,83 %.

2.1.2 Затворитель

Характеристики ортофосфорной кислоты соответствуют ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия» (таблица 2.3) [25].

Таблица 2.3

Физико-химические показатели ортофосфорной кислоты

Наименование показателя	Требования по ГОСТ 6552 – 80	Фактическое значение
Внешний вид	При сравнении с дистиллированной водой по оси пробирки препарат будет прозрачным, бесцветным и не будет содержать взвешенных частиц	Прозрачная жидкость, бесцветная, без взвешенных частиц
Массовая доля ортофосфорной кислоты (H ₃ PO ₄), %, не менее	85	85
Плотность ρ ₄ ²⁰ , г/см ³ , не менее	1,69	1,87

2.1.3 Заполнитель

В качестве заполнителя была использована зола Троицкой ГРЭС

Таблица 2.4

Химический состав золы

Название пробы	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
Зола Троицкая ГРЭС	28,37	1,43	0,00	6,88	0,48	0,61	0,12	0,49	0,46	60,11	1,06

Данная зола была выбрана в связи с наибольшим модулем кислотности, который рассчитывали по формуле:

$$M_k = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO}) \quad M_k = 43 \quad (2.4)$$

2.3 Методы исследования

2.3.1 Физико-механические методы испытаний

Для определения физико-механических свойств материалов использовали методики, приведенные ниже.

Тонкость помола серпентина характеризуется соотношением в нем частиц различных размеров, и определяется она, как и у других мелкодисперсных материалов по ГОСТ 310.2-76 «Цементы. Методы определения тонкости помола» [24]. Устанавливают ее после просеивания отобранного образца через сито № 008 и проверки остатка на нем с точностью до 0,1 %. При просеивании использовали усредненную пробу массой 50 г. Вес этого остатка, отнесенный к весу всей пробы (в процентах), характеризует тонкость помола серпентина.

Нормальную густоту вяжущего определяли по методике ГОСТ 1216–87 «Порошки магниевые каустические» [10] с помощью прибора Вика. Ее характеризуют количеством воды затворения (в нашем случае кислоты), выраженным в процентах от массы вяжущего (для серпентин-фосфатного вяжущего пестик прибора Вика при нормальной густоте должен опуститься в тесто на 8-15 мм).

Прочность на сжатие затвердевшей композиции из серпентина и кислоты в сухом и водонасыщенном состоянии и равномерность изменения объема камня на основе серпентин-фосфатного вяжущего определяли по методике ТУ 5744–001–60779432–2009 [36]. Были изготовлены образцы-«кубики» с ребром 7×7×7 см в специальных формах и испытаны на гидравлическом прессе на сжатие

2.3.2 Теплопроводность

Теплопроводность определяли по ГОСТ 7076–99 [26]

Сущность метода заключается в создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к лицевым (наибольшим) граням образца, измерении плотности этого теплового потока, температуры противоположных лицевых граней и толщины образца.

Число образцов, необходимое для определения эффективной теплопроводности или термического сопротивления, и порядок отбора образцов должны быть указаны в стандарте на конкретный материал или изделие. Если в стандарте на конкретный материал или изделие не указано число образцов, подлежащих испытанию, эффективную теплопроводность или термическое сопротивление определяют на пяти образцах.

Температура и относительная влажность воздуха помещения, в котором проводят испытания, должны быть соответственно (295 ± 5) К и (50 ± 10) %.

2.3.3 Подвижность

Подвижность измеряли с помощью вискозиметра Суттарда по ГОСТ 23789–79 Вяжущие гипсовые. Методы испытаний [20] путем измерения диаметра расплыва.

2.4 Математическое планирование эксперимента

Использовали математическое планирование эксперимента с целью получения зависимостей свойств магнизиальных смесей от различных соотношений температуры и количества заполнителя, создания математических моделей исследуемых процессов их статистического анализа. Математическое планирование эксперимента включает: выбор и обоснование плана эксперимента, проведение опытов по выбранному плану с необходимым количеством повторов, математическую обработку результатов эксперимента с целью получения регрессионных зависимостей, анализ полученных зависимостей.

При реализации 2-х факторных экспериментов в работе использовались планы второго порядка, позволяющие получать регрессионные зависимости вида:

$$M(x,y) = b_0 + b_1x + b_2y + b_{11}x^2 + b_{12}xy + b_{22}y^2 \quad (2.5)$$

Коды составов для математического эксперимента представлены в таблице 2.4.

Кодовая матрица факторов

№ состава	Код фактора X	Код фактора Y
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	0	-1
5	0	0
6	0	+1
7	+1	-1
8	+1	0
9	+1	+1

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

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

$$G^{расч} = S_{y_{max}}^2 / (\sum S_y^2), \quad (2.5)$$

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

Рассчитанную по формуле величину сравнивали со значением G–критерия, взятым из таблицы [54], в зависимости от уровня значимости α , числа степеней свободы $f = r - 1$ и числа опытов N. Ряд дисперсий считается однородным, если выполняется условие:

$$G^{расч} < G^{табл}. \quad (2.6)$$

2. Расчет коэффициентов регрессионного уравнения;

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

$$\Delta_{bi} = t_{\alpha; f} \cdot S_{bi}, \quad (2.7)$$

где t – критерий Стьюдента, принимается из таблицы [54];

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

$$S_{b0} = c_7 S_y; S_{bi} = c_8 S_y; S_{bij} = c_9 S_y; S_{bii} = (c_5 + c_6) S_y, \quad (2.8)$$

где c_5, c_6, c_7, c_8, c_9 – константы, принимаемые согласно [54].

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

$$|b_i| \geq \Delta b_i. \quad (2.9)$$

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

$$S_{ad}^2 = (\sum (y^{эксн} - y^{расч})^2) / (N - (k + 1)), \quad (2.10)$$

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

Определяли расчетное значение критерия Фишера по формуле:

$$F_{расч} = S_{ad}^2 / S_y^2 \quad (2.11)$$

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

$$f_{ad} = N - (k + 1), \quad (2.12)$$

$$f_y = N - (r - 1), \quad (2.13)$$

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:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_m)^2}{n - 1}} \quad (2.14)$$

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:

$$S_m = \frac{W_m}{\alpha}, \quad (2.15)$$

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

Значения α приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

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:

$$V_m = \frac{S_m}{R_m} \cdot 100. \quad (2.16)$$

Достоверность научных выводов и результатов работы обеспечена применением стандартных методов и поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованной лаборатории, использованием адекватных математических моделей и их анализом, необходимым числом образцов в серии для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95.

Значение доверительного интервала рассчитывали по формуле:

$$\Delta R = \sigma \cdot S_m. \quad (2.17)$$

При этом σ принимали равным 2, что соответствует достоверности 95 %, традиционно используемой в технике [56].

2.5 Физико-химические методы исследований

2.5.1 Дериватографический (термический) анализ

Дериватографический анализ основан на одновременном измерении массы и энтальпии анализируемого материала в процессе нагревания. В ходе дериватографического анализа для одной единственной пробы одновременно записываются четыре кривых: ДТА, ТГ, ДТГ и Т (разности температур исследуемого образца и эталона, который не претерпевает превращений, от времени t (кривая ДТА), изменения массы m от температуры

(термогравиметрическая кривая), скорости изменения массы, т.е. производной dm/dt , от температуры (дифференциальная термогравиметрическая кривая) и температуры от времени (скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Кривая T – вспомогательная; проецируя на нее соответствующие точки основных кривых, можно найти температуры фазовых превращений и химических реакций анализируемого материала.

Аппарат для съемки дериватограмм – дериватограф Neutsch STA409 Luxx включает в себя инфракрасную отражательную печь, которая обеспечивает быстрый подъем температуры; терморегулятор, с помощью которого задается скорость нагрева; высокочувствительные весы, которые фиксируют относительное изменение массы вплоть до величины 10^{-7} ; держатели образцов (тигли и блоки), в которые помещают анализируемый материал и эталон; термопары, с помощью которых измеряется температура образца и разность температур образца и эталона. Дериватограф снабжен пишущим цифровым механизмом для непрерывной записи кривых нагревания. Цифровая регистрация с машинной обработкой результатов избавляет экспериментатора от рутинной работы и облегчает расшифровку дериватограмм.

Параметры съемки: интервал температур от 20 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость съемки $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, тигли – корундовые, атмосфера – азот.

Алгоритм получения показаний с дериватограмм.

Для комплексного изучения серпентин-фосфатного камня применили дериватографическое исследование, позволяющее определить фазовый состав. Недостаток справочных данных об исследуемом материале заключается в сложности считывания показаний с дериватограмм. В качестве справочных данных использован справочник Горшков В.С., Тимашев В.В. и исследования Л.Г. Судакаса.

Проводили расшифровку дериватограмм всех составов по математическому плану эксперимента и исходного серпентина. Ниже приведено описание метода расшифровки полученных дериватограмм.

Дериватограмма исходного сырья – серпентина. По данным справочника В.С. Горшова и В.В. Тимашева до 800 °С проходит ступенчатая дегидратация. После потери массы воды на участке от 800 °С до 900 °С начинается кристаллизация нового соединения. В исследуемом материале с большой вероятностью кристаллизуется форстерит – безводный серпентин. Данные с дериватограммы исходного серпентина соответствуют данному описанию, на участке от 800 °С до 900 °С наблюдаем яркий экзотермический эффект. На дериватограммах всех составов математического эксперимента в данном интервале температур наблюдаем выделение тепла и процесс кристаллизации форстерита.

Дериватограммы серпентин-фосфатного камня. Отмечены процессы дегидратации воды фосфатов магния с различной степенью замещения. Эти потери идут параллельно с дегидратацией непрореагировавшего серпентина из исходного сырья. Эндотермические эффекты совпадают на дериватограммах и не дают точных значений к определенным процессам. Для правильного описания дериватограммы необходимо отделить потери воды из непрореагировавшего серпентина от процессов дегидратации остальных образований. Считаем площадь пика экзотермического эффекта на интервале температур от 800 °С до 900 °С, принадлежащего кристаллизации форстерита, на графиках исходного сырья и составов по математическому плану эксперимента. Таким образом находим энергию, выделившуюся при кристаллизации форстерита в мкВ/мг. Отношение количества энергии экзотермического эффекта на графике исходного серпентина к количеству энергии на графике состава по математическому плану эксперимента показывает во сколько раз меньше форстерита (соответственно непрореагировавшего серпентина) в серпентин-фосфатном камне, чем в исходном сырье. Найдем это отношение для всех экспериментальных образцов. Далее на исходной дериватограмме на каждом температурном интервале делим значения потерей воды (%) на найденное отношение, получаем часть воды, принадлежащей непрореагировавшему серпентину. Повторяем эту операцию для каждого экспериментального состава, после вычитаем потери воды, принадлежащей

непрореагировавшему серпентину. Таким образом, разделяем проходящие параллельно процессы дегидратации исходного серпентина и других образований в серпентин-фосфатном камне.

2.5.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это метод количественного и качественного определения фазового состава кристаллических образцов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.

Фазовым анализом называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (качественный анализ) и определение относительного содержания фаз (количественный анализ). Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой и расположением атомов в элементарной ячейке и поэтому дает специфическую рентгеновскую дифракционную картину, индивидуальную для каждого вещества. Таким образом, получаемая в эксперименте рентгеновская дифракционная картина многофазного поликристаллического образца есть сумма рентгенограмм всех фаз, находящихся в образце. Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей (I) отражений от этих плоскостей, полученной на монохроматическом излучении, а также угол рассеивания рентгеновского излучения.

Фазовый рентгеноструктурный анализ основан на том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на рентгенограмме своя система линий. Поэтому в общем случае при съемке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца. Проводя расчет и индицирование линии рентгенограммы, можно получить точные данные о качественном составе исследуемого вещества. Применяв специальные методы фазового анализа можно определить не только качественный, но и количественный фазовый состав. Интенсивность линий различных фаз на рентгенограмме зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением

содержания фазы в смеси интенсивность принадлежащих ей линий возрастает. Однако надежное определение наличия той или иной фазы в смеси возможно лишь при некоторых минимальных ее количествах. Уменьшение количества какой-то фазы может привести к практически полному исчезновению ее линий на рентгенограмме.

Применение рентгеновского излучения кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между атомами в решётке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решёткой. Сущность рентгеновских методов анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Рентгеновский спектр – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через образец по длинам волн. Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число «скачков» поглощения.

Одним из методов рентгеновского спектроскопического анализа является рентгеновская дифрактометрия.

Основными узлами любого рентгеновского спектрометра являются источник возбуждения спектра, входная щель (коллиматор), устройство ввода образца, выходная щель и обобщённая система анализа. Для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл – анализатор, в основе работы которого лежит явление дифракции рентгеновских лучей (рисунок 2.2) описываемое законом Вульфа – Брегга:

$$2d \sin\Theta = m \lambda, \quad (2.18)$$

где d – межплоскостное расстояние (постоянная решётки); Θ - угол между лучом и отражающей плоскостью; m – порядок отражения (целое положительное число); λ - длина волны излучения.

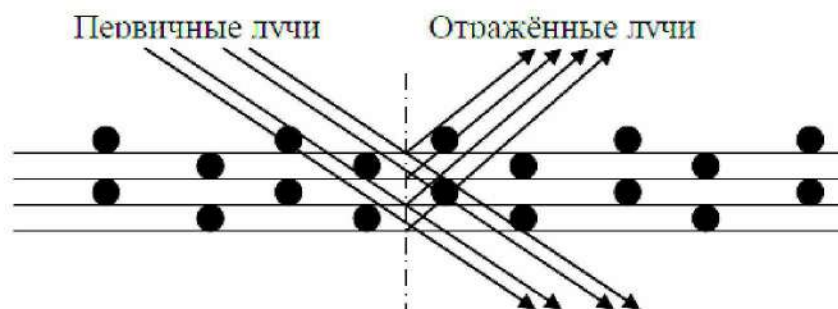


Рисунок 2.2 – Дифракция рентгеновских лучей

Для проведения измерений использовали рентгеновский аппарат ДРОН-3,0, имеющего медную трубку Cu (Alfa1). В процессе рентгеновской съемки изменялись углы в интервале от 5 до 70 °С с шагом 0,01.

Обработка дифрактограммы производится программой DIFWIN1, качественный анализ и работа с базой порошковых данных Search-Match. Для расшифровки рентгенограмм использовали картотеку ASTM.

3. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

3.1 Предварительный эксперимент

Предварительный эксперимент был спланирован и реализован с целью изучения влияния таких факторов как: концентрации кислоты, количество кислоты в системе, тонкости помола серпентина, времени и температуры при схватывании и твердении, на процессы, происходящие при твердении, а также на конечные свойства серпентин-фосфатного камня.

3.1.2 Процессы, происходящие при твердении серпентин-фосфатных композиций

Для исследований процессов твердения серпентин-фосфатных систем был спланирован и реализован следующий эксперимент: варьировали соотношение серпентин/вода/кислота и температуру тепловой обработки, 40 °С, 60 °С, 80 °С. Определяли время и интенсивность тепловыделения с помощью изотермической калориметрии. Результаты испытаний представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Концентрации образцов

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

На рисунке 3.1 представлен характерный график калориметрии при твердении серпентин-фосфатной композиции. Концентрация воды в смеси была равна нулю, содержание кислоты 50%

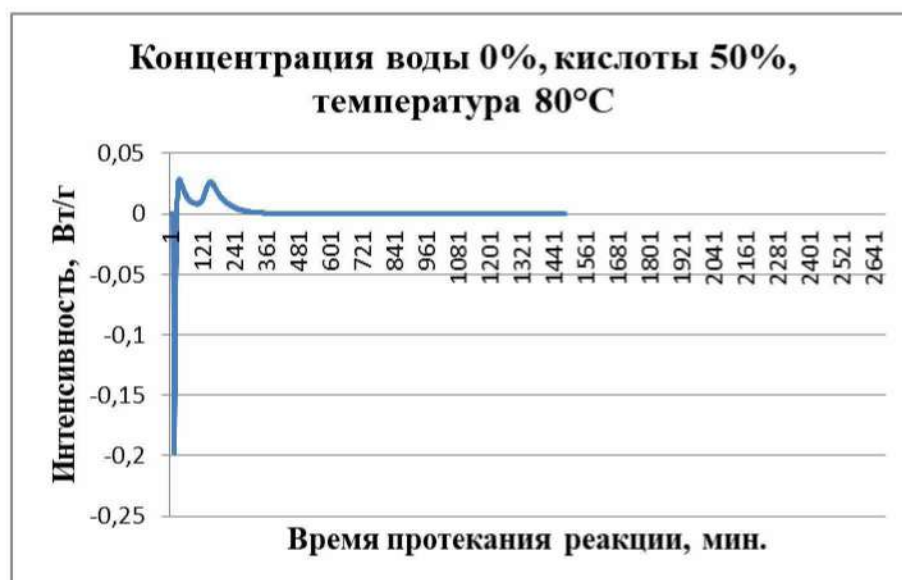


Рисунок 3.1 – График калориметрии

По графику можно найти количество теплоты выделившейся при взаимодействии активных компонентов и время протекания реакции. На графике видны 2 пика, которые соответствуют экзотермической реакции.

Изучив калориметрические графики образцов серпентин-фосфатных композиций, твердение которых происходило при разных температурах и соотношении состава (серпентин/вода/кислота), выявили зависимости влияния факторов условий, на скорость и интенсивность протекания реакции, Данные отображены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Сводный калориметрический анализ

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

На основании полученных данных построили графики (рисунки 3.2–3.4), зависимости скорости и интенсивности протекания реакций от трех факторов: концентрации воды, концентрации кислоты и поддерживаемой температуры, при которой происходило твердение.

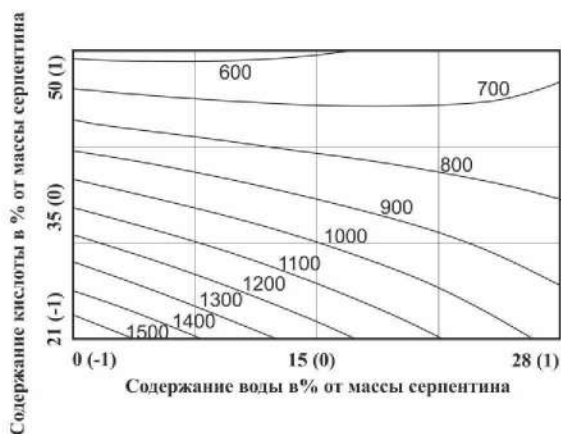


Рисунок 3.2 – Время протекания реакции при температуре твердения 40 °С, минут

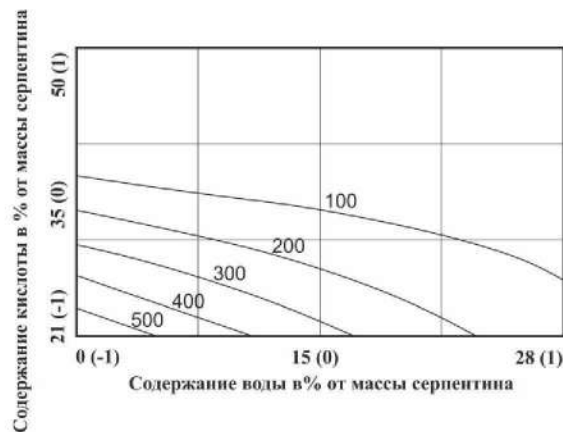


Рисунок 3.3 – Время протекания реакции при температуре твердения 60°С, минут

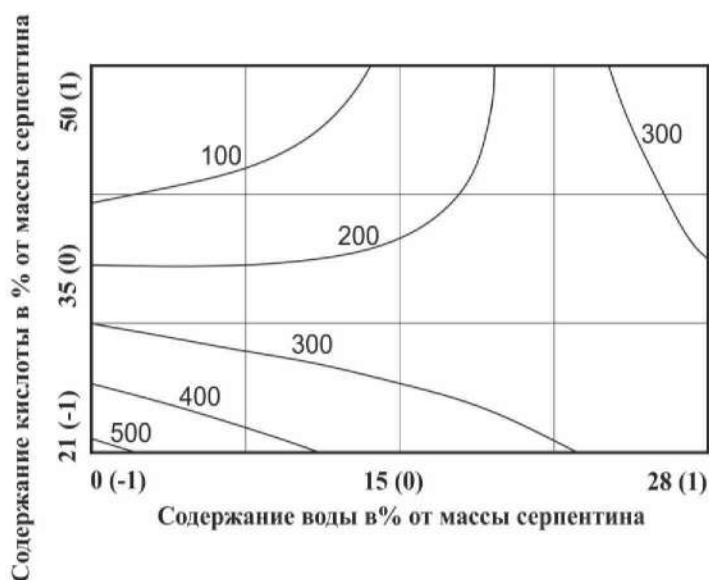


Рисунок 3.4 – Время протекания реакции при температуре твердения 80 °С, минут

Из рисунков 3.2–3.4 видно, что реакция формирования комплексов фосфатов магния протекает быстрее с увеличением температуры.

Так же из графиков можно заметить, что при уменьшении концентрации кислоты путем добавления в систему воды, уменьшается время протекания реакции, можно предположить, что снижение плотности кислоты ведет к снижению ее вязкости, поэтому затворитель быстрее проникает в глубь зерен серпентина. Так же следует заметить, что при увеличении содержания кислоты скорость реакции так же увеличивается.

Рассмотрим зависимость между температурой твердения и интенсивностью тепловыделения.

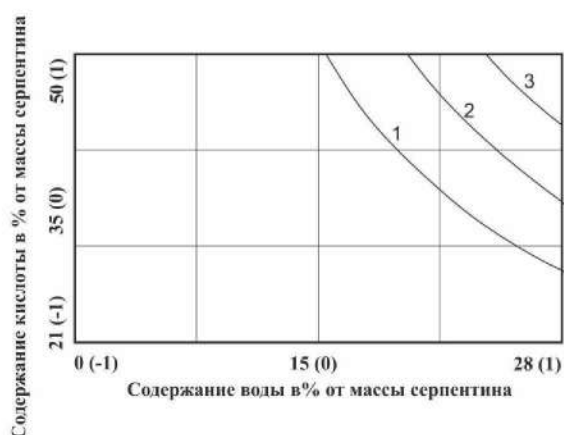


Рисунок 3.5 – Интенсивность тепловыделения при температуре твердения 40 °С, Вт/г

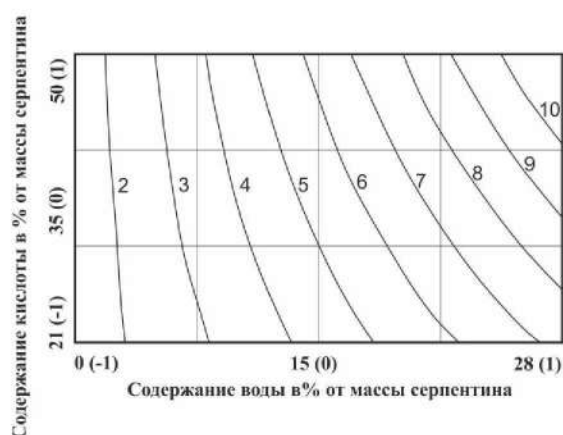


Рисунок 3.6 – Интенсивность тепловыделения при температуре твердения 60 °С, Вт/г



Рисунок 3.7 – Интенсивность тепловыделения при температуре твердения 80 °С, Вт/г

Рисунки 3.5–3.7 подтверждают теорию, что с увеличением температуры, интенсивность реакции между активными компонентами системы увеличивается, так как согласно графикам, увеличивается тепловыделение. Содержание затворителя также увеличивает интенсивность протекания реакции.

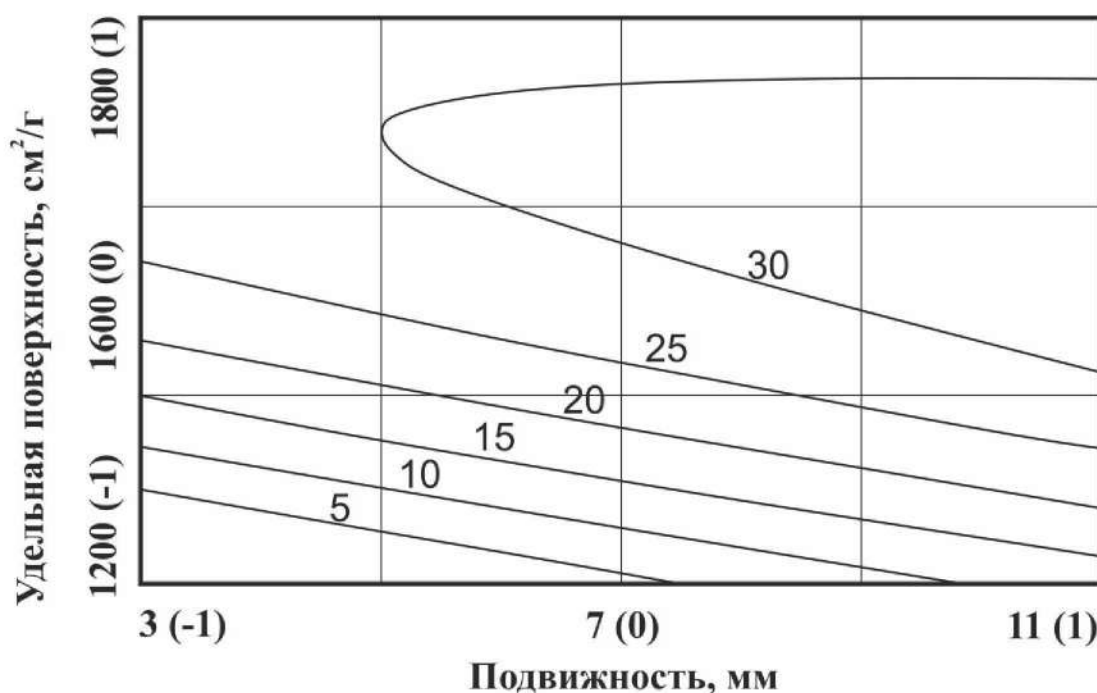
Таким образом для дальнейших исследований факторами эксперимента были выбраны: подвижность, удельная поверхность молотого серпентина и температура твердения.

3.1.3 Изучение влияния температуры твердения, количества кислоты и тонкости помола на физико-механические свойства искусственного камня.

Для изучения влияния температуры твердения, удельной поверхности молотого минерального порошка и соотношения кислоты к массе серпентина был спланирован и реализован трехфакторный эксперимент. В рамках эксперимента изготавливали образцы-кубики из серпентина, затворенного ОФК 70 % концентрации. Кубики изготавливали из теста заданных подвижностей. Варьируемыми факторами были выбраны: подвижность, удельная поверхность молотого серпентина и температура твердения, откликами являлась прочность образцов на 1, 3, 7 сутки твердения. Затворителем выбрана концентрированная кислота, вода не использовалась, так как она, хоть и повышает интенсивность реакции, но не участвует в ней. Испаряясь, вода повышает капиллярную пористость и снижает прочность, что выявлено в ходе установочного эксперимента.

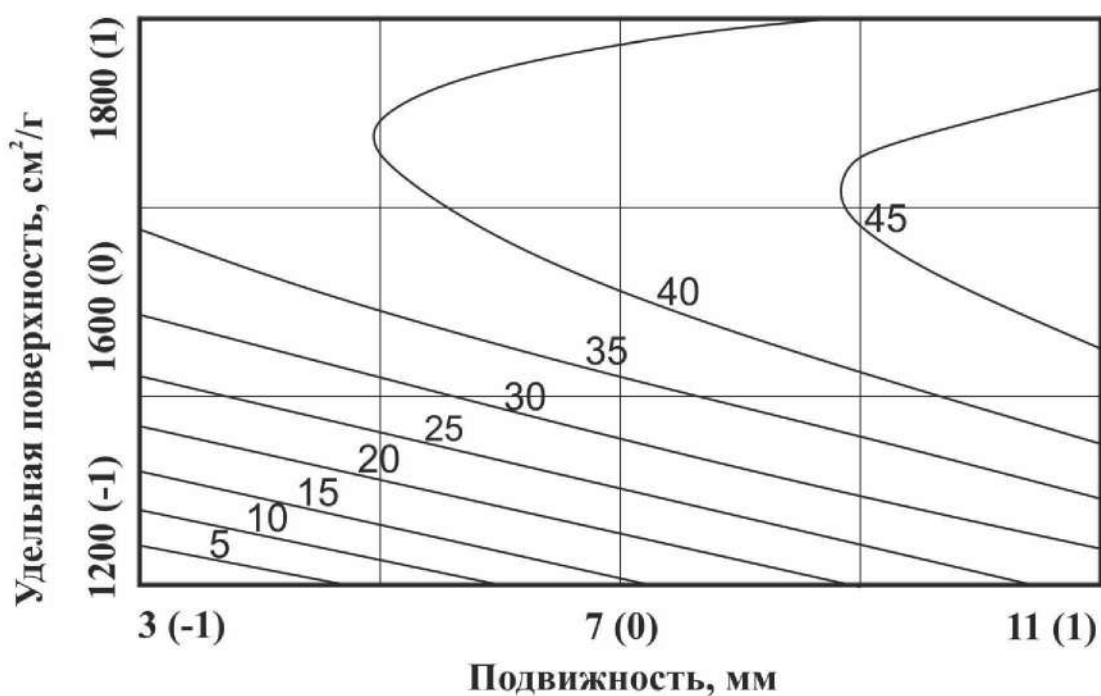
Подвижность увеличивалась путем введения большего количества кислоты и оценивалась прибором Вика.

Характер расположения изолиний на рисунке 3.7 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 понижению прочности на сжатие. Увеличение подвижности так же 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 3.9 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 3 сутки твердения при температуре твердения 60 °С (коэффициент Фишера 0,09) $0,09=F_{расч}<F=3,7$



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

Рисунок 3.10 – Зависимость прочности образцов от факторов удельной поверхности и подвижности в 3 сутки твердения при температуре твердения 80 °С (коэффициент Фишера 0,09) $0,09 = F_{расч} < F = 3,7$

Как видно из зависимостей, представленных на рисунках 3.7 – 3.9 характер изменения прочности в зависимости от варьируемых факторов не изменяется при всех температурах твердения. Такой же характер можно наблюдать во все сроки твердения. Таким образом, выявлено, что удельную поверхность нужно увеличивать.

3.2 Выбор способа уплотнения и режимов твердения серпентин-фосфатных бетонных смесей.

Для выбора оптимального способа уплотнения была проведена серия испытаний для сравнения плотности получаемого материала и его прочности.

Изготавливали смесь одного состава и уплотняли тремя способами:

1. Ударная вибрация – форма поднималась на высоту 10 сантиметров, затем форму отпускали, чтобы она падала с ускорением свободного падения. Процедура повторялась 15 раз;

2. Вибрация на вибростолике выполнялась 4 минуты 20 секунд;

3. Контрольный состав не уплотнялся штыкованием.

Были получены прочностные характеристики, плотность образцов и посчитан коэффициент конструктивного качества, полученные данные отображены в таблице 3.4

Таблица 3.4

Полученные данные

Начальная высота, см	Высота после воздействия, см	высота после ТО, см	изменение высоты, %	плотность, г/см ³	прочность МПа	ККК
Штыкование						
2,3	2,9	2,9	26,1	1,700	8,9	5,2
2,5	2,5	2,5	0,0	1,793	12,3	6,9
2,7	3,5	3,5	29,6	1,636	9,4	5,7
15 ударов формы с высоты 10 см						
2,2	3	3	36,4	1,429	9,8	6,8
2,5	3,5	3,5	40,0	1,506	8,2	5,4
2,3	3,3	3,3	43,5	1,435	9,3	6,5
вибрация 4 мин, 20 сек						
3	4,1	4,1	36,7	1,489	4,6	3,1
2,3	2,9	2,9	26,1	1,592	9,8	6,1
2,4	3,3	3,3	37,5	1,487	7,9	5,3

На рисунке 3.11 с целью сравнения изображены средние коэффициенты конструктивного качества для трех способов уплотнения

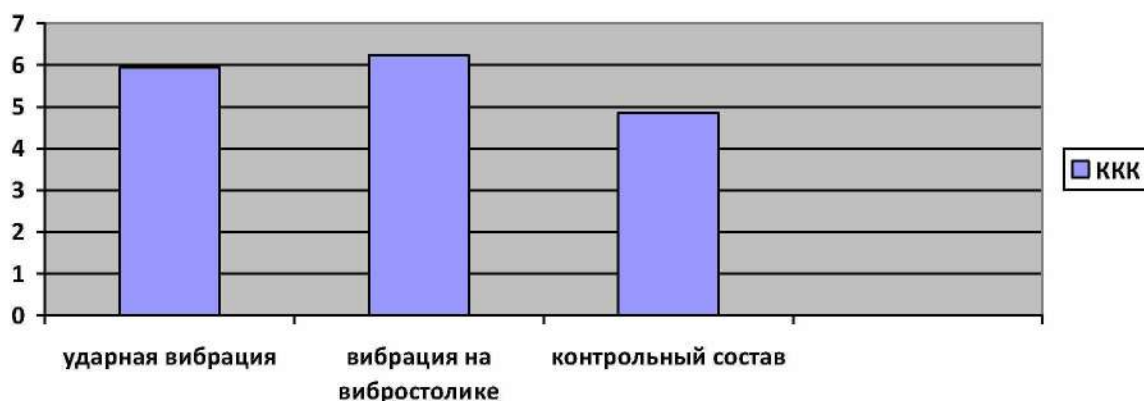


Рисунок 3.11 – График ККК

Для создания безобжигового ячеистого материала на основе техногенного магниального сырья был выбран режим твердения при температуре 80⁰С.

Для интенсификации процесса газовыделения, а также для сохранения объёма порового пространства было принято решение выдерживать затворенную смесь при температуре 20⁰С в течение двух часов, далее подъем температуры до 40⁰С с последующей выдержкой в течение одного часа, после этого температура твердения фосфатного камня была равна 60⁰С при изотермической выдержке в течение одного часа, за тем образцы выдерживались при температуре 80⁰С на протяжении 24 часов.

Спланированный режим тепловой обработки е обеспечивает формирование ячеистой структуры искусственного камня при температуре 20⁰С, пошаговый рост температуры способствует ускорение реакции без снижения структурной целостности, согласно предварительному эксперименту выдержка при максимальной температуре 80⁰С оказывает наибольшее влияние на скорость формирования фосфатов.

3.3 Исследование физико-механических свойств ячеистого материала на основе техногенного магниального сырья

С целью исследования физико-механических свойств был спланирован и реализован двухфакторный эксперимент, первым фактором являлось соотношение масс серпентина и золы к массе ортофосфорной кислоты 70-% концентрации, вторым фактором являлось соотношения массы золы к массе

серпентина откликами являлась прочность, плотность, коэффициент конструктивного качества, теплопроводность и степень полноты протекания реакции. Были изготовлены образцы–кубы размерами 7х7х7см, после формовки образцы проходили тепловую обработку согласно графику, ТО на рисунке. После отверждения магнийфосфатной композиции, масса, вышедшая за пределы формы, срезалась, с получившихся образцов были получены размеры и вес каждого кубика. В качестве заполнителя была выбрана кислая зола для увеличения соотношения кислота/серпентин, а также для пластификации смеси.

Серпентин измельчали на виброистиратиле до параметров порошка указанных в таблице 3.5

Таблица 3.5

Параметры молотого серпентина

Удельная поверхность	4000см ² /г
Остаток на сите 0.2	8,4
Остаток на сите 0.08	86
Остаток на сите 0	5,6

План матрица эксперимента отображена и результаты опыта отображены в таблице: 3.6

Таблица 3.6

План матрица эксперимента

Ф1	Ф2	m _{c+} /m _к	m _з /m _с , %	m _с , г	m _з , г	m _к , г	Отклики		
							p, г/см ³	R, МПа	ККК
-1	-1	1	-	1200	0	840	1,38	13,3	9,61
0	-1	1	-	1200	0	960	1,37	13,6	9,91
1	-1	1	-	1200	0	1080	1,33	8,46	6,35
-1	0	1	50	800	400	840	1,24	7,98	6,43
0	0	1	50	800	400	960	1,23	7,06	5,73
1	0	1	50	800	400	1080	1,06	3,54	3,33
-1	1	1	100	600	600	840	1,22	6,18	5,07
0	1	1	100	600	600	960	1,17	4,92	4,21
1	1	1	100	600	600	1080	1,19	3,53	2,97

На данном рисунке прослеживается сходство характера линий, отображающих зависимость прочности в зависимости от варьируемых факторов, с графиком по плотности. Аналогично можно заметить, что наибольшая прочность достигается при минимальном содержании зольного наполнителя и при наименьшем количестве кислоты в твердеющей композиции. Оба этих фактора влияют на соотношение серпентин/кислота, которое в значительной мере влияет на пористость отсюда следует, что тепловая обработка, прочность и пористость взаимосвязаны.

График зависимости коэффициента конструктивного качества так же имеет схожий характер расположения изолиний с ранее проанализированными графиками.



Рисунок 3.14 – Коэффициент конструктивного качества

$$ККК = 6,40 - 1,55x_1 - 2,49x_2 - 1,09x_1^2 + 0,31x_2^2 + 1,30x_1x_2$$

$$F_0 = 3,8 < F_{табл.} (4,3)$$

Наилучшим ККК характеризуется область с минимальным количеством кислоты и минимальным количеством зольного наполнителя, по-видимому это связано с характером пористости.

Сравним полученные зависимости с требованиями ГОСТ 25485–89 [23].

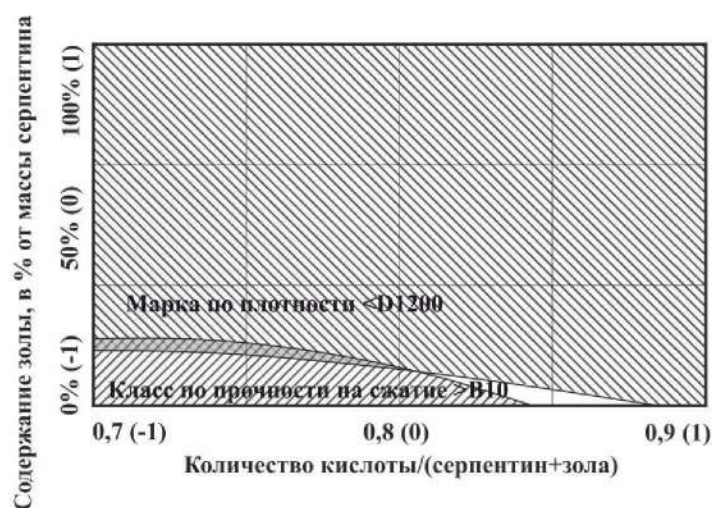


Рисунок 3.15 Выбор оптимального состава серпентин-фосфатной связки

Из рисунка 3.15 видно, что оптимальным количеством кислоты в серпентин-фосфатной композиции будет являться соотношение $m_{с+з}/m_{к}=0,7-0,8$. Соотношение массы золы к массе серпентина рекомендуется принимать в промежутке от 0,11 до 0,17.

Для того, чтобы оценить характеристики теплопроводности, были изготовлены образцы размером 15x15x2. Состав для образцов – плиток был выбран в соответствии с требуемыми характеристиками по ГОСТ 25485–89 [23]. Теплопроводность измерялась с помощью прибора ИТС-1, от производителя «Интерприбор». При испытании серии образцов было получено следующее значение теплопроводности материала:

$$\lambda=0,1647\text{Вт}/(\text{м}\cdot^{\circ}\text{С})$$

3.4. Исследование физико-химических процессов, происходящих при твердении серпентин-фосфатных композиций.

В данной работе для анализа зависимостей содержания продуктов, образовавшихся в ходе химической реакции между серпентином и ортофосфорной кислотой, были применены дериватографический и рентгенофазовый метод исследования.

Определение минералогического состава материала проводили с помощью термического анализа на дериватографе Neztsh STA409 Luxx. Для получения

дополнительной информации о материале в ходе эксперимента, было получено и обработано 9 дериватограмм на 9 составах математического эксперимента.

На рисунке 3.16 (а так же в приложении А) представлена дериватограмма, где наблюдаются эндотермические эффекты, которые соответствуют разложению составляющих серпентин-фосфатного камня, также экзотермические эффекты кристаллизации новых образований под действием высокой температуры.

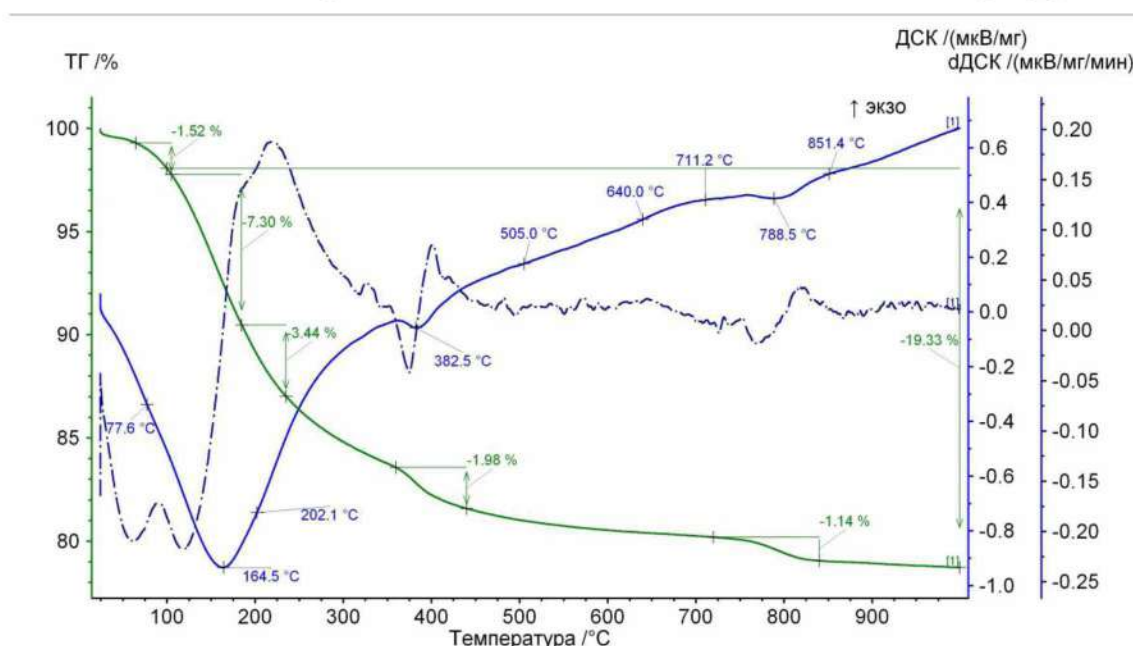
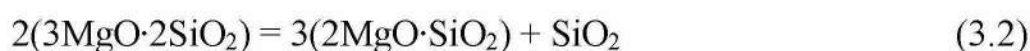
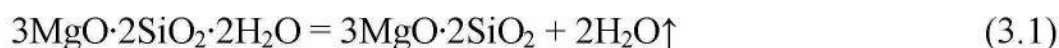


Рисунок 3.16 Дериватограмма камня на основе серпентин-фосфатного вяжущего
 $m_3/m_c=0,5$; $m_{c+3}/m_k=0,9$

По потерям массы, энергии кристаллизации форстерита и стехиометрическим уравнениям разложения составляющих при нагревании, был проведен приблизительный расчет содержания в пробах каждого минерала.

1) Серпентин $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

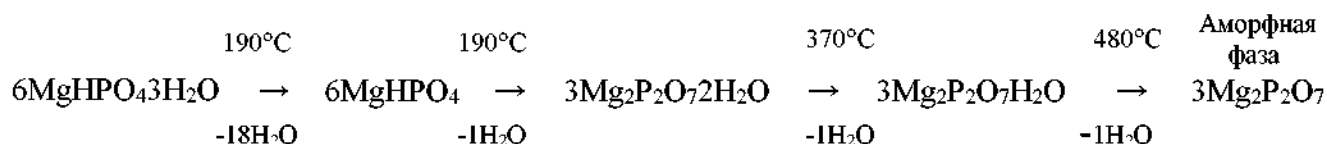
Дегидратация при температурах около $190^\circ C$ и $775^\circ C$ непрореагировавшего серпентина и дальнейшая кристаллизация полученного силиката магния (форстерита) проходят по уравнениям:



О количестве непрореагировавшего серпентина, узнаем из потерь по массе при температуре приблизительно $775^\circ C$

2) Двухзамещенный фосфат магния 6MgHPO_4

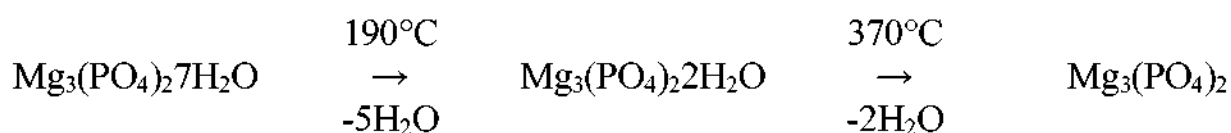
Двухзамещенные кристаллогидраты $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ полностью дегидратируются около 190°C с образованием пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [43]. Дегидратация двухзамещенного фосфата магния [50] происходит по следующей схеме:



На первом участке потери воды двухзамещенным фосфатом магния и непрореагировавшим серпентином накладываются, поэтому потери однозамещенного фосфата магния определялись за вычетом расчетных потерь серпентина.

3) Трехзамещенный фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Трехзамещенные кристаллогидраты $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дегидратируются по схеме, приведенной в [24]:



Дегидратация $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ проходит ступенчато в интервале температур. Содержание высчитывалось на основании потерь при 370°C за вычетом расчетных потерь двухзамещенного фосфата магния [45].

Данные полученные из дериватограмм сведены в таблице 3.7.

Данные дериватограмм

Ф1	Ф2	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·7H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	Сумма
-1	-1	2,2	39,70	41,38	83,28
0	-1	3,3	39,45	35,53	78,28
1	-1	1,9	43,27	31,69	76,86
-1	0	4,2	32,51	34,84	71,55
0	0	12	31,81	33,00	76,81
1	0	23	26,01	26,30	75,31
-1	1	13	26,04	31,08	70,12
0	1	21	15,40	31,39	67,79
1	1	24	17,17	26,15	67,32

Из полученных данных видна зависимость содержания в искусственном камне прореагировавших фосфатов магния и серпентина от соотношения кислота/серпентин. С увеличением соотношения зола/серпентин доля серпентина в фосфатном камне снижается, это связано с тем, что кислота стремится полностью прореагировать с серпентином.

Для подтверждения данных о фазовом составе фосфатного камня был проведен рентгенофазовый анализ трех образцов с различным содержанием кислоты в системе при твердении. Были выбраны 3 состава с максимальным содержанием золы и соотношением кислота/(серпентин+зола) = 0,7, 0,8, 0,9. На рисунке 3.17 и в приложении Б изображены рентгенограммы указанных составов.

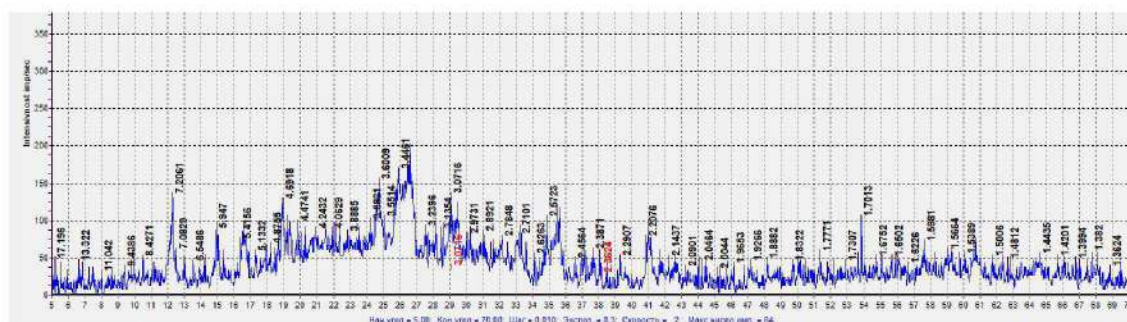


Рисунок 3.17 – Рентгенограмма состава $m_3/m_c=1$, $m_{c+3}/m_k=0,7$

В таблице 3.8 представлены результаты рентгенофазового исследования, результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

РФА с содержанием золы 100% от массы серпентина

№	Вещество	Оптическое расстояние	I, имп/сек ксилоты 0,7	I, имп/сек ксилоты 0,8	I, имп/сек ксилоты 0,9	Примечание (интенсивность эталона)
1	3MgO*2SiO ₂ *2H ₂ O	7,380	40	23	63	10
		3,661	22	86	110	10
		2,487	40	43	43	10
		1,530	50	30	50	10
2	Mg ₃ (PO ₄)*8H ₂ O	7,841	30	10	30	5
		6,810	22	13	46	9
		3,071	60	72	78	6
		2,682	87	44	70	5
3	MgHPO ₄ *3H ₂ O	6,147	90	30	40	5
		3,033	123	68	66	5
		3,424	140	80	128	10
		2,973	80	85	83	8
4	Al ₄ SiO ₈	5,392	90	58	50	10
		3,424	145	120	158	10
		2,202	93	80	90	5
5	SiO ₂	4,240	80	100	96	8
		3,340	199	190	220	10
		1,813	47	38	27	3
		1,539	33	32	58	2
6	MgSiO ₃	2,862	50	78	105	10
		2,568	80	60	30	10
		1,510	48	53	63	10

Оценим параметр полноты протекания реакции на основании данных таблицы 3.8. На рисунке 3.18 показана зависимость количества прореагировавшего серпентина от варьируемых факторов.

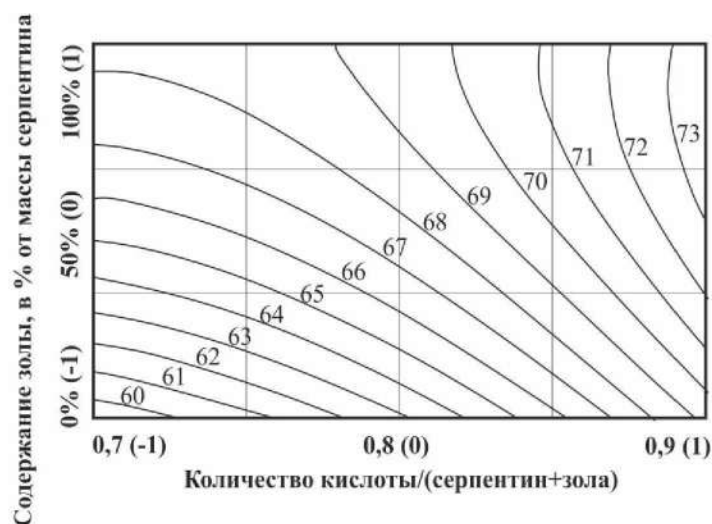


Рисунок 3.18 – Количество прореагировавшего серпентина, % от
изначального количества

$$A=67,69+3,86x_1+3,33x_2+1,39x_1^2-1,19x_2^2-1,49x_1x_2$$

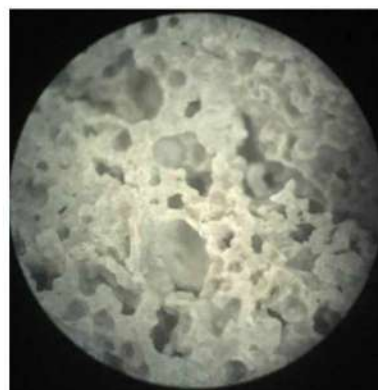
$$F_0=1,80 < F_{\text{табл.}} (4,3)$$

Как и ожидалось, при увеличении содержания золы и кислоты в системе увеличивается доля прореагировавшего серпентина. При увеличении доли кислоты в системе интенсифицируется газовыделение, это ведет к увеличению пористости, что в свою очередь влечет за собой снижение прочности. Улучшение характера пористости может привести к увеличению прочности при тех же значениях плотности.

3.5 Характер пористости полученного материала



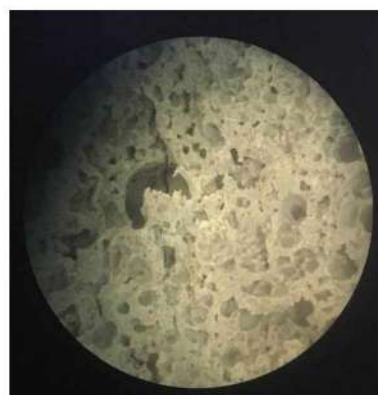
а



б



в



г

Рисунок 3.19 – Характер пористости полученного изодражения

На рисунке 3.19 показан характер пор. Можно наблюдать поры разного размера, форма не идеальна, управление этим процессом может осуществляться с помощью варьирования подвижности смеси на разных этапах тепловой обработки, способы управления этим требуют дополнительных исследований.

3.6 Выводы по исследовательской части:

1. Выявлено, что скорость реакции ортофосфорной кислоты и серпентина в значительной мере зависит от температуры тепловой обработки, количества кислоты и от тонкости помола материала.

2. Установлено, что интенсивность газообразования зависит от температуры тепловой обработки, количества кислоты и от тонкости помола материала.

3. Выбрана оптимальная температура твердения серпентин-фосфатных композиций выбрана температура 80 °С, для ячеистых блоков необходим ступенчатый подъем температуры с предварительной выдержкой при 20 °С.

4. Исследование, с применением математического метода планирования эксперимента позволило выявить области оптимальных дозировок зольного наполнителя и содержания ортофосфорной кислоты в серпентин-фосфатной композиции, для производства ячеистых бетонов по прочности и плотности соответствующе ГОСТ 25485–1989.

5. При твердении серпентин-фосфатных систем формируются соединения фосфатов магния разной степени замещения.

6. Выявлено что при увеличении соотношения кислота/серпентин интенсифицируется процесс газообразования из карбонатов, являющихся примесными минералами. Интенсификация газообразования ведет к снижению средней плотности материала и вследствие этого снижению прочности.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Производство ячеистого бетона на основе серпентина может происходить по схеме, показанной на рисунке 4.1.

- 1, 25 - автосамосвал;
- 2, 6, 11, 26 - бункеры;
- 3, 7, 12, 18, 27, 32 - питатели;
- 13, 20 - промежуточный бункер с дозатором для молотого серпентина;
- 5, 9, 30, 35 - транспортирующее оборудование (конвейер, элеватор, кубель, кран);
- 4, 8 - дробилки;
- 10 - грохот;
- 14 - трубная мельница;
- 15, 16, 17 - пылеосадительное оборудование;
- 19 - силосы молотого серпентина;
- 21 - автцистерна с ортофосфорной кислотой;
- 22 - емкость для хранения кислоты;
- 23 - насос для перекачки ортофосфорной кислоты;
- 24 - промежуточный бак с дозатором для ортофосфорной кислоты;
- 28 - промежуточный бункер с дозатором для золы;
- 29 - лопастной смеситель закрытого типа;
- 31 - форма и вибростолом;
- 33 - камера тепловой обработки;
- 34 - отрезное оборудование;
- 36 - склад готовой продукции.

Производственная схема

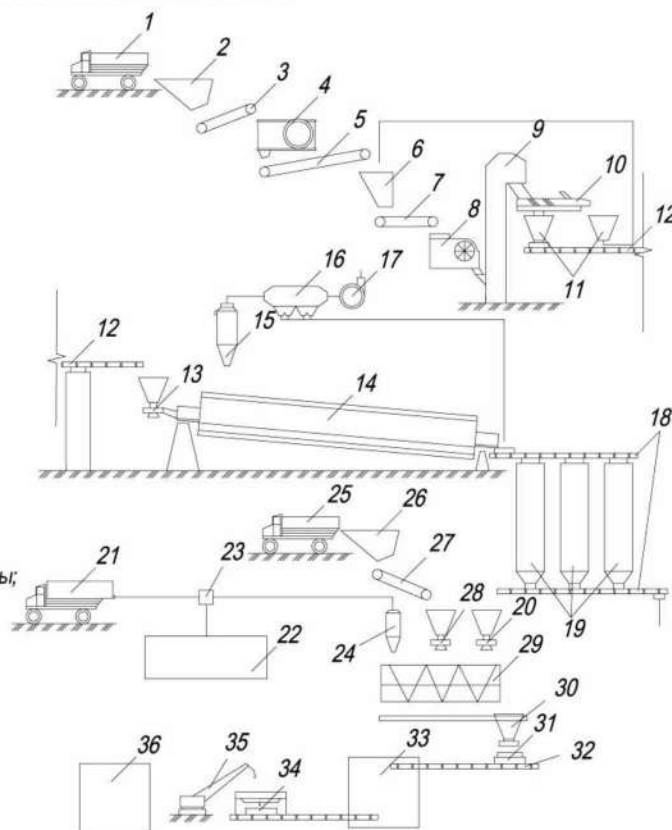


Рисунок 4.1 – Предлагаемая технологическая схема

Серпентиновая горная порода доставляется на производство автосамосвалом (1) в бункер предварительного хранения (2). Далее по ленточному питателю (3) направляется в щековую дробилку (4) с целью первичного измельчения. По ленточному конвейеру (5) сырье попадает в бункер промежуточного хранения (6). Перемещение в мельничную дробилку (8) происходит посредством ленточного питателя (7). Дробленое сырье по элеватору (9) попадает в грохот (10), где просеивается. Недоизмельченная порода отправляется на повторное измельчение через бункер промежуточного хранения (6). Далее порода попадает в бункер промежуточного хранения (11), откуда по ленточному питателю (12) попадает в промежуточный бункер с дозатором (13), откуда в трубную мельницу (14), в которой происходит помол породы.

Одновременно с этим, при помощи пылеосадительного оборудования (15, 16, 17) из удаляется взвешенная в воздухе пылевидная фракция сырья. Из мельницы (14) и пылеосадительного оборудования (16) по ленточному питателю (18) измельченный серпентинит попадает в силосы. (19). Затем с помощью ленточного питателя (18) серпентин подается в промежуточный бункер с дозатором (20). Ортофосфорная кислота доставляется на производство в автоцистерне (21) перекачивается в емкость для хранения (22) при помощи насоса (23). Далее кислота перекачивается насосом (23) в промежуточный бункер хранения кислоты с дозатором (24). Зола на производство доставляется автосамосвалом (25) и разгружается в бункер предварительного хранения (26). После чего, подается по ленточному питателю (27) в бункер с промежуточного хранения с дозатором (28). Из бункеров (20, 24, 28) сырье попадает в шнековый смеситель закрытого типа (29), где происходит смешение молотого серпентинита и золы с ортофосфорной кислотой. После этого готовая вяжущая система подается в кубель (30), доставляется и выгружается в форму с вибростолом (31), где смесь уплотняется и ленточным питателем (32) перемещается в камеру тепловой обработки (33). После тепловой обработки готовые изделия распалубливаются и выравниваются отрезным оборудованием (34), затем отправляются краном (35) на склад готовой продукции (36).

5 ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

На территории Уральского Федерального округа существует большое количество отвалов, в которых накоплены отходы асбеста в результате промышленной переработки серпентиновых и асбестовых руд. Они могут оказывать вредное воздействие на окружающую среду и на здоровье человека. Часть этих отходов имеет вторичное применение, но большинство остается в отвалах. И в настоящее время эти отходы насчитывают сотни миллионов тонн, с каждым годом только увеличиваясь.

Одним из путей решения этих вопросов является применение вяжущего на основе серпентина для производства ячеистых бетонов.

Серпентин, в качестве вяжущего, является полезным сырьем с экологической точки зрения. Так как на сегодняшний день стоит острая проблема утилизации всех накопившихся многотонных отходов добычи полезных ископаемых.

Использование вяжущего на основе этих материалов позволяет утилизировать накопившиеся в отвалах серпентины, а также существенно снизить нагрузку на окружающую среду в районах размещения этих отходов и изготовить водостойкие листы, обеспечивая современные требования по высокой энергоэффективности.

6 ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

В таблице 6.1 приведены цены на использованные в данной работе материалы и приведен расчет себестоимости производства на одно типовое изделие.

Таблица 6.1 – Расчет затрат на сырьевые материалы для производства строительных блоков из ячеистого бетона.

Наименование материала	Количество, кг/м ³ готовой продукции	Цена, руб/кг	Стоимость, руб
Серпентин	565	0,4	226
ОФК 70 %(Н ₃ РO ₄)	141	24	42
Зола	494	0,3	11859
ИТОГО	1200	24,7	12127

7 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В «Законодательстве Российской Федерации по охране труда» говорится, что государственная политика в области охраны труда предусматривает совместные действия органов законодательной и исполнительной власти РФ и республик, входящих в федерацию, объединений работодателей, профессиональных союзов в лице их соответствующих органов и иных уполномоченных работниками представительных органов по улучшению условий и охраны труда, предупреждению производственного травматизма и профессиональных заболеваний и основывается на таких принципах, как:

- приоритет жизни и здоровья работника по отношению к результатам производственной деятельности предприятия;
- координация деятельности в области охраны труда с другим направлениями экономической и социальной политики, с деятельностью в области охраны труда и окружающей среды;
- установление единых требований в области охраны труда всех предприятий, независимо от форм собственности и хозяйствования;
- стимулирование разработки и внедрения безопасной техники, технологии и средств защиты работающих;
- участие государства в финансировании охраны труда;
- проведение налоговой политики, способствующей созданию и здоровых, и безопасных условий труда на предприятии и др.

Вопросами безопасности и безвредности труда занимаются различные научно-исследовательских институтов охраны труда, институт гигиены труда и профзаболеваний Министерства здравоохранения РФ, отраслевые институты и лаборатории по охране труда, центральные и местные органы научной организации труда.

7.1 Краткое описание рассматриваемой работы

Дипломная работа заключается в создании ячеистого материала на основе серпентин-фосфатного вяжущего на базе кафедры «Строительные материалы и изделия» архитектурно-строительного института ЮУрГУ.

Производственными помещениями для разработки ячеистых бетонов являются лаборатории кафедры «Строительные материалы и изделия». В ходе разработки бетонов использовалось следующее оборудование: виброистиратель, шаровая мельница и гидравлические пресса.

7.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Согласно ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация (с Изменением №1).» [4] при изготовлении ячеистых бетонов в лабораторных условиях опасными и вредными факторами являются:

- движущиеся машины и механизмы, подвижные части производственного оборудования; разрушающиеся конструкции; обрушивающиеся горные породы;
- повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны;
- повышенная или пониженная температура поверхностей оборудования, материалов;
- повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны;
- повышенный уровень шума на рабочем месте;
- повышенный уровень вибрации;
- повышенное или пониженное барометрическое давление в рабочей зоне и его резкое изменение;
- повышенная или пониженная влажность воздуха;
- повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека;
- отсутствие или недостаток естественного света;
- недостаточная освещенность рабочей зоны;
- острые кромки, заусенцы и шероховатость на поверхностях заготовок, инструментов и оборудования;

– расположение рабочего места на значительной высоте относительно поверхности земли (пола).

Необходимо оценить вредность и опасность действия этих факторов на здоровье работников. Далее выбраны нормативные значения каждого фактора рабочей среды и трудового процесса, выявлены несоответствия и предложены необходимые мероприятия устранения опасных и вредных воздействий, а также личной защиты работника.

7.3 Выбор нормативных значений факторов рабочей среды

7.3.1 Микроклимат рабочей зоны

В рабочей зоне производственного помещения микроклимат оказывает большое влияние на здоровье человека, его работоспособность. Показатели микроклимата должны обеспечивать сохранение теплового баланса человека с окружающей средой и поддержание оптимального или допустимого теплового состояния организма. Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются: температура воздуха и поверхностей; относительная влажность и скорость движения воздуха; интенсивность теплового облучения.

Действующим нормативным документом, регламентирующим микроклимат производственной среды, является ГОСТ 12.1.005-88 (1999, с изм. №1 2000) «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» [8]. В соответствии с этим документом работа, производимая в лаборатории, а именно разработка ячеистого бетона, относится к категории легких работ класса 1б. Интенсивность энергозатрат от 121 до 150 ккал/ч. Работы производятся стоя и сопровождаются незначительными физическими нагрузками.

Санитарными нормами проектирования предприятий для рабочей зоны производственных помещений СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» [27] установлены допустимые параметры: температуры, относительной влажности, скорости движения воздуха.

Оптимальные и допустимые нормы микроклимата в производственном помещении указаны в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Оптимальные и допустимые нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в производственных помещениях [2]

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

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 °С относительной влажности воздуха от 40 до 60 % и скорости его движения от 0,1 до 0,2 м/с.

Располагающиеся вблизи рабочего места отопление и приточно-вытяжная вентиляция – служат для создания необходимого микроклимата и контролируются нормативным документом СНиП 2.04.05-91* «Отопление, вентиляция и кондиционирование» [30].

7.3.2 Запыленность и загазованность рабочей зоны

При производстве вяжущего, а также при измельчении образуется минеральная пыль.

Для предотвращения запыленности воздуха в цехе предусмотрена система естественной вентиляции, которая должна соответствовать требованиям СНиП 2.04.05-91* «Отопление, вентиляция и кондиционирование» [30], а также регулярная уборка пыли с использованием средств механизации и мокрого способа (смыв пыли водой, поддержание полов во влажном состоянии). Оборудование должно быть герметизировано.

В работе используется серпентин-фосфатное вяжущее, заполнители. Производственная пыль, выделяемая в помещения цеха, имеет высокую удельную поверхность, особенно молотый серпентин. Пыль способна оседать в легких человека. Она нерастворима, поэтому её удаление организмом затруднено. Воздействие больших количеств минеральной пыли может привести к профессиональным заболеваниям с поражением лёгких. Поэтому все рабочие должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты органов дыхания, а также очками.

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

Также в работе используется ортофосфорная кислота. Она не токсична, пожаро- и взрывобезопасна по ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)» [25].

Согласно ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [2] ПДК составляют:

- для серпентинового вяжущего ПДК = 0,15 мг/м³;
- для перлитового заполнителя ПДК = 4 мг/м³;
- для ортофосфорной кислоты ПДК = 1 мг/м³.

7.3.3 Освещение рабочей зоны

Уровень освещенности на рабочем месте должен соответствовать характеру выполнения зрительной работы. Грамотно устроенное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда.

Нормирование производственного освещения ведется по СНиП 23–05–95* (СП52.13330.20011) «Естественное и искусственное освещение» [33]. С целью обеспечения равномерности распределения яркости в производственном помещении при естественном освещении используют комбинированное освещение (верхнее и боковое), при искусственном – общее и местное освещение. Величина освещенности должна быть постоянной во времени. Осветительные приборы должны быть безопасными при эксплуатации и безвредными.

Помещения с постоянным пребыванием людей должны иметь, как правило, естественное освещение.

В лаборатории предусмотрено естественное и искусственное освещение. Естественное (боковое) освещение помещений осуществляется через световые проемы в наружных стенах лабораторного корпуса, естественное (верхнее) освещение производится через световые проемы в местах перепада высот здания. Искусственное освещение обеспечивается шестнадцатью блоками люминесцентных ламп.

Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 «Гигиенические требования к естественному и искусственному освещению жилых и общественных зданий» [31] работа в лабораториях высших учебных заведений подчиняется нормируемым показателям естественного и искусственного освещения, которые указаны в таблице 7.2.

Таблица 7.2

Нормируемые показатели естественного и искусственного освещения в лабораториях высших учебных заведений [9]

Рабочая поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности (Г-горизонтальная) и высота плоскости над полом, м	Естественное освещение		Искусственное освещение		
	КЕО е, % н		освещенность, лк	показатель дискомфорта, М, не более	коэффициент пульсации освещенности, Кп, %, не более
	при верхнем или комбинированном освещении	при боковом освещении	при системе комбинированного освещения		
Г-0,8	3,0	1,0	400	40	10

II разряд зрительной работы очень высокой точности, подразряд зрительной работы «в».

Согласно Р 2.2.2006-05 «Руководство, по гигиенической оценке, факторов рабочее среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда» [32] нормированное значение коэффициента естественной освещенности $\geq 0,5 \%$ [28].

7.3.4 Шум на рабочем месте

В лаборатории источниками шума являются виброистиратель и шаровая мельница. При работе машин и механизмов шумы вызываются соударением деталей. Шум от этого оборудования передается на рабочие места и может оказать вредное воздействие на рабочего.

При длительном действии сильного шума на организм человека у него появляется общее утомление, головная боль, ослабление внимания, некоторого нарушения координации движения, снижения слуха и работоспособности. Постоянное воздействие шума приводит к бессоннице и раздражительности. При повышенной интенсивности и длительном воздействии могут развиваться профессиональные заболевания.

Гигиеническое нормирование шумов регламентируют ГОСТ 12.1.003-83 «ССБТ. Шум. Общие требования безопасности» [6], СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки» [28].

Так как в лаборатории виброистиратель и шаровая мельница малогабаритные и длительно не используются, поэтому вредное воздействие на лаборанта отсутствует.

Основой нормирования шума является учет различия биологической опасности шума в зависимости от спектрального состава и временных характеристик. Допустимые уровни звукового давления в октавных полосах указаны в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Допустимые уровни звукового давления в октавных полосах [6]

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	
Рабочие зоны 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. Индивидуальные меры защиты включают использование вкладышей, наушников.

7.3.5 Вибрация на рабочем месте

В лаборатории источниками вибрации является виброистиратель. При работе машин и механизмов вибрации вызываются инерционными силами, силами трения, движением элементов с переменным ускорением, соударением деталей. Вибрация от этого оборудования передается на рабочие места и может оказать вредное воздействие на рабочего.

При длительном действии сильной вибрации на организм человека у него изменяется чувствительность кожи рук, появляется общее утомление, головная боль, ослабление внимания, некоторого нарушения координации движения, снижение работоспособности. При повышенной интенсивности и длительном воздействии вибрации могут развиваться профессиональные заболевания.

Гигиеническое нормирование вибраций регламентируют документы ГОСТ 12.1.012 – 2004 «ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования» [26], СН – 2.2. 4/2.1.8. 556 - 96 «Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий» [28].

Так как в лаборатории виброистиратель малогабаритный и длительно не используются, поэтому вредное воздействие на лаборанта отсутствует.

К нормируемым параметрам вибрации относятся скорость и ускорение колебаний, возникающих при работе оборудования и передаваемых на сиденье, 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-е 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» [28] приведены в таблице 7.4.

Предельно допустимые значения вибрации рабочих мест категории III –
технологического типа «в» [18]

Среднегеометрические частоты полос	Нормативные значения в направлениях							
	виброускорения				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	
25,0	0,0250		88		0,016		70	
31,5	0,0320	0,056	90	95	0,016	0,028	70	75
40,0	0,0400		92		0,016		70	
50,0	0,0500		94		0,016		70	
63,0	0,0630	0,110	96	101	0,016	0,028	70	75
80,0	0,0790		98		0,016		70	
Корректированные и эквивалентные корректированные		0,014		83		0,028		75

Наиболее действенным средством защиты человека от вибрации является устранение непосредственного его контакта с вибрирующим оборудованием. Замена и усовершенствование технологических операций, конструктивные усовершенствования, применение средств внешней виброзащиты, которые размещаются между источником вибрации и руками человека, а также постоянный контроль за исправностью оборудования и своевременным планово-предупредительным его ремонтом, так как, в процессе его эксплуатации и износа, особенно для ручного механизированного оборудования, происходит выраженное усиление вибрации. В целях профилактики работающие должны использовать средства индивидуальной защиты: рукавицы или перчатки, спецобувь.

В общем, для предотвращения вредного воздействия шума и вибрации в лаборатории необходимо:

- эксплуатировать только исправные машины, а также проводить периодический осмотр и необходимый ремонт техники;
- работать лицам не моложе 18 лет, прошедшим медицинский осмотр, имеющим соответствующую квалификацию и сдавшим технический минимум по правилам безопасного выполнения работ;
- выполнение работ при наличии средств индивидуальной защиты от шума (наушники);
- снижать уровень звукового давления архитектурно-акустическими мероприятиями;
- снижение шума за счет конструктивных решений;
- выбирать рациональный режим труда и отдыха рабочих.

7.4 Безопасность производственных процессов и оборудования

При работе использовалось оборудование: виброистиратель, шаровая мельница, гидравлические пресса.

Все работники должны быть ознакомлены с правилами безопасного поведения в лаборатории. Также, должна быть проведена проверка рабочего на знание этих правил.

Основные мероприятия, обеспечивающие безопасность производственных процессов:

1. Допуск к работе лиц, прошедших инструктаж по охране труда на рабочем месте, обучение безопасным приемам и методам работы и проверка знаний.
2. Конструкция производственного оборудования должна исключать опасность для работающих. Студент или преподаватель, приступая к работе, обязан проверить состояние и исправность оборудования.
3. Размеры рабочего места и размещение его элементов должны обеспечивать выполнение рабочих операций в удобных рабочих позах и не затруднять движений работающего [15].
4. Работать разрешается только в установленных нормативными документами средствах индивидуальной защиты.

5. На территории лаборатории запрещается находиться посторонним людям без соответствующего разрешения, а также не прошедших инструктаж по технике безопасности [13].

Правила безопасной эксплуатации вибростирателя и шаровой мельницы должны соответствовать требованиям СНиП 12-03-2001 «Безопасность труда в строительстве» [29] пункт 7.3 Требования безопасности при эксплуатации стационарных машин [15]. А их технические требования должны соответствовать ГОСТ 10141-91 «Мельницы стержневые и шаровые. Общие технические требования» [3].

Правила безопасной эксплуатации вибростирателя и шаровой мельницы [17]:

- при проведении осмотра и проверки исправности машин перед работой электропусковое устройство должно быть выключено.

- при обнаружении неисправностей не начинать, либо прекратить работу с машиной.

- при проведении профилактических осмотров и ремонтов электропусковое устройство оборудования должно быть выключено и необходима табличка с предупреждающей надписью.

- все части данных машин должны быть заземлены согласно существующим правилам ГОСТ 12.1.030-81 (2001) «ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление» [13].

- запрещается производить ремонт, регулировку или разборку машин без отключения от электросети и необходимой квалификации.

- запрещается оставлять машины без присмотра во время их работы.

- запрещается использовать машины без защитных кожухов.

- конструкция гидравлических прессов должна соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.017-93 «Оборудование кузнечнопрессовое» [11].

Правила безопасной эксплуатации гидравлических прессов даны в ГОСТ 12.2.117-88 «Система стандартов безопасности труда. Прессы гидравлические» [16]:

– все детали прессов, находящихся под давлением, необходимо подвергать постоянному осмотру, периодическим освидетельствованиям и испытаниям.

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

– подвижная траверса должна двигаться по направляющим с минимальным зазором, не допуская перекосов.

– прессы должны быть снабжены устройствами для удержания подвижной траверсы в верхнем положении для ремонтных работ и оборудованы специальными ограничителями хода вниз.

– запрещается поправлять образец без выключения пускового механизма и полной остановки траверс.

– запрещается оставлять пресс без присмотра во время испытания.

– запрещается производить ремонт, регулировку или разборку машин без отключения от электросети и необходимой квалификации рабочего [14].

7.5 Электробезопасность

Все помещения в цехе – без повышенной опасности (сухое, хорошо отапливаемое, помещение с токонепроводящими полами, с температурой 18 – 20 °С, с влажностью 40–50 %). Электробезопасность в цехе обеспечивается конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты, организационными и техническими мероприятиями.

Для безопасной эксплуатации электрических установок, работающих в цехе, согласно ГОСТ 12.1.019-79 – 79 «ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура защиты (с Изменениями №1)» [12], используют конструктивные меры защиты – зануление, заземление, системы защитного отключения и другие. Зануление устраивают на случай повреждения изоляции и возможности замыкания тока на металлических частях электроустановок с изолированным нулём. По ГОСТ 12.1.030 – 81 «ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление (с Изменениями №1)» [13] заземление можно производить к естественным и искусственным заземлителям. Естественные – металлические

трубопроводы и конструкции зданий, соединённые с землёй. Искусственные – забитые в землю стальные трубы диаметром 50 мм или металлические уголки размером 50×50 мм.

Использование напряжения в 12 или 36 В исключает поражение электрическим током. При использовании напряжения свыше 36 В должно обеспечиваться ограждение проводов и токоведущих частей. Значения 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 напряжений прикосновения и токов (с Изменениями №1)» [14] ПДУ напряжений прикосновения и токов указаны в таблице 7.5.

Все внутри лабораторные провода выполнены изолированными. Пусковые устройства защищены кожухами, помещенные в запирающиеся ящики и заземленные.

Защитное отключение осуществляется автоматически при возникновении опасного напряжения на металлических частях оборудования в связи с порчей изоляции.

Таблица 7.5

Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и 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 нюхать нашатырный спирт, 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.

7.6 Пожаробезопасность

Противопожарная защита достигается применением средств пожаротушения и соответствующих видов пожарной техники: огнетушителей, пожарного инвентаря. Все средства пожаротушения должны находиться в доступном месте и в исправном состоянии. В лаборатории источниками пожара могут быть электрическое оборудование и легковоспламеняющиеся материалы.

Общие требования к пожарной безопасности должны соответствовать ГОСТ 12.1.004–91 (1999). «Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменениями №1)» [7]. Согласно этому документу опасными факторами, воздействующими на людей и материальные блага, являются: электрический ток, искры, повышенная температура окружающей среды, токсичные продукты горения и дым.

Кафедра ЮУрГУ «Строительные материалы» относится к категории Д по пожароопасности и оснащена системой пожарной сигнализации, пожарными гидрантами, первичными средствами защиты от пожара: ОП – 4(твердые вещества, жидкие вещества, газообразные вещества), ОУ – 4 (для тушения пожаров горючих жидкостей, пожаров газообразных веществ, а также пожаров электрооборудования, находящегося под напряжением не более 10000 В). Кроме того, все специалисты, практиканты, студенты в обязательном порядке проходят

вводный инструктаж по правилам пожарной безопасности перед допуском к работе в лаборатории. Курение разрешено в специально отведенных местах.

7.7 Техника безопасности при работе с ортофосфорной кислотой

Как и любая другая кислота, ортофосфорная требует от человека предельной внимательности, аккуратности и выполнения всех правил безопасности при работе с кислотами.

Ортофосфорная кислота является довольно агрессивным химическим веществом при неправильном ее использовании и пренебрежении техникой безопасности применение ортофосфорного соединения может вызвать возникновение ожогов на кожных покровах. Пары фосфорной кислоты, могут спровоцировать ожоги слизистой дыхательных путей, а также проявление признаков серьезной интоксикации организма человека. Помимо этого, ортофосфорная кислота является пожаро- и взрывоопасным соединением. Именно поэтому весьма важно соблюдать предписанные правила при работе с фосфорной кислотой, указанными в ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)» [25].

Ортофосфорная кислота по степени воздействия на организм человека относится к веществам 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.005 [8]. Предельно допустимая концентрация продукта (по фосфорному ангидриду) в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет 1 мг/м³.

При работе с препаратом следует применять индивидуальные средства защиты (респиратор, резиновые перчатки, защитные очки), а также соблюдать правила личной гигиены.

Помещения, в которых проводятся работы с препаратом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией. Анализ препарата следует проводить в вытяжном шкафу лаборатории.

При проведении анализа препарата с использованием горючего газа следует соблюдать меры противопожарной безопасности.

7.8 Техника безопасности при работе с перлитом

В исследованиях использовали вспученный перлит, при работе с которым необходимо соблюдать технику безопасности, соответствующую ГОСТ 10832-2009 «Песок и щебень перлитовые вспученные. Технические условия» [4].

Требования безопасности и охраны окружающей среды, утилизация.

Вспученные песок и вспученный щебень являются нетоксичными, негорючими, пожаро-взрывобезопасными материалами и относятся к классу опасности III "Ф" в соответствии с ГОСТ 12.1.005. Предельно допустимая концентрация (ПДК) перлитовой пыли в воздухе рабочей зоны производственных помещений не должна превышать 4,0 мг/м³.

При работе со вспученным песком и/или вспученным щебнем должны применяться средства индивидуальной защиты в соответствии с требованиями системы стандартов безопасности труда, в том числе ГОСТ 12.4.013, ГОСТ 12.4.041 [21, 22].

При проведении погрузочно-разгрузочных работ должны выполняться требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.3.009 [39].

Радиологический контроль вспученных песка и щебня должен осуществляться в соответствии с требованиями действующих нормативных документов.

При производстве вспученных песка и щебня образуются твердые отходы, которые возвращают в технологический цикл для повторной переработки. Отходы производства, не пригодные для повторной переработки, подлежат утилизации в соответствии с установленными правилами.

7.9 Санитария на производстве

Профессиональную деятельность характеризуют следующие основные факторы: объем и характер нагрузки, в особенности соотношение физических и нервно-эмоциональной нагрузок; положение тела (рабочая поза) во время работы, объем и характер их движений, режим работы — чередование периодов работы и отдыха в течение рабочей смены, недели, а также условия внешней среды, в том числе работы в городских условиях или в сельском хозяйстве.

Госкомсанэпиднадзор РФ утвердил впервые Санитарные правила и нормы "Гигиенические требования к условиям труда женщин. СанПиН 2.2.555-96" [56], в которых определяются обязательные гигиенические требования к производственным процессам, оборудованию, основным рабочим местам, трудовому процессу, производственной среде и санитарно-бытовому обеспечению работающих женщин в целях охраны их здоровья.

Целью документа является предотвращение негативных последствий применения труда женщин в условиях производства с учетом анатомо-физиологических особенностей их организма, сохранение здоровья работающих женщин на основе комплексной гигиенической оценки факторов производственной среды и трудового процесса.

При организации любого трудового процесса необходимо принимать во внимание психологические и физиологические особенности человека, знать пределы его мышечной силы и скорости движений, быстроты реакции и внимания, скорости переработки информации и ее точности и т.д. При этом нужно учитывать, как эти качества меняются в течение рабочего дня, какие требования можно предъявить к человеку и какие условия нужно создать для того, чтобы эти требования были выполнены.

Санитарно-гигиенические условия на предприятии оказывают большое влияние на здоровье человека и трудовые процессы. К ним относятся: температурный режим, влажность и скорость движения воздуха, чистота воздуха, помещений, оборудования и инвентаря, личная гигиена работников и т.п.

Нормативную температуру, влажность и чистоту воздуха в помещениях поддерживают с помощью вентиляции, отопления и кондиционирования. Вместе с тем действенными мерами по борьбе с загрязненностью воздуха являются влажная уборка помещений, чистота и порядок на рабочих местах и т.п. На предприятиях со значительным выделением пыли следует предусматривать уборку помещений при помощи пылесосных установок или путем гидросмыва.

Побелка производственных, складских и других помещений должна производиться регулярно по мере их загрязнения. Плановый общий ремонт осуществляется по мере необходимости.

Дезинфекция и дезинсекция помещений проводятся систематически и по указанию органов санитарно-эпидемиологической службы.

Предприятие должно быть обеспечено достаточным количеством уборочного инвентаря (ведер, тазов, щеток, веников, тряпок и пр.) и моющих средств (мыла, соды, щелока и пр.), которые нужно хранить в специально выделенных для этих целей шкафах в посуде с соответствующими надписями. Не реже одного раза в неделю уборочный инвентарь следует дезинфицировать 10%-ным раствором хлорной извести.

На состояние здоровья человека влияют не только общие санитарные условия, в которых ему приходится работать, но также соблюдение правил личной гигиены, которые заключаются в повседневной заботе о чистоте тела, белья, одежды и обуви, в соблюдении правильного чередования труда, отдыха и сна, заняв физической культурой, закаляющих организм.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ:

1. Выявлено, что в настоящее время на территории Уральского Федерального округа и других областей накопилось большое количество отходов добычи асбеста, которые небезопасны для жизни населения и вредны для окружающей среды, требуют утилизации. Баженовское месторождение является самым крупным и богатым по количеству отходов, накопившихся за долгое время существования. Основной состав отвалов месторождения представлен серпентином – минералом с химической формулой $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Установлено, что при затворении серпентинов ортофосфорной кислотой возможно получение прочного искусственного камня.

3. Выявлено, что скорость реакции ортофосфорной кислоты и серпентина, прочность, а также интенсивность газообразования в значительной мере зависит от температуры тепловой обработки, количества кислоты и от тонкости помола материала.

4. Установлено, что оптимальная температура твердения серпентин-фосфатных композиций $80\text{ }^\circ\text{C}$, для ячеистых блоков необходим ступенчатый подъем температуры с предварительной выдержкой при $20\text{ }^\circ\text{C}$

5. Выявлено что при увеличении соотношения кислота/серпентин интенсифицируется процесс газообразования из карбонатов, являющихся примесными минералами. Интенсификация газообразования ведет к снижению средней плотности материала и вследствие этого снижению прочности. Оптимальным количеством кислоты в серпентин-фосфатной композиции выбрано соотношение $m_{\text{к+з}}/m_{\text{к}}=0,7-0,8$. Содержание золы рекомендуется принимать в промежутке от 11 % до 17 % от массы серпентина.

6. На основе отходов добычи хризотил-асбеста (серпентина) возможно получение ячеистых бетонов, не уступающих по своим физико-механическим свойствам существующим газобетонам.

7. Требуется дальнейшие исследования для улучшения пористой структуры разработанного ячеистого бетона, а, следовательно, повышения прочности и снижения плотности.