

Форстеритовые углеродсодержащие материалы на магнийфосфатной связке

Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, o.belogurova@ksc.ru

Аннотация. Отходы горного производства – источник ценных полезных ископаемых. Для осуществления рационального и комплексного использования этого сырья проводят исследование технико-технологической, экономической и экологической эффективности. Из углеродсодержащих гранул и брикета на основе форстеритового концентрата, полученного из отходов обогатительного производства Ковдорского ГОКа, на магнийфосфатном цементе получены бетоны со следующими характеристиками: плотность 910-1700 кг/м³, прочность – до 10 МПа. Выявлены экспериментальные зависимости плотности и прочности от соотношения гранулы/брикет.

Ключевые слова: форстеритовый концентрат, углерод, неформованный материал, магнийфосфатная связка, лигносульфонат, конструкционно-теплоизоляционный бетон.

Forsterite carbon-containing materials on magnesium phosphate bond

Belogurova O.A., Savarina M.A., Sharai T.V.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre, RAS, Apatity, o.belogurova@ksc.ru

Abstract. Mining waste is a source of valuable minerals. For the implementation of rational and integrated use, a detailed study of technical, technological, economic and environmental efficiency is carried out. Concrete from carbon-containing granules and briquette based on forsterite concentrate of the Kovdorsky mining and processing plant on magnesium phosphate cements with the following characteristics: density 910-1700 kg / m³, strength – up to 10 MPa was obtained. Experimental dependences of density and strength on the granules / briquette ratio were revealed.

Keywords: forsterite concentrate, carbon, unshaped material, magnesium phosphate bond, lignosulfonate, structural and thermal insulation concrete.

Возможное использование техногенных минеральных образований подразделяется на два направления: доизвлечение основных полезных компонентов (металлов и неметаллов), которые не могли быть извлечены ранее при существовавшем уровне развития техники и технологии; нетрадиционное использование сырья, которое не предполагалось ранее при утверждении запасов «первичных» месторождений (например, в качестве стройматериалов и др.).

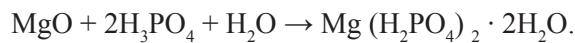
В настоящее время огромное внимание уделяется «зеленым» цементным материалам. Известно, что производство портландцемента является вторым по величине источником углекислого газа. Считают, что магнийфосфатный цемент является экологически чистым материалом и способен частично заменить портландцемент (М. А. Наке и др., 2019).

Конструкционно-теплоизоляционные бетоны на пористых заполнителях имеют среднюю плотность в пределах 400-1200 кг/м³, предел прочности при сжатии от 2.5 до 15 МПа, термостойкость 25-35 воздушных теплосмен, температура применения 1000-1600 °С. Такие бетоны можно применять в виде эффективной теплоизоляции тепловых агрегатов взамен штучных дорогостоящих ультралегковесов. Бетоны фосфатного твердения можно использовать как в монолитном варианте, так и в виде отдельных сборных блоков.

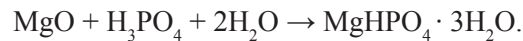
В огнеупорах применение магнийфосфатных цементов связано со свойством холодного схватывания для образования продуктов, устойчивых при высоких температурах. Образование фосфатов магния происходит при взаимодействии MgO с H₃PO₄. Возможность для развития использования магнийфосфатных цементов расширилась с появлением производства намертво обожженного

MgO, с пониженной реакционной способностью, что сделало их подходящими для применения в строительстве и в качестве огнеупорных связок для литейных форм.

Finch и Sharp обнаружили, что, начиная с водной смеси $MgO:H_3PO_4 = 1:1$, образуется твердый продукт, но стехиометрия реакции не соблюдается из-за неполной реакции MgO, что приводило к соотношению 1:2, как показано в уравнении (Finch T. и др., 1989):



Для образования нерастворимого продукта с соотношением Mg/P = 1:1 обычно требуется избыток MgO, причем реакция протекает по уравнению (Hipedinger N.E. и др., 2002):



Это взаимодействие сильно экзотермично, что порождает практические проблемы.

Исследователи дают разноречивые сведения по составу соединений, образующихся в бетонах на магнийфосфатной связке, и температуре перехода одного соединения в другое (Soudee E., 1999; Хорошавин Л.Б., 1990; Судакас Л.Г., 2008; N. Yang и др., 2014; Y. Li и др., 2015).

Цель работы – получить углеродсодержащий конструкционно-теплоизоляционный бетон из отходов обогатительного производства Ковдорского ГОКа на магнийфосфатной связке.

Задачи: оценить степень влияния составов шихты и применяемой связки на свойства легких бетонов; установить фосфатные соединения, получающиеся при взаимодействии компонентов шихты и связки; разработать технологию углеродсодержащих легких бетонов на основе форстеритового концентрата.

По «генезису» и форме накопления технологические отходы горнорудного производства можно условно разделить на две группы — «мокрые» и «сухие». На Ковдорском ГОКе к первой группе относятся уложенные в хвостохранилище отходы обогатительного производства: мелкие сильнообводненные пески, содержащие остаточные концентрации основных полезных компонентов, а также не извлеченные в производственном процессе по технологическим, экономическим или конъюнктурным причинам ценные или потенциально ценные примеси (например, минерал форстерит с содержанием до 50 % MgO). Ко второй группе отнесены отвалы-склады бедных и забалансовых руд разрабатываемых месторождений (Петрик А.И. и др., 2012).

Химический анализ форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства, мас. %: MgO – 43-48; SiO₂ – 33-39; FeO – 4.4-5.3; Fe₂O₃ – 0.8-5.9; CaO – 0.6-2.4; п.п.п. – 0.1-1.5.

Гранулометрия сырого форстеритового концентрата, мас. %: (>0.2мм) -1, (-0.2+0.16 мм) -7, (-0.16+0.1мм) -48, (-0.1+0.063) -25, (-0.063+0.05 мм) -5, (< 0.05 мм) -14.

При формировании микрогранул из смесей электродного графита с тонкомолотыми порошками форстеритового концентрата существует возможность получения более благоприятной формы частиц, что должно обеспечить высокие реологические свойства легких бетонов.

Состав шихты для гранул, мас. %: 50 – форстеритовый концентрат, 25 – электродный графит, 25 – каустический магнезит.

Получение гранул: шихту для гранул подвергают помолу в виброистирателе ИВ 1, для получения фракции < 0.063 мм, добавляют MgCl₂·6H₂O (плотность 1.259 г/см³), протирают через сито 1 мм, опудривают алюминием, высушивают, обжигают при 1000 °С в восстановительной среде.

В состав шихты для легкого бетона кроме углеродсодержащих гранул из форстерита входит брикет.

Состав брикета, мас. %: 50 – форстеритовый концентрат < 0.2 мм и 15 форстеритовый концентрат < 0.063 мм, 35 – бой магнезитовых изделий < 0.2 мм.

Технологическая схема получения брикета: шихта определенного состава перемешивается, вводится связка (поливиниловый спирт), прессуется под давлением 50-70 МПа, высушивается в естественных условиях в течение суток. Затем обжигается при температуре 1400. Полученный брикет дробят с получением фракций < 3 мм, часть подвергают помолу в виброистирателе ИВ 1, для получения фракции < 0.063 мм.

Гранулометрия раздробленного брикета, мас. %: (-3+2.5 мм) – 1, (-2.5+1.6 мм) – 14, (-1.6+1 мм) – 9, (-1+0.63 мм) – 7, (-0.63+0.4 мм) – 6, (-0.4+0.315 мм) – 10, (-0.315+0.2 мм) – 15, (-0.2+0.16 мм) – 8, (-0.16+0.063 мм) – 14, (< 0.063 мм) – 16.

Рентгенофазовый анализ, полученных легких бетонов, проводили на дифрактометре ДРФ -2 (CuK_α-излучение). Фрактографические исследования выполнены на растровом электронном микроскопе с использованием SEM LEO 420.

Технические требования к конструкционно-теплоизоляционным бетонам предъявляют согласно ГОСТ 34470-2018 «Бетоны огнеупорные» и ГОСТ 25820-2014 «Бетоны легкие». Прочность определяют по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам», плотность по ГОСТ 52541-2006 «Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний»

Выявлены экспериментальные зависимости плотности и прочности, изменения объема после термообработки углеродсодержащего форстеритового бетона от количества гранул и тонкой фракции брикета в шихте, добавок к фосфатной связке.

Вязущим компонентом для бетонов из гранул на основе форстеритового концентрата, послужил фосфат магния, получаемый из магния углекислого основного Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O согласно реакции:



Для получения легкого бетона смесь на магнийфосфатной связке (плотность 1.50 г/см³) заливают в разъемные металлические формы высотой 45 мм. Их выдерживают в течение 1 дня, затем формы разбирают и образцы выдерживают на воздухе еще 6 дней. Далее образцы термообработывают при 450 °С и при 1000 °С с выдержкой 2 ч. при максимальной температуре.

С возрастанием количества брикета в шихте растет прочность легкого бетона, наибольшая прочность у образца из шихты (40 % гранулы + 60 % брикет < 0.063 мм). Плотность после обжига при 450 °С уменьшается и происходит усадка 2.7- 4.1 %. На рисунках 1, 2 представлены зависимости показателей прочности и плотности от соотношения гранул и брикета в шихте.

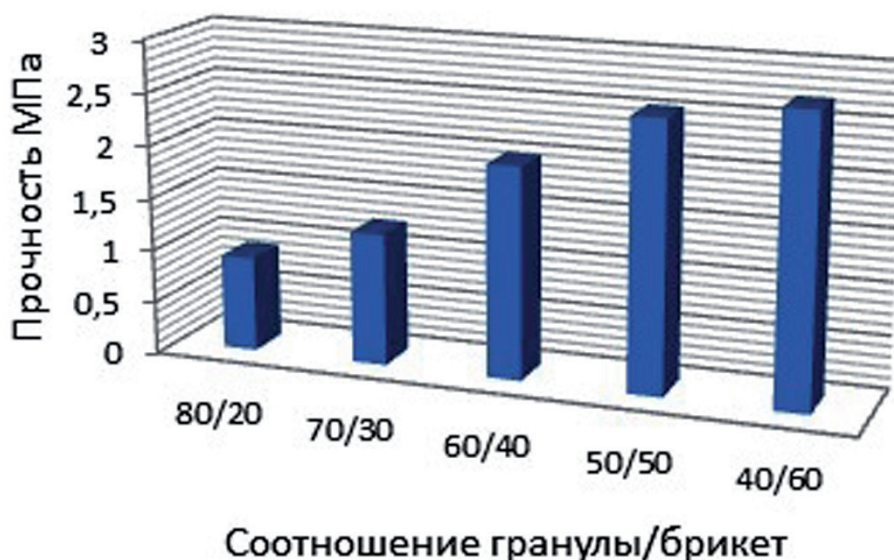


Рис. 1. Влияние соотношений гранулы/брикет на прочность бетона на магнийфосфатной связке (после 28 суток твердения).

Fig. 1. Influence of the granule / briquette ratios on the strength of concrete on a magnesium phosphate bond (after 28 days of hardening).

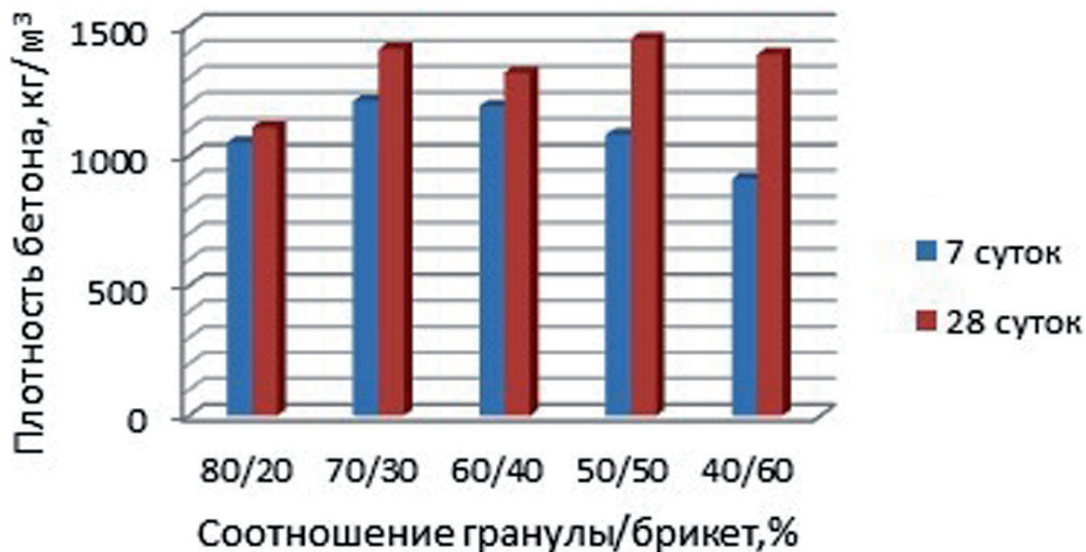


Рис. 2. Влияние соотношений гранулы/брикет на плотность бетона на магнийфосфатной связке (в легенде количество суток твердения бетона).

Fig. 2. Influence of the granule / briquette ratios on the density of concrete on a magnesium phosphate bond (in the legend, the number of days of concrete hardening).

Для фосфатных связок схемы превращений цементирующей части неоднозначны и в композициях присутствуют фазы переменного состава, новообразования по большей части аморфны и лишь при нагревании склонны к кристаллизации и взаимодействию с зернами наполнителя. Микроструктура подвергается значительным изменениям при термообработке.

Анализ данных рентгенофазового анализа легких бетонов различных составов показывает наличие форстерита, периклаза, ньюберита $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Были проведены исследования фазового состава образцов в зависимости от термообработки смеси. Исходя из данных рентгенофазового анализа ньюберит при $150^\circ C$ перешел в моногидрат гидроортофосфата $MgHPO_4 \cdot H_2O$. При $200^\circ C$ $MgHPO_4 \cdot H_2O$ преобразовался в дигидропирофосфат $MgH_2P_2O_7$. После $400^\circ C$ на рентгенограмме отмечены линии тетраметафосфата $Mg_2P_4O_{12}$, от $700^\circ C$ – ортофосфата $Mg_3(PO_4)_2$:



Прочность образцов растет с увеличением содержания брикета. Реакция с фосфатом магния идет бурно, было решено провести испытания с замедлителем, например, лигносульфонатом. Такая комбинированная связка обеспечивает более медленное взаимодействие компонентов при постепенном выделении тепла. Соотношение магнийфосфатная связка/ лигносульфонат было следующим: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50. На рисунках 3, 4 представлены зависимости показателей прочности и плотности легкого бетона от соотношения гранул и брикета в шихте, а также состава комбинированной связки.

Отмечено, что при содержании в шихте брикета 20-30 % увеличивается показатель прочности для образцов с комбинированным связующим при соотношении магнийфосфатная связка/ лигносульфонат = 50:50. В то время как, при содержании в шихте брикета 40-60 % увеличивается показатель прочности для образцов с комбинированной связкой магнийфосфатная связка/ лигносульфонат = 80:20. С уменьшением содержания магнийфосфатной связки значения прочности падают.

Введение в связку лигносульфоната положительно сказалось на свойствах бетонов, плотность и прочность увеличились. Наибольшая прочность (10 МПа) достигнута у образца из шихты (40 % гранулы + 60 % брикет < 0.063 мм) при соотношении магнийфосфатная связка/ лигносульфонат = 80/20.

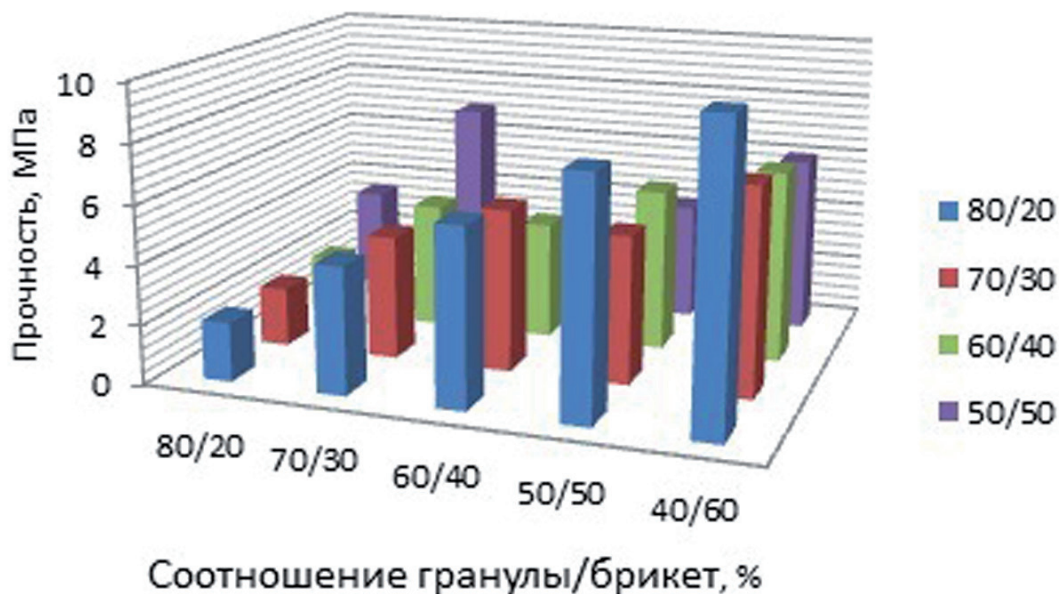


Рис. 3. Влияние соотношений гранулы / брикет и магнийфосфатная связка/лигносульфонат на прочность бетона на комбинированной связке (в легенде соотношение магнийфосфатная связка/лигносульфонат).

Fig. 3. Influence of the ratio of granules / briquettes and magnesium phosphate bond / lignosulfonate on the strength of concrete with a combined bond (in the legend, the ratio of magnesium phosphate bond / lignosulfonate).

Выводы

Разработана технология конструкционно-теплоизоляционных бетонов из углеродсодержащих гранул и брикета на основе форстеритового концентрата, полученного из отходов обоганительного производства Ковдорского ГОКа, с использованием цементов из магниевых фосфатов.

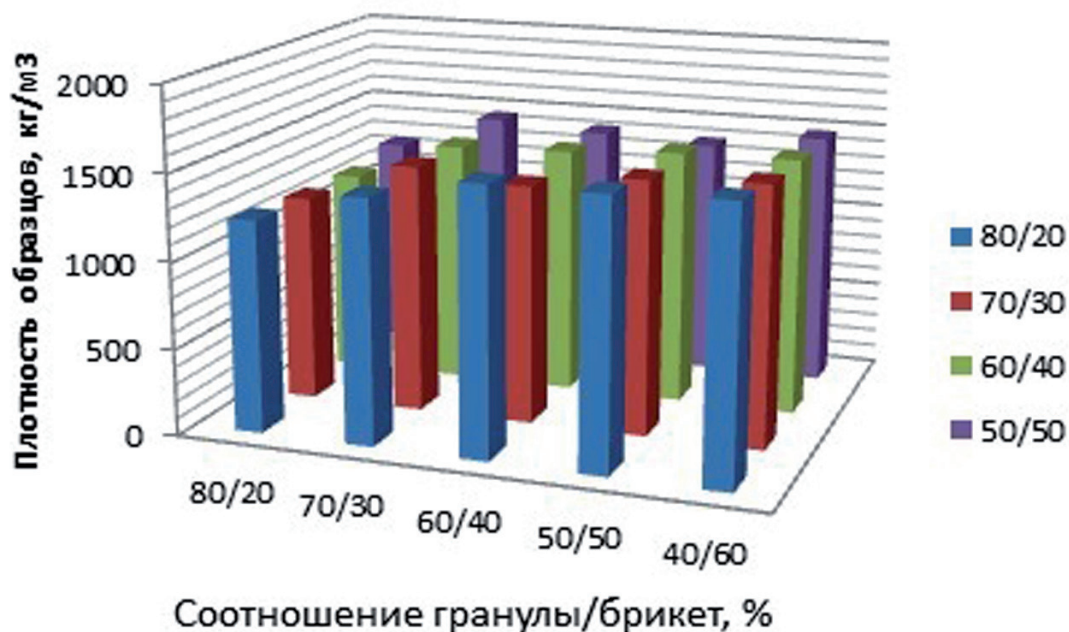


Рис. 4. Влияние соотношения гранулы/брикет и магнийфосфатная связка / лигносульфонат на плотность бетона на комбинированной связке (в легенде соотношение магнийфосфатная связка / лигносульфонат).

Fig. 4. Influence of the ratio of granules / briquettes and magnesium phosphate bond / lignosulfonate on the density of concrete on a combined bond (in the legend, the ratio of magnesium phosphate bond/ lignosulfonate).

Отмечено, что прочность легкого бетона на магнийфосфатной связке увеличивается с возрастанием количества брикета в шихте, наибольшая прочность (3 МПа) у образца из шихты (40 % гранулы + 60 % брикет < 0.063 мм). Согласно данным рентгенофазового анализа в этих материалах присутствует форстерит, периклаз, ньюбериит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. Последний после 150 °С переходит в моногидрат гидроортофосфата $MgHPO_4 \cdot H_2O$, после 200 °С появляется дигидропирофосфат $MgH_2P_2O_7$, после 400 °С отмечен тетраметафосфат $Mg_2P_4O_{12}$ и после 700 °С – ортофосфат $Mg_3(PO_4)_2$.

Увеличения показателей плотности и прочности можно достичь при использовании комбинированной связки из $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и лигносульфоната.

Углеродсодержащие легкие бетоны на цементах из магниевых фосфатов предлагается использовать в сталелитейной промышленности.

Литература

1. Петрик А.И., Быховец А.Н., Сохарев В.А., Переин В.Н., Сердюков А.П. Модернизация минерально-сырьевой базы в стратегии долгосрочного развития Ковдорского ГОКа // Горный журнал. 2012. №10. С. 12–17.
2. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб. Изд-во: РИА «Квинтет». 2008. 260 с.
3. Хорошавин Л.Б. Магнезиальные бетоны. М. Изд-во: Металлургия. 1990. С. 68.
4. M.A. Naque, B. Chen Research progresses on magnesium phosphate cement: A review // Construction and building materials. 2019. V. 211. P. 885–898. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.304>.
5. Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. Magnesia–phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories // Cem. Concr. Res. 2002. V. 32. P. 675–682.
6. Finch T., Sharp J.H. Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 4379–4386.
7. Y. Li, C. Bing New Type of Super-Lightweight Magnesium Phosphate Cement Foamed Concrete // Journal of Materials in Civil Engineering. 2015. V. 27. issue 1. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001044](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001044).
8. Soudee E. Liant phosphomagnesiens – mecaniqme de prise et durabilite: diss. Doctorat.- Lyon. 1999. 266 p.
9. N. Yang, C. Shi, J. Yang, Y. Chang Research Progresses in Magnesium Phosphate Cement–Based Materials // Journal of Materials in Civil Engineering. 2014. V. 26(10). P. 1-8. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000971.