

А.А. Орлов, Г.Ф. Аверина, Д.В. Ульрих, Т.Н. Черных

Южно-Уральский государственный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРСТОЙКИХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ СЕРПЕНТИН-ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Рассмотрены основные предпосылки получения жаростойких бетонов на основе серпентин-фосфатных композиций. Показана необходимость разработки новых технологий, позволяющих задействовать маловостребованные отвалы серпентинсодержащих пород. Определены свойства исходных материалов. Показана возможность получения прочного камня на основе серпентин-фосфатной вяжущей композиции с прочностью 36,2 МПа. Выявлено, что камень вяжущей системы теряет не более 35 % прочности после обжига при 1000 °С. Установлен основной фактор, влияющий на эксплуатационные характеристики серпентин-фосфатных композиций, – отношение кислоты и серпентина. Установлено, что серпентин с ортофосфорной кислотой и шамотом в качестве крупного заполнителя в оптимальных пропорциях способны образовывать прочный камень, стойкий к воздействию высоких (до 1000 °С) температур. Представлены результаты исследования жаростойкости серпентин-фосфатных бетонов. Выявлено снижение прочностных характеристик серпентин-фосфатных композитов после обжига, зависящее от повышенного количественного содержания ортофосфорной кислоты в составе исходной смеси. Предложена причина снижения прочности жаростойких бетонов в процессе обжига, связанная с различиями в фазовом составе композитов, а именно образованием двухзамещенных и трехзамещенных фосфатов, по-разному реагирующих на повышенные температуры. Показано, что предпочтительно снижение количества ортофосфорной кислоты, способствующее формированию трехзамещенных фосфатов магния. Выявлено, что при получении бетонной смеси с отношением серпентин/кислота, равным 0,44, прочность при сжатии жаростойкого бетона на ее основе снижается не более чем на 38 % и соответствует классу по прочности В3,5. По предельно допустимой температуре применения разработанный серпентин-фосфатный бетон относится к классу И10.

Ключевые слова: серпентин, фосфаты магния, жаростойкий бетон, температура применения, жаростойкость, замещенные фосфаты, серпентин-фосфатная композиция.

Серпентин – это сопутствующая горная порода при добыче магнетита, брусита, и других минералов. Например, при добыче хризотил-асбеста после извлечения полезных ископаемых большая часть породы оказывается в отвале. В месторождениях хризотил-асбеста обязательно присутствуют в значительных количествах серпентиниты, именно они накапливаются после добычи в отвалах [1]. Вовлечение указанных по-

род в производство различных видов продукции позволит не только частично заменить дефицитные виды невозобновляемых сырьевых материалов, но и снизить экологическую нагрузку на регион, в котором складироваться отвалы. Например, возможно использование серпентина в качестве компонента для получения бетонов специального назначения. Таким образом можно решить такую важную экологическую проблему, как загрязнение окружающей среды многотоннажными отвалами, образующимися при добыче полезных ископаемых. Кроме того, прогнозируется низкая стоимость получения подобных материалов ввиду невысокой цены на этот вид отходов [2]. Химический состав пород из отвалов при достаточно высокой дисперсности позволяет считать их полноценными заменителями тонкомолотых добавок в составах фосфатных связующих, применяемых для изготовления высокотермостойких бетонов [3; 4].

Можно отметить, что твердение серпентин-фосфатных вяжущих проходит как у большинства вяжущих в три стадии. При этом могут образовываться однозамещенные, двух- и трехзамещенные фосфаты магния [5; 6].

В основе твердения термостойких бетонов на фосфатных связках лежат процессы образования новых, более замещенных, фосфатов. Это определяется многими факторами: расположением катионов окислов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, температурой, степенью активности связок и цементов, временем их взаимодействия, давлением и т.д. [7–9].

Для достижения наилучших показателей по прочности необходимо подобрать оптимальные условия твердения серпентин-фосфатного вяжущего. Важен подбор соотношения составляющих частей системы, а также нахождение минимальной температуры твердения.

Целью данного исследования является выявление жаростойкости серпентин-фосфатных композиций.

Материалы и методы исследования. В качестве минерального вяжущего вещества применялся тонкоизмельчённый серпентин. Серпентин – это сопутствующая горная порода при добыче магнезита, брусита, хризотил-асбеста, имеет формулу $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В используемом в данной работе серпентине выявлен следующий химический состав, %:

- SiO₂ – 44,1,
- H₂O – 12,9,
- MgO – 43,0,
- FeO, Fe₂O₃, NiO – следы.

В данном исследовании серпентин применяли в виде мелкодисперсионного порошка с тонкостью помола по остатку на сите № 008 7 % и удельной поверхностью 4000 см²/г.

В качестве затворителя использовали ортофосфорную кислоту 70%-ной концентрации. Характеристики использованной в ходе исследования ортофосфорной кислоты соответствуют ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия».

В качестве заполнителя использовали шамот с содержанием Al₂O₃ + TiO₂, равным 37 %. Огнеупорность шамота составляет 1670...1710 °С.

В работе использовали шамот следующих фракций:

- 0,315...1,25 мм с насыпной плотностью 1400 кг/м³;
- 0,16...0,315 мм с насыпной плотностью 1300 кг/м³.

Для определения физико-механических свойств сырьевых и разработанных материалов использовали стандартные методики, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Используемые в работе стандартные методы исследования

Наименование характеристики	Регламентирующий национальный стандарт
Нормальная густота, сроки схватывания серпентин-фосфатного камня	ГОСТ 30744-2001
Прочность серпентин-фосфатного бетона	ГОСТ 10180-2012
Тонкость помола серпентина	ГОСТ 310.2-76

Исследовательская часть. Для выявления возможности получения жаростойкого бетона на основе серпентина и ортофосфорной кислоты был проведен предварительный эксперимент. Образцы кубов 2 × 2 × 2 см изготавливали при заданном отношении серпентин/кислота, равном 0,75. Образцы твердели при температуре 80 °С в течение 24 ч. В качестве откликов приняли прочность при сжатии до и после обжига образцов. Обжиг проводили в лабораторной печи при температуре 1000 °С, при скорости подъема температуры 150 °С/ч с выдержкой в течение 4 ч. Результаты предварительного эксперимента представлены в табл. 2.

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что серпентин и ортофосфорная кислота при взаимодействии образуют прочный камень, который способен выдержать температуру нагрева 1000 °С, при этом снижение прочности составляет 34,5 %, что является допустимым. Предел снижения прочности составляет 30...50 % начальной прочности.

Следовательно, из серпентина и ортофосфорной кислоты можно изготовить бетон, который по предварительным данным будет способен выдерживать высокие температуры.

Таблица 2

Результат предварительного эксперимента

Наименование	После тепловой обработки			После обжига			Изменение, %
	Прочность при сжатии, МПа	35,04	36,25	37,31	24,55	25,94	
Среднее значение, МПа	36,2			25,24			–34,5
Плотность, кг/м ³	1546,25	1543,98	1545,57	1454,07	1452,97	1451,78	–
Среднее значение, кг/м ³	1545,3			1452,9			–5,98
Доверительная ошибка, МПа	5			4,9			–

Для выявления зависимости отношения кислоты и серпентина и прочности жаростойкого бетона изготовили образцы $7 \times 7 \times 7$ см, составы бетонных смесей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав бетонной смеси

№ состава	Крупный заполнитель, кг/м ³	Мелкий заполнитель, кг/м ³	Серпентин, кг/м ³	Кислота, кг/м ³	Отношение серпентин / кислота	Теоретическая плотность, кг/м ³
1	1023	532	234	534	0,44	2323
2	1023	532	234	434	0,54	2223
3	1023	532	234	334	0,70	2123

В качестве откликов приняли прочность при сжатии до и после обжига. Результаты испытания представлены в табл. 4.

Анализируя данные, можем сделать вывод, что чем больше ортофосфорной кислоты в составе бетона, тем прочность на сжатие ниже. Сброс прочности связан с образованием одно- и двухзамещенных фосфатов магния, эти фосфаты отличаются своими свойствами. Трехзамещенные фосфаты магния при нагревании до высокой температуры практически не изменяются, в то время как одно- и двухзамещенные фосфаты теряют химически связанную воду, что приводит к изменению структуры камня.

Таблица 4

Результаты испытаний

Отношение серпентин/кислота		0,44			0,54			0,7		
До обжига	Прочность на сжатие, МПа	4,9	7,23	6,12	17,96	20,29	19,60	38,18	38,43	38,37
	Среднее значение, МПа	6,1			19,3			38,3		
	Доверительная ошибка, МПа	0,31			1,0			1,60		
	Плотность, кг/м ³	1857,1	1854,8	1855,7	1922,32	1919,95	1920,8	2005,9	2007,8	2008,1
	Среднее значение, кг/м ³	1855,9			1921,0			2007,3		
После обжига 1000 °С	Прочность на сжатие, МПа	3,9	3,65	3,75	5,05	4,79	4,95	7,897	6,98	7,7
	Среднее значение, МПа	3,8			4,9			7,5		
	Доверительная ошибка, МПа	0,14			0,16			0,18		
	Изменение прочности, %	-37,7			-74,6			-79,11		
	Плотность, кг/м ³	1671,88	1671,09	1671,52	1736,9	1739,3	1738,5	1850,12	1849,49	1847,87
	Среднее значение, кг/м ³	1671,5			1738,3			1949,2		

Выводы. Было установлено, что на основе серпентина, ортофосфорной кислоты и жаростойкого заполнителя (шамота) можно получить прочный камень, способный выдержать температуру нагрева 1000 °С при снижении прочности не более 35 %. При этом наиболее эффективный состав бетона с отношением серпентин/кислота 0,44 при снижении прочности 37,7 % соответствует классу бетона по прочности В3,5. По предельно допустимой температуре применения класс бетона соответствует И10.

Библиографический список

1. Крамар Л.Я. Применение серпентиновых отходов добычи хризотил-асбеста в производстве строительных материалов // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 2. – С. 14–16.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учеб.-справ. пособие. – Ростов н/Д: Феникс. – 2007. – 363 с.
3. Lyon I.E., Fox T.H. Phosphate binder // *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1966. – Vol. 45, № 7. – P. 661–665.
4. Подболотов К.Б. Огнеупорные материалы на основе вторичных ресурсов и фосфатных соединений // Новые огнеупоры. – 2018. – № 12. – С. 9–13.
5. Deng Dehua. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement // *Cement and Concrete Research.* – 2003. – Vol. 33, № 9. – P. 1311–1317.
6. Hall D.A., Stevens R., El-Jazairi B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar // *Cement and Concrete Research.* – 2001. – Vol. 31, iss. 3. – P. 455–465.
7. Абзгильдин Ф.Ю., Тресвятский С.Г. Асбо-фосфатные материалы: монография. – Киев: Изд-во Наукова думка, 1980. – 99 с.
8. Бережной А.С. Использование силикатов магния для получения огнеупоров // Журнал Прикладной химии. – 1940. – Т. 13, № 6. – С. 800–822.
9. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
10. Абызов В.А., Пак Ч.Г., Батрашов В.М. Ячеистые жаростойкие бетоны на фосфатном вяжущем и заполнителях из кремнеграфитовых и алюмохромсодержащих промышленных отходов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 11–12. – С. 27–29.

References

1. Kramar L.Y. Primenenie serpentinovyykh otkhodov dobychi khризотил-asbesta v proizvodstve stroitel'nykh materialov. *Sukhie stroitel'nye smesi*, 2011, № 2, pp. 14–16.
2. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Stroitel'nye materialy iz otkhodov promyshlennosti. *Uchebno-spravochnoe posobie*. Rostov n/D: Feniks, 2007, 363 p.
3. Lyon I.E., Fox T.H. Phosphate binder. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1966, vol. 45, № 7, pp. 661–665.
4. Podbolotov K.B. Ognеupornye materialy na osnove vtorichnykh resursov i fosfatnykh soedineniy. *Novye ognеupory*, 2018, № 12, pp. 9–13.
5. Deng Dehua. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol. 33, № 9, pp. 1311–1317.
6. Hall D.A., Stevens R., El-Jazairi B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, iss. 3, pp. 455–465.
7. Abzgil'din F.Yu., Tresvyatskiy S.G. Asbo-fosfatnye materialy: monografiya. Kiev: Izd-vo Naukova dumka, 1980. P. 99.
8. Berezhnoy A.S. Ispol'zovanie sillikatov magniya dlya polucheniya ognеuporov. *Zhurnal Prikladnoy khimii*, 1940, vol. 13, № 6, pp. 800–822.
9. Sudakas L.G. Fosfatnye vyazhushchie sistem. SPb.: RIA “Kvin tet”, 2008. P. 260.
10. Abyzov V.A., Pak C.G., Batrashov V.M. Yacheistye zharostoykie betony na fosfatnom vyazhushchem i zapolnitelyakh iz kremnegrafitovykh i alyumokhromsoderzhashchikh promyshlennykh otkhodov. *Ognеupory i tekhnicheskaya keramika*, 2011, № 11–12, pp. 27–29.

A. Orlov, G. Averina, D. Ulrich, T. Chernykh

STUDY OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING HEAT-RESISTANT CONCRETES BASED ON SERPENTINE-PHOSPHATE COMPOSITIONS

The article discusses the main prerequisites for obtaining heat-resistant concretes based on serpentine-phosphate compositions. The necessity of development of new technologies is shown, that allows using low-demanded dumps of serpentine-bearing rocks. The properties of the source materials have been determined. The possibility of obtaining a strong stone based on a serpentine-phosphate binder composition with a strength of 36,2 MPa is shown. It was revealed that the stone of the knitting system loses no more than 35 % of its strength after firing at 1000 °C. The main factor influencing the performance characteristics of serpentine-phosphate compositions has been established, which is the ratio of acid and serpentine. It was found that serpentine with orthophosphoric acid and chamotte as a coarse aggregate in optimal proportions is capable of forming a strong stone that is resistant to high (up to 1000 °C) temperatures. The results of the study of the heat resistance of serpentine-phosphate concretes are presented. A decrease in the strength characteristics of serpentine-phosphate composites after firing was revealed, depending on the increased quantitative content of orthophosphoric acid in the initial mixture. A reason for the decrease in the strength of heat-resistant concretes during firing is proposed, associated with differences in the phase composition of composites, namely, the formation of disubstituted and trisubstituted phosphates, which react differently to elevated temperatures. It has been shown that it is preferable to reduce the amount of orthophosphoric acid, which promotes the formation of trisubstituted magnesium phosphates. It was revealed that when receiving a concrete mixture with a serpentine/acid ratio of 0.44, the compressive strength of heat-resistant concrete based on it decreases by no more than 38 % and corresponds to the strength class B3.5. According to the maximum permissible application temperature, the developed serpentine-phosphate concrete belongs to the I10 class.

Keywords: Serpentine, magnesium phosphates, heat-resistant concrete, application temperature, heat resistance, substituted phosphates, serpentine-phosphate composition.

Орлов Александр Анатольевич (Челябинск, Россия) – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой строительных материалов и изделий, Архитектурно-строительный институт Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, просп. Ленина, 76, e-mail: orlova@susu.ru)

Аверина Галина Федоровна (Челябинск, Россия) – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры строительных материалов и изделий, Архитектурно-строительный институт Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, просп. Ленина, 76, e-mail: averinagf@susu.ru)

Ульрих Дмитрий Владимирович (Челябинск, Россия) – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой градостроительства, инженерных сетей и систем, Архитектурно-строительный институт Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, просп. Ленина, 76, e-mail: ulrikhdv@susu.ru)

Черных Тамара Николаевна (Челябинск, Россия) – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры строительных материалов и изделий, Архитектурно-строительный институт Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, просп. Ленина, 76, e-mail: chernykhtn@susu.ru)

Alexander Orlov (Chelyabinsk, Russian Federation) – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Building Materials and Products of the Architectural and Construction Institute, South Ural State University (Lenin Avenue, 76, Chelyabinsk, e-mail: orlova@susu.ru)

Galina Averina (Chelyabinsk, Russian Federation) – Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer of the Department of Building Materials and Products of the Architectural and Construction Institute, South Ural State University (Lenina Avenue, 76, Chelyabinsk, e-mail: averinagf@susu.ru)

Dmitry Ulrich (Chelyabinsk, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Director of the Architectural and Construction Institute, Head of the Department of Urban Planning, Engineering Networks and Systems, South Ural State University (Lenin Avenue, 76, Chelyabinsk, e-mail: ulrikhdv@susu.ru)

Tamara Chernykh (Chelyabinsk, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Building Materials and Products of the Architectural and Construction Institute, South Ural State University (Lenin Avenue, 76, Chelyabinsk, e-mail: chernykhtn@susu.ru)

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Все авторы сделали равный вклад в подготовку публикации.

Поступила: 06.12.2021

Одобрена: 16.01.2022

Принята к публикации: 04.03.2022

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Исследование возможности получения жаростойких бетонов на основе серпентин-фосфатных композиций / А.А. Орлов, Г.Ф. Аверина, Д.В. Ульрих, Т.Н. Черных // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2022. – № 1. – С. 71–78. DOI: 10.15593/2409-5125/2022.1.06

Please cite this article in English as: Orlov A., Averina G., Ulrich D., Chernykh T. Study of the possibility of obtaining heat-resistant concretes based on serpentine-phosphate compositions. *PNRPU Bulletin. Applied ecology. Urban development*, 2022, no. 1, pp. 71-78. DOI: 10.15593/2409-5125/2022.1.06