

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 625.06; 683.967

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ  
НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Дж. А. ГЕОДАКЯН

Научно-исследовательское и производственное предприятие  
материаловедения, Ереван

Поступило 1 X 2003

Представлены краткие результаты работ по получению хлорида магния для магнезиального цемента и доломитовых вяжущих, а также изделий на их основе с использованием исключительно местного сырья. Показана возможность увеличения водостойкости изделий, полученных на основе каустических магнезита и доломита. На основе натриевого жидкого стекла и горных пород Армении получены высококачественные заменители керамики, а также электроизоляционные и резистивные пасты для электронагревательных приборов пленочного типа. Приведены основные свойства полученных материалов и изделий, степень их готовности для внедрения в производство.

Табл. 2, библиографических ссылок 16.

В последние годы в силу сложившихся обстоятельств возникла необходимость проведения работ по получению ряда материалов на местном сырье. В настоящей статье приводятся некоторые результаты этих работ.

**Водостойкий магнезиальный цемент и изделия на его основе**

Магнезиальный цемент – смесь продукта (каустический магнезит) низкотемпературной (700-800°C) диссоциации магнезита ( $MgCO_3$ ) с бишофитом ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) [1]. Месторождений магнезита и хлорида магния в Армении нет. Однако нам удалось получить  $MgCl_2$  на основе магнезий-силикатных пород (серпентиниты, дуниты, перидотиты, магнетизированные и серпентинизированные

дуниты и т.д.), общие запасы которых в стране оцениваются в более чем 30 миллионов тонн [5]. Показано, что при обработке указанных пород 18% раствором соляной кислоты при 60-70°C содержащийся в них магний практически целиком переходит в раствор. Вместе с магнием частично переходят в раствор также ионы железа, хрома, алюминия и других элементов, содержащихся в породе в виде примесей. Это отражается на качестве растворов и бетонов повышением водостойкости и прочности. После обработки магнийсиликатных пород соляной кислотой в качестве отхода остается мелкодисперсная окись кремния ( $\text{SiO}_2$ ), обогащенная оксидами железа, магния, алюминия, хрома и т.д., являющаяся прекрасным сырьем для получения стеклянных изделий насыщенно черного цвета, например, облицовочных плит.

Магнезиальный цемент – быстротвердеющее вяжущее, обладающее высокой смачиваемостью как по отношению неорганических, так и органических заполнителей и высокими прочностными характеристиками (до 100 МПа). Основные недостатки – несовместимость с железной арматурой и низкая водостойкость (0,5-0,6) [1]. Несовместимость магнезиального цемента с металлами можно частично компенсировать армированием его бетонов стеклянными или полимерными нитями.

Водостойкость несколько повышается при частичной или полной замене  $\text{MgCl}_2$  сульфатом магния или солями Cu, Zn, Fe, особенно  $\text{AlHPO}_4$  [1, 2]. Наши исследования показали, что активность добавок резко возрастает при совместном их введении и особенно после дополнительной гидротермальной, ультразвуковой и ультрафиолетовой обработок. Добавка 0,1-0,2 % такого раствора, названного нами “стабилизатор” и содержащего катионы Fe, Cu, Mg, Co, Al и анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , увеличивала водостойкость магнезиального цемента до уровня 0,75-0,80 единиц [3, 4].

После испытания в магнезиальных растворах и бетонах различного состава на стабилизатор были разработаны стандарт предприятия (СТП ПАЩО. 027.094-1) и технические условия (ПАЩО. 027.096 ТУ).

На основе каустического магнезита (KM), раствора  $\text{MgCl}_2$ , стабилизатора и различных заполнителей были разработаны способы получения, технологические инструкции (ПАЩО.027.094 ТИ) и технические условия (ПАЩО. 027.094 ТУ) облицовочных плит с глянцевой, мозаично-матовой или полированной поверхностью, холодных и теплых покрытий для полов закрытых помещений любого назначения, кроме ванных комнат. Основные показатели плит и полов, изготовленных с использованием различных заполнителей, представлены в табл. 1.

Свойства магниезных плит и полов с различными заполнителями

Наименование показателя	Нормы для различных заполнителей			
	гранит, базальт, кварцевый и речной песок	мрамор, известняк, доломит, дунит	туф, вулкани- ческие пески и шлаки	древесные опилки
Объемная масса, $г/см^2$ , не более	2,3	2,0	1,9	1,4
Прочность, МПа, не менее				
на сжатие	55	45	35	15
на изгиб	13	8	6	3
Водопоглощение, %, не более	5	7	10	20
Водостойкость, не менее	0,7	0,65	0,6	0,5
Истираемость, $г/см^2$ , не более	0,9	1,0	1,2	1,4
Теплопроводность, $Вт/м^{\circ}C$ , не более	2,5	2,5	1,5	0,5

### Доломитовые вяжущие

Запасы доломитов ( $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ) в Армении исчисляются миллиардами тонн [5]. Термической диссоциацией этой породы при различных температурах получают различные вяжущие материалы – каустический доломит ( $MgO + CaCO_3$ , КД, 650-750 $^{\circ}C$ ), доломитовый цемент ( $MgO + CaO + CaCO_3$ , ДЦ, 750-850 $^{\circ}C$ ) и доломитовая известь ( $MgO + CaO$ , ДИ, 900-950 $^{\circ}C$ ) [1, 2].

КД является аналогом КМ. Он также затворяется хлоридом или сульфатом магния, хорошо смачивает как неорганические, так и органические заполнители. В нем концентрация активного оксида магния в несколько раз меньше, чем в КМ. Соответственно больше время его схватывания (начало 3-10, конец 8-20 ч) и ниже прочность. Жестко трамбованные растворы на КД и кварцевом песке состава 1:3 по массе обладают прочностью на сжатие 10-30 МПа [2]. Путем скоростного обжига чистых доломитов и максимальной степени диссоциации  $MgCO_3$  в работе [6] получен КД с пределом прочности при сжатии 70 МПа. Водостойкость КД примерно такого же порядка, что и КМ, и может быть увеличена теми же способами.

В наших экспериментах с доломитом Лусадзорского месторождения (Таушская область Армении) получен КД, на основе которого с добавками хлорида магния, содержащего 0,2% стабилизатора и базальтового порошка (0,1-2 мм), получены составы с прочностью на изгиб 4,5-5,0, на сжатие – 30-32 МПа и водостойкостью 0,71 [7].

ДЦ затворяется водой. В нем гидратация  $MgO$  и  $CaO$  совмещены и дополняют друг друга.  $CaO$  определяет сроки схватывания вяжущего и, повышая температуру, способствует гидратации  $MgO$ , которая придаст ДЦ повышенную прочность и

определенные гидравлические свойства по сравнению с кальциевой известью.  $\text{CaCO}_3$  в ДЦ выполняет роль регулятора гидратации  $\text{MgO} + \text{CaO}$  [2]. Начало схватывания растворов и бетонов на ДЦ – 10-30, конец схватывания – 40-45 мин, прочность на сжатие – 10-18 МПа. При добавке в процессе помола до 40 % шлаков или золы марка вяжущего повышается до 200 [8].

Согласно дериватографическим исследованиям лусадзорских доломитов, в интервале 720-800°С диссоциации  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  протекают одновременно. Это означает невозможность получения КД с максимальным содержанием  $\text{MgO}$  в отсутствие окиси кальция, которая, взаимодействуя с  $\text{MgCl}_2$ , препятствует гидратации  $\text{MgO}$ . Поэтому получение ДЦ на основе лусадзорских доломитов представляется нам целесообразнее КД.

ДИ в зависимости от условий получения (размеры частиц, температура, продолжительность, тип печи и т.д.) и температуры затвердевания проявляет разные скорости гидратации, а следовательно, и невоспроизводимые вяжущие свойства. Так, при 30°С степень гидратации ДИ, полученного в камерной печи путем обжига кускового доломита при 950°С, достигает 70 % за 240, а при 95-100°С – за 6 ч. Практически полная гидратация ДИ, полученного обжигом доломита размерами частиц не более 1,25 мм в печах кипящего слоя при той же температуре, наблюдается за 8 ч при 25 и за 2 ч при 95°С [2].

Значительная зависимость свойств ДИ от способа получения затрудняет выработку единых рекомендаций по его применению. Поэтому более перспективным представляется использование ДИ для получения высокоактивного КД автоклавным способом [9].

Сущность этого способа сводится к автоклавной (0,8 МПа) обработке необожженного доломита в присутствии ДИ и последующего обжига полученных продуктов при температурах 450-500°С.

Согласно [2], прочность автоклавного КД в 1,5 раза выше, а расход энергии на 25 % ниже по сравнению с обычным КД.

Наши исследования подтвердили перспективность автоклавного способа получения КД. Оксид магния, содержащийся в лусадзорском доломите, почти целиком перешел в автоклавный продукт, тогда как содержание  $\text{CaO}$  в нем не превышало 1-1,5 %.

### **Дешевые заменители керамики**

На основе горных пород Армении и натриевого жидкого стекла нами разработаны материалы, успешно конкурирующие, на наш взгляд, с керамикой, но выгодно отличающиеся от нее простотой и низкой энергоемкостью производства.

В качестве вяжущих материалов жидкие стекла используются давно [10], однако это не стандартизировано по причине противоречащих результатов различных исследователей. Тем не менее, установлено, что натриевое жидкое стекло по сравнению с калиевым обладает более высокими вяжущими свойствами. Известно также, что вяжущие свойства жидких стекол повышаются с увеличением их плотности. Особенно важно также увеличение водостойкости изделий на основе жидких стекол с помощью определенных добавок или путем хотя бы кратковременного увеличения температуры до 500-550°С [11, 12].

На основе натриевого жидкого стекла (8-14 %) с силикатным модулем 2,9 и плотностью 1,41 г/см<sup>3</sup> и различных горных пород Армении (порошки с размерами частиц ≤ 0,1 мм) методом полусухого прессования (25-125 МПа) и сушки (90-1000°С) нами получены образцы и путем измерения их объемной массы, предела прочности на изгиб, водостойкости и коэффициента истираемости определены оптимальные условия синтеза материалов, предназначенных для замены керамики и природных камней. Основные свойства материалов различного состава, синтезированных в оптимальных условиях, представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Основные свойства материалов, полученных на основе натриевого жидкого стекла и горных пород Армении**

Заполнитель (содержание 88 масс.%)	Объемная масса, г/см <sup>3</sup>		Порис- тость, %, после 300°С	Водо- погло- щение, %	Устой- чивость в ки- пящей воде, %	Предел проч- ности на сжатие, МПа	Коэф- фи- циент истира- емости, г/см <sup>2</sup>
	после холодного прессова- ния при 75 МПа	после сушки при 300°С					
Базальт	2,19	2,06	5,94	11,4	78	61,6	0,162
Туф	2,27	2,10	7,49	14,8	72	46,8	0,837
Перлит	1,77	1,63	7,91	15,2	80	43,2	0,140
Известняк	2,17	2,05	5,53	10,7	81	72,0	0,285
Травертин	2,09	1,96	6,22	12,0	79	64,8	0,128
Доломит	2,18	2,06	5,50	10,6	80	72,4	0,184
Кварцит	1,78	1,66	6,74	13,1	79	54,0	0,168
Дунит	2,25	2,11	6,22	12,0	81	67,2	0,147
Цельный базальт*	2,22	–	0,4	0,6	98	68,1	0,89
Цельный туф*	1,60	–	2,8	40	97	18,3	3,71

\* Приведены для сравнения

Отметим также, что после сушки образцов при температурах 500 °С и выше, а также добавках 6-8 %  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  устойчивость образцов в воде повышается до 86-98 %.

Работа находится на стадии разработки промышленной технологии и технической документации по производству строительных изделий на жидком стекле.

### Пленочные электронагреватели

Пленочные электронагреватели (ПЭН) – нагревательные устройства относительно нового типа, в которых резистивный элемент в виде сплошной пленки или определенного узора равномерно покрывает почти всю поверхность устройства, обуславливая основные его преимущества: универсальность, равномерное распределение температуры и теплового потока на контактной поверхности теплообмена, возможность саморегулирования тепловой мощности, безынерционность, пожаро- и электробезопасность и т.д. [13].

Наши исследования в области ПЭН первоначально были направлены на разработку высокотемпературных (до 1800 °С) нагревателей закрытого типа [14], после распада СССР – на создание простых по конструкции и технологии изготовления, но надежных и эффективных бытовых нагревателей с использованием преимущественно местного сырья [15, 16]. В результате на основе каменных отходов и жидкого стекла были разработаны составы и технологии изготовления изоляционных, защитных и резистивных паст (в последнем случае с добавками 10-15 масс. % графита), конструкции и технологии изготовления низкотемпературных (60-90 °С) и среднетемпературных (100-300 °С) ПЭН, предназначенных соответственно для обогрева жилых помещений и использования в кухонных или лабораторных нагревательных приборах. Разработаны также технические условия (ЗЗŪS 16060576, 2333-2000, қршŷgnŷ № 7110) и технологические инструкции по изготовлению паст и ПЭН, выполнен предварительный расчет стоимости ПЭН и разработанных для их производства материалов и изделий.

Согласно предварительным расчетам, стоимость 1 кг изоляционной пасты должна быть в пределах 0,68, резистивной пасты – 1,40 ус. ед. Стоимость одного нагревательного элемента мощностью 900 Вт на стальном (08 КП) листе размерами 80x60x0,06 см должна быть не более 8,26, одного ПЭН, состоящего из двух таких элементов (1800 Вт), – 33,22 ус. ед.

**ՏԵՂԱԿԱՆ ՀՈՒՄՔԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ՆՈՐ ՆՅՈՒԹԵՐ  
ԵՎ ԱՐՏԱԴՐԱՏԵՍԱԿՆԵՐ  
Ջ. Ա. ԳԵՈՂԱԿՅԱՆ**

Ներկայացված են տեղական հումքի օգտագործմամբ մագնեզիումային ցեմենտի և դոլոմիտային կապակցանյութերի, ինչպես նաև նրանց հիման վրա իրերի ստացման բնագավառում իրականացված աշխատանքների կրճատ արդյունքները: Ցույց է տրված կաուստիկ մագնեզիտի և կաուստիկ դոլոմիտի հիման վրա ստացված նյութերի և իրերի ջրակայունության բարձրացման հնարավորությունը: Նատրիումական հեղուկ ապակու և Հայաստանի լեռնային ապարների հիման վրա ստացված են խեցեղենի բարձրորակ փոխարինիչներ, ինչպես նաև մեկուսիչ և էլեկտրադիմադրողական մածուկներ թաղանթային տիպի էլեկտրատաքացուցիչ սարքերի պատրաստման համար: Բերված են ստացված նյութերի և իրերի հիմնական հատկությունները և աշխատանքների պատրաստվածության աստիճանն արդյունաբերության մեջ ներդրման համար:

**NEW MATERIALS AND PRODUCTS RECEIVED ON THE BASE  
OF LOCAL RAW MATERIALS**

**J. A. GEODAKYAN**

Hereafter there are performed the results of works with materials and products, received on the base of local raw materials and energy saving technologies:

**Water proof magnesia cement and products on its base** are receiving from imported caustic magnesite (CaO), magnesium chloride, received from processing of Armenian magnesium silicate rocks, stabilizer, worked out by the authors and several non-organic and organic fillers of local settings. Strength of received materials 55 - MPa, water proofness - more than 0.7. There are worked out technological conditions, enterprise standard and technological instructions of manufacturing of facing plates and floors.

**Dolomite binders** are receiving by thermal dissociation of local dolomites in temperatures: 650-750 °C – caustic dolomite, 750-850°C – dolomite cement and 850-900 °C – dolomite lime.

**Caustic dolomite** is the analogue of caustic magnesite (shuts by fluid of MgCl<sub>2</sub>), but because of low MgO has comparatively low binder properties. Solutions and concretes on its base and non organic filler base (different rocks. Stone, bricks) have strengthness on pressure up to 32 MPa and water proofness - 0.71.

**Dolomite cement and dolomite lime** shuts by water, but have comparatively low binder properties. That's why it is expected to use dolomite lime for receiving of caustic dolomite by autoclave, activity of which is 1.5 times higher than with common caustic dolomite.

**Cheap substitutes of ceramics** are receiving on the base of Armenian rocks and sodium liquid glass. By optimization of technological modes and correction of components are received materials, strengthness of curve of which achieves to 72.4 MPa, proofness in hot water - 98 % (after drying in 500°C). The work is on the stage of working out the production technology.

On the base of liquid glass and Armenian rocks there worked out electro-insulating and resistance pastes for **film electro heaters**. Worked out also constructions of heaters for different aims, technologies of paste and heaters manufacturing, technical and technological documents for manufacturing organization.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества. М., Стройиздат, 1984.
- [2] *Каминская А.Ю.* Технология строительных материалов на магниальном сырье. Вильнюс, Моклас, 1987.
- [3] *Геодакян Дж.А.* Патент Армении № 397 А2, 1997 // БИ №2 (на арм. яз.).
- [4] *James Geodakyan*, Armenia 2XXX Hi-Tech Directory, 2000, p. 66.
- [5] *Ацагорцян З. А.* Природные каменные материалы Армении., М., Стройиздат, 1967.
- [6] *Бутт Ю.М., Богомолов Б.И., Дворкин Л.И.* Вяжущие материалы Сибири и Дальнего Востока., Новосибирск, 1970, с. 179.
- [7] *Геодакян Дж.А., Петросян Б.В.* Химическая наука Армении на пороге XXI века. Сб. тезисов, Ереван, 2000, с. 91 (на арм. яз.).
- [8] *Певзнер Э.Д.* Комплексное использование доломитов в промышленности строительных материалов., Вильнюс, 1960, с. 22.
- [9] *Каминская А.Ю., Кубраков М.С.*, А.с. СССР, 833693, 1981 // БИ №20.
- [10] *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Производство и применение растворимого стекла, Л., Стройиздат, 1991.
- [11] *Куатбаев К.К., Путанов Г.Т.* Строительные материалы на жидком стекле. Алма-Ата, Казахстан, 1968.
- [12] *Татурбиев Б.Т.* Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций., М., 1988.
- [13] *Геодакян Дж.А.* // Гитутюн ев техника, 2001, №7-9, с. 26 (на арм. яз.).
- [14] *Геодакян Дж.А., Хримян Н.Г., Мартиросян А.А., Мягких Т.И.* Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания. “Пути совершенствования технологий полупроводниковых и диэлектрических материалов электронной техники”, Одесса, 1988, с. 97.
- [15] *Геодакян Дж.А.* Химическая наука Армении на пороге XXI века, Сб. тезисов, Ереван, 2000, с. 30 (на арм. яз.).
- [16] *Геодакян Дж.А.* Патент Армении № 1077 А2, 2001 // БИ №4 (на арм. яз.).