

УДК 622/.002.28

В.А. Тюльнин

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ШУНГИТА И ШУНГИТОВЫХ ПОРОД БЕЗ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Изучено взаимодействие тонкодисперстных шунгита и шунгитовых пород с различными связующими веществами как неорганической природы, так и органическими полимерами. Выявлены возможности создания агломерированных шунгитовых материалов со связующими, которые по своим свойствам мало бы отличались от материнских пород, но из них можно было бы получать различные изделия методами литья, вибропрессования и т.д.

Ключевые слова: шунгит, шунгитовые породы, шунгилит, магнезиальное вяжущее.

Семинар 25

Шунгит – национальный камень России, его единственное месторождение находится на Северо-Западе России (Карелия). Это эстетичный камень черного цвета с плотностью $2,1\text{--}2,4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и прочностью при сжатии $100\text{--}120 \text{ МПа}$. Шунгит обладает уникальным комплексом свойств: радиоэкранирующими, сорбционными, каталитическими, бактерицидными, камень электропроводен, оказывает оздоровительное действие на организм человека. Области практического использования шунгита и шунгитовых пород чрезвычайно многообразны, и сейчас насчитывается свыше 30 направлений их применения. Значительная доля этого камня используется в виде монолитных изделий, начиная от строительных изделий специального назначения (электропроводных, экранирующих и т.д.) и заканчивая сувенирной продукцией и изделиями типа женских украшений. Изготовление изделий из шунгита и шунгитовых пород, однако, сопряжено со значительными трудностями. При механической обработке (распиловке, шлифовании и полировании поверхности) материала высокодисперсные углеродные частицы,

проявляющие эффективное пигментирующее действие, загрязняют обрабатывающее оборудование и окружающее пространство. Кроме санитарно-гигиенических и экологических проблем при получении изделий существует еще одна, связанная с повышенной трещиноватостью шунгита.

В межкафедральной лаборатории «Синтеза стеклокристаллических материалов» Московского горного университета на протяжении последних 5 лет изучается взаимодействие тонкодисперстных шунгита и шунгитовых пород ($d \leq 0,1 \text{ мм}$) с различными связующими веществами как неорганической природы (портландцементом и его модифицированными аналогами, магнезиальным с различными ПАВ, серным), так и органическими полимерами (полиуретановыми, эпоксидными, акриловыми). Цель исследований – познание химических процессов взаимодействия и выявление возможности создания агломерированных шунгитовых материалов со связующими (высоконаполненные композиты), которые по своим свойствам мало бы отличались от материнских пород, но из них можно было бы получать различные изделия без меха-

нической обработки (методами литья, вибропрессования и т.д.). В таких композициях величина соотношения вяжущее / наполнитель должна быть минимальной. При этом вяжущее вещество должно быть подобрано и так трансформировано, чтобы имело место его хорошее совмещение с биполярной шунгитовой структурой.

Сопоставительный анализ вяжущих

Исследования показали, что из минеральных вяжущих наиболее эффективным является магнезиальное, а из органических полимеров – вяжущее на эпоксидной основе. Портландцемент и его модифицированные разновидности значительно уступают указанным вяжущим при получении высоконаполненных шунгитовых композитов: ниже прочность связывания шунгитовых частиц и эта прочность уменьшается с ростом содержания углерода в шунгитовой породе, а увеличение массовой доли цемента в композите влечет за собой отклонение свойств полученного камня от свойств материнского. Прочные высоконаполненные композиционные материалы с тонкодисперсным наполнителем можно получать лишь при использовании низкоуглеродных шунгитовых пород; с высокоуглеродными шунгитовыми породами массовая доля цемента в композите составляет 0,4–0,5, при этом зачастую даже при полном наборе прочности композит проявляет пигментирующее действие углеродных частиц.

Наиболее эффективными при получении каменных материалов с шунгитовыми породами являются, как уже отмечалось, магнезиальное вяжущее, эпоксидные и полиуретановые смолы. Массовая доля их в композите с наполнителем из высокоуглеродистой шунгитовой породы может составлять 0,20–0,15 и даже ниже. При

этом камни на магнезиальном вяжущем и органических полимерах, в отличие от портландцементных, трещиноустойчивы, износостойчивы, безусадочные при утверждении, а их поверхностные слои могут быть полированными. Сопоставительный анализ, базирующийся на практике работ с магнезиальными, эпоксидными и полиуретановыми вяжущими, показывает, что каждое из них имеет свои особенности, преимущества и недостатки, но по технологическим, экологическим и экономическим соображениям органические полимеры проигрывают магнезиальному вяжущему. Использование органических полимеров при получении композиционных материалов – нетехнологичный процесс: даже низковязкие смолы не позволяют создать удобоукладываемые подвижные массы, а «липкий» труднопреремешиваемый агломерат содержит воздушные включения, которые удаляются лишь вакуумированием. В технологическом процессе необходимо использовать органические растворители, которые совместно со смолами (особенно с полиуретановыми) образуют резкие по запаху и вредные для здоровья смеси. В целом, производство композиционных материалов на органическом связующем требует специального вакуумного оборудования и вентиляционных устройств с фильтрами. Существует также проблема утилизации отходов такого производства. В совокупности эти технологические и экологические аспекты являются главной причиной того, что органические вяжущие пока не нашли широкого использования в мировой практике для получения композиционных материалов. Указанными выше недостатками не обладает минеральное вяжущее на магнезиальной основе. В пользу его преимущества перед органическими го-

ворит и стоимость, которая более чем на порядок величины ниже стоимости органических смол.

Магнезиальное вяжущее и его взаимодействие с шунгитом

Магнезиальное вяжущее относится к первому классу вяжущих и, подобно портландцементу и его модифицированным аналогам, является материалом широкого назначения, прежде всего строительного.

Магнезиальное вяжущее представляет собой каустический магнезит (продукт обжига природного магнезита) или каустический брусит (продукт обжига брусита), затворенный на водном растворе хлористого магния, сернокислого магния или некоторых других солей. При отверждении такой солевой композиции образуется прочный цементный камень, именуемый магнезиальным или цементом Сореля.

Магнезиальный цемент – высоко-прочный камень, представляющий по своей структуре твердый раствор различных солей сложного химического состава, преимущественно гидратов оксихлоридов магния со спутано-волокнистой структурой. При взаимодействии каустического магнезита или каустического брусита с водным раствором хлорида магния образуются соединения: $3\text{MgO}\cdot n\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5\text{MgO}\cdot n\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гидроксохлорид магния $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, и остается непрореагировавшей некоторая часть неактивной MgO . Полимерноподобные волокнистые оксихлориды магния придают магнезиальному камню аномально высокую прочность при изгибе (до 20–25 МПа) и при растяжении (более 10 МПа), низкую истираемость ($0,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}$), трещиноустойчивость, беспыльность. Рентгенофазовые, электронно-микроскопические и ИК-спектроскопические исследования показывают, что при использовании водных растворов высо-

кой плотности в большей мере образуются оксихлориды $3\text{MgO}\cdot n\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $5\text{MgO}\cdot n\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а при низкой плотности $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. Поэтому в первом случае формируется камень с аномально высокими прочностными характеристиками. Высокопрочное состояние камня является термодинамически неустойчивым в связи с образованием в нем метастабильных фаз. Переход метастабильных фаз в стабильные может привести к самоизвольному разрушению камня; особенно этот процесс интенсивно происходит при действии влаги, в частности, при контакте магнезиального камня с влажным основанием. В настоящее время нами, совместно с ведущей в России фирмой по использованию магнезиальных материалов (НПП «Магилит», Москва) разработаны рецептуры составов и технологические приемы, позволяющие целенаправленно формировать прочный камень с термодинамически равновесной структурой, который имеет низкую величину водопоглощения и неразрушающийся при длительном контакте с водой. Исследование взаимодействия магнезиального вяжущего с шунгитом и шунгитовыми породами проводились нами с использованием шунгитовых порошков разной степени дисперсности и с различным содержанием углерода (категорий II–VI [1]). Большая часть работ выполнялась на порошках Зажогинского месторождения с высоким содержанием углерода: фракция 0–100 мкм, а также фракция 0–30 мкм (ООО «Меандр» ТУ 2169-001-73698942-2005) для резинотехнической, лакокрасочной и полимерной промышленности. Минеральный состав (мас. %): шунгитовый углерод – 30, кристаллический кварц

– 40, силикаты – 27, сульфиды – 3 (пирит).

Шунгитовая порода необычна по своей структуре, в которой некристаллический углерод с фуллереноподобными и фуллереновыми молекулами образует матрицу, а высокодисперсные частицы кварца и силикатов равномерно распределены в этой углеродной матрице. Такая двухфазная структура биполярна и *a priori* можно ожидать, что шунгитовые порошки должны хорошо совмещаться как со всеми органическими, так и со всеми неорганическими веществами, в том числе и с магнезиальным связующим. Исследования не подтвердили такое мнение: шунгит чрезвычайно специфично взаимодействует с веществами разной природы, а хорошей совместимости его с магнезиальной структурой можно достичь лишь модифицированием шунгита поверхностноактивными веществами. В процессе подбора ПАВ использовались как органические, так и неорганические вещества различной структуры: дифильного (биполярного) типа с разными функциональными группами, органические молекулы с чередующимися полярными и неполярными группами с двойными и сопряженными ~~Модифицированию~~ различными присадками подвергалось и магнезиальное вяжущее, изучалась его адгезия к поверхностям разной природы и структуры. Данные не подтверждают расхожее мнение о том, что это вяжущее имеет высокую адгезию практически ко всем веществам как органического, так и неорганического происхождения и совместимо с любыми видами заполнителей. В частности, магнезиальное вяжущее в его исходном (немодифицированном состоянии) имеет очень низкую адгезию к цветным металлам, резине, пласти-

кам, органическому стеклу, и очень специфично ведет себя по отношению к шунгитовому веществу и шунгитовым породам с различным содержанием углерода.

Известно, что шунгит обладает необычной структурой, в которой аморфный углерод с фуллереноподобными молекулами образует матрицу, а высокодисперсные частицы кварца и силикатов (со средним размером ~ 1 мкм) равномерно распределены в этой углеродной матрице. Фуллерен имеет сетчато-шарообразную форму и микроскопически малый размер (диаметр – 0,7 нм). Атомы углерода связаны друг с другом прочной ковалентной связью. Самая распространения, а, следовательно, самая устойчивая структура C_{60} имеет замкнутую сферическую поверхность, содержащую 12 правильных пятиугольников и 20 неравносторонних шестиугольников (рис. 1, а). Существуют также фуллерены C_{70} , C_{76} , C_{84} . Двухфазная, биполярная структура шунгита и шунгитовых пород и наличие в них необычных по своему строению фуллереноподобных и фуллереновых молекул шарообразной формы придают этой горной породе комплекс уникальных свойств. Так, высокие сорбционные свойства шунгитов легко объяснимы поглощением (абсорбцией) сферическими фуллереновыми молекулами атомов различных веществ. Например, известно образование фуллеридов щелочных металлов A_3C_{60} (где $A = K$, Rb , Cs) с гранецентрированной кубической решеткой, $A_6 C_{60}$ с объемноцентрированной решеткой, (рис. 1, б). Связь атомов металла с молекулой фуллерена ионная.

При затворении магнезиальной массы с наполнителем из высокоуглеродистых шунгитовых порошков категорий II и III происходит взаимоот-

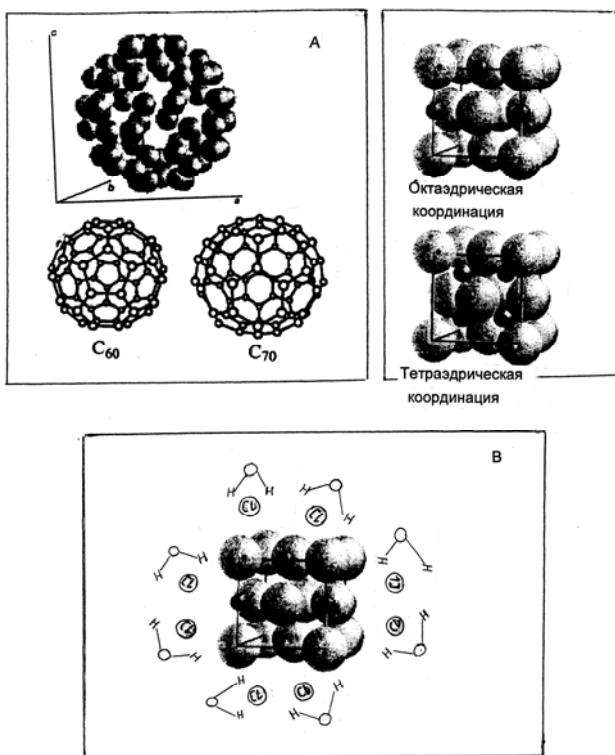


Рис. 1. Строение фуллереновых молекул (А), фуллеридов щелочных металлов (Б), хлорида фуллерида магния (В)

ждают такое заключение: предельная прочность при сжатии через 30 суток

составляет – 25–28 МПа, что в 2,5–3 раза ниже прочности магнезиальных материалов с минеральными наполнителями.

Большое количество раствора хлористого магния, используемого при затворении магнезиально-шунгитовой массы, отрицательно сказывается на декоративных качествах получаемого камня. На его поверхности, при контакте с воздухом образуется белесый налет карбоната магния («высолы»).

Негативное влияние немодифицированной углеродной фазы шунгитовой породы на процесс затворения магнезиальной массы и формирования камня гипотетически можно объяснить следующим образом.

В водном растворе хлористого магния фуллереноподобные и фуллереновые молекулы углеродной части шунгита, являясь эффективными сорбентами, поглощают ионы Mg²⁺, образуя положительно заряженные фуллериды магния (рис. 1, в); положительные заряды на фуллеридах компенсируются зарядами ионов Cl⁻, располагающихся с внешних сторон сфер фуллеридов. Иными словами, ионы Mg²⁺ и Cl⁻ в первую очередь идут не на формирование гидратов оксихлоридов магния (совместно с активной частью MgO), ответственных

торжение вяжущей и наполнителя. Только при длительном тщательном

перемешивании и с использованием некоторых технологических приемов получается вязкая «липкая» масса, для увеличения подвижности которой идет аномально большое количество солевого раствора. Взаимоотторжение вяжущего и наполнителя ослабевает с уменьшением углерода в шунгитовой породе. Масса с высокоуглеродным шунгитовым порошком медленно отверждается и набирает прочность, при этом даже через 30 и более суток выдержки в естественных воздушных условиях образовавшийся камень проявляет пигментирующее действие. Это означает, что углеродные частицы слабо скреплены магнезиальным вяжущим. Данные о механической прочности подтвер-

за формирование прочного камня, а на образование ассоциированных структур с фуллеренами – хлоридов фуллеридов магния. Такие ассоциированные структуры не участвуют в образовании полимерной сетки совместно с MgO. Только после насыщения углеродной части шунгита ионами Mg^{2+} и Cl^- , последние идут на образование оксихлоридов магния. Этим объясняется повышенное количество хлорида магния, идущее на затворение магнезиально-шунгитовой массы, рост удельного объема массы и взаимоотторжение вяжущего и наполнителя. Отрицательно влияет присутствие хлоридов фуллеридов магния в массе и на процесс ее отверждения.

Опыт работ по созданию высоконаполненных композиционных материалов показал, что хорошая совместимость магнезиального вяжущего с шунгитом, и получение камня со свойствами, близкими к свойствам материнского, может быть достигнуто при введении специальных активных химических добавок или ПАВ, которыми предварительно обработан шунгитовый наполнитель. Эффективность действия некоторых модифицирующих добавок на шунгит категории III была показана ранее в работе [2].

Высоконаполненный композиционный материал «Шунгилит» и получение изделий из него

Подобраны модифицирующие добавки с различными функциональными группами, позволяющие получать высоконаполненный композит на магнезиальном вяжущем с наполнителем из шунгита и шунгитовых пород с различным содержанием углерода. Модифицирующие добавки подобраны с учетом особенностей строения шунгитовых пород, их фуллереноподобной структуры углеродной части, особенностей магнезиального вяжу-

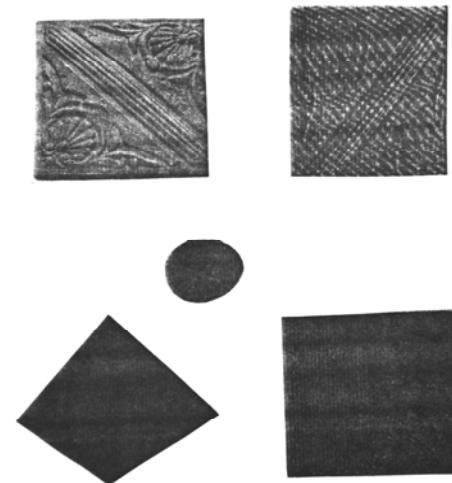


Рис. 2. Фотографии образцов некоторых изделий из шунгилита

щего и механизма отверждения композиционного материала. Материал имеет минимальную величину соотношения вяжущее/наполнитель, и его свойства максимально приближены к свойствам материнской шунгитовой породы. Такой материал назван нами «Шунгилитом».

Шунгилит дополнительно обладает комплексом новых качеств, позволяющих расширить область использования шунгитовых пород:

- имеет высокую совместимость с конструкциями из стали чугуна (что обеспечивает надежный электрический контакт без клея и герметика), стекла, керамики, бетона, дерева; величина адгезионной прочности в 2–2,5 раза превышает таковую для магнезиальных материалов без модифицирующих добавок с минеральным наполнителем;
- трещиноустойчив;
- технология позволяет получать изделия из шунгилита практически любой формы и габаритов;

- поверхность шунгилитового изделия может быть создана матовой или глянцевой без механической обработки (шлифовки, полировки, гравировки и не имеет «высололов»).

На рис. 2 представлены фотографии образцов некоторых изделий из шунгилита.

Технология получения материала и изделий из него проста, отличается экологической чистотой и включает следующие операции: дозирование компонентов и активных химических добавок, их перемешивание в смесителе в сухую в течение 5–7 минут, затворение полученной смеси на водном растворе хлорида магния плотностью 1,17–1,30 кг/л. Далее масса переносится в подготовленную форму той или иной конфигурации и размеров и отверждаются в естественных условиях при комнатной температуре.

За 1 сутки масса набирает 30–40 % максимальной прочности, а полный набор происходит за 28 суток.

Формирование изделия из композиции и состояние поверхности зависят от консистенции затворенной массы и осуществляются методами:

лития в формы (при осадке стандартного конуса $OK > 16$ см), вибровоздействия ($2 < OK < 5$), вибропрессования, прессования (жесткая смесь).

Области применения шунгилита:

- строительство специальных военных и гражданских объектов (бункеры, здания, переговорные комнаты и т.д.), обеспечивающих защиту электронных систем от несанкционированного доступа, защиту персонала от информационного воздействия внешних источников;
- изготовление защитных экранов от воздействия полей радиочастотного диапазона с частотой от 30 МГц и выше (излучения мобильных и радиотелефонов, электросетей, компьютеров, радиоспектрометров и т.д.);
- изготовление токопроводящих, искробезопасных, биоцидных покрытий изделий и конструкций, в том числе токопроводящих наливных полов;
- использование в качестве отделочного материала для лечебно-оздоровительных учреждений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск, 2002. – С. 50
2. Патент РФ №22332557 С04В 28/30 С04В 111:20, 29.01.2003. **ГИАБ**

Коротко об авторе

Тюльгин В.А. – доктор химических наук, профессор Московского государственного горного университета, ud@msmu.ru
Moscow State Mining University, Russia

