

Научно-исследовательский журнал «**Chemical Bulletin**»

<https://cb-journal.ru>

2024, Том 7, № 1 / 2024, Vol. 7, Iss. 1 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

Шифр научной специальности: 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки)

УДК 622.73; 621.315.613.4

DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-1-4-21

Композиционные материалы на основе природных хризотиловых волокон

^{1, 2} Пуненков С.Е., *

¹ ПАО «Ураласбест», г. Асбест,

¹ Уральский государственный горный университет,

* Ответственный автор E-mail: ore-dressing@control.uralasbest.ru

Аннотация: рассматривается технология производства, проблемы развития хризотиловой и хризотилцементной отраслей в странах СНГ. В статье приводятся сведения о составе и свойствах природных хризотиловых волокон, данные по качеству сырьевых материалов цемента и хризотиловых волокон, поставляемых на хризотилцементные предприятия, характеристики суспензии, полуфабриката и свойства затвердевших хризотилцементных изделий.

Цель исследований – изучение влияния внешних и внутренних факторов, рисков на развитие хризотил-асбестовую отрасль, на рынок сбыта. Выявление зависимости влияния параметров хризотилового волокна и цемента на качество готовых хризотилцементных изделий.

Анализ научной литературы, анализ действующего производства, идентификация и мониторинг качества сырья и готовой продукции, сравнительный анализ рынков производства и потребления.

Ключевые слова: хризотиловые волокна, распушка, портландцемент, армирование, пигменты, гидрофобизатор, хризотилцементные изделия, магистральные трещины, высолы, риски, рынок

Для цитирования: Пуненков С.Е. Композиционные материалы на основе природных хризотиловых волокон // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 1. С. 4 – 21. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-1-4-21

Поступила в редакцию: 14 ноября 2023 г.; Одобрена после рецензирования: 15 января 2024 г.; Принята к публикации: 30 марта 2024 г.

Composites materials based on natural chrysotile fibers

^{1, 2} Punenkov S.E., *

¹ PJSC Uralasbest, Asbestos,

¹ Ural State Mining University,

* Corresponding author E-mail: ore-dressing@control.uralasbest.ru

Abstract: the article discusses the technology of production, the problems of the development of chrysotile and chrysotile cement industries in the CIS countries. The article provides information on the composition and properties of natural chrysotile fibers, data on the quality of raw materials of cement and chrysotile fibers supplied to chrysotile cement enterprises, characteristics of suspension with them, semi-finished product and properties of solidified chrysotile cement products.

The purpose of the research is to study the influence of external and internal factors, risks on the development of the chrysotile-asbestos industry, on the sales market. Identification of the dependence of the influence of the parameters of chrysotile fiber and cement on the quality of finished chrysotile cement products.

Analysis of scientific literature, analysis of current production, identification and monitoring of the quality of raw materials and finished products, comparative analysis of production and consumption markets.

Keywords: chrysotile fibers, fluff, portland cement, reinforcement, pigments, hydrophobizator, chrysotile cement products, main cracks, seedlings, risks, market

For citation: Punenkov S.E. Composites materials based on natural chrysotile fibers. Chemical Bulletin. 2024. 7 (1). P. 4 – 21. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-1-4-21

The article was submitted: November 14, 2023; Approved after reviewing: January 15, 2024; Accepted for publication: March 30, 2024.

Введение

Создание шиферных – хризотилцементных изделий в конце 19-го – в начале 20-го столетий можно назвать важным событием в мировой инженерной практике в связи тем, что этот простой двухкомпонентный материал имеет длительное время эксплуатации. Образцы первого шифера стоят в костеле австрийского г. Феклабрук с 1901 года до сих пор без повреждения. Большим достоинством шиферных изделий, прежде всего – листов и труб, являются их биостойкость, безопас-

ность и долговечность. Изделия не выделяют и не пропускают токсинов и газов, огнестойки и радиационно безопасны, имеют хорошие тепло- и энергосбережение, выдерживают перепады температуры и влажности, не гниют, не ржавеют, бесшумны в эксплуатации, просты в применении, имеют низкую цену по сравнению с другими кровельными материалами, особенно с металлом или керамической черепицей. Реальные сроки эксплуатации изделий из шифера – 50 и более лет.

В начале XX века австрийский инженер Людвиг Гатчек запатентовал свое изобретение на изготовление асбосцементных плит и назвал свое изделие «Eternit» «Энтернит» или «шифер» (асбосцементные изделия) изготовленный из асбеста и цемента, в XX веке был исключительно долговечен по сравнению с другими кровельными материалами, причем прочность его со временем не снижалась. В XXI веке хризотилцементные изделия, в том числе шифер, сайдинг и другие асбосцементные изделия являются важными и незаменимыми с точки зрения экономичности, термостойкости, пожаробезопасности материалом для строительной индустрии.

В России первые шиферные изделия были изготовлены в виде лёгкой асбосцементной кровельной черепицы на заводе «Террофазерит» в 1908 году в г. Брянске и назывались «искусственным шифером» или «террофазеритом». Плитки имели толщину 4 мм и изготавливались разных размеров – 30x30, 40x40 см. При производстве шифера в смеску входило 19% хризотил-асбеста и 79% портландцемента. Брянский серый шифер начала 20 века выдерживал температуру нагрева +800°C и 25 циклов попеременного замораживания при -20°C и оттаивания без видимых признаков разрушения. Шифер имел прочность на разрыв 95-110 кг/см² и на удар – 1,5-1,6 кгс/см², также он обладал морозостойкостью, огнеупорностью, изоляционными свойствами, устойчивостью к атмосферным воздействиям. Основной химический состав брянского шифера – «террофазерита» был следующим: SiO₂ -16,8%, CaO – 50,3% и так далее.

Запуску Брянского асбосцементного завода "Террофазерит" в начале XX века помогло открытие в 1901 г. в г. Брянск завода по производству портландцемента. Производился он из смеси мела

и глины с природной влажностью 25-30%, без предварительного высушивания сырья. Первой Российской продукцией завода были плоские глинисто-сланцевые плитки для кровель зданий и сооружений. Оба завода находились территориально рядом друг с другом и близко к железнодорожной станции Брянск II, что обеспечило удобную логистику для поставки на брянский шиферный завод уральского хризотил-асбеста и сбыта готовой продукции [1].

Материалы и методы исследований

Хризотил относится к одному из весьма широко распространённых в природе видов асбеста, к группе серпентинитов. Содержание воды в асбесте группы серпентина – хризотила составляет 13-14,5%. Именно хризотил-асбест наиболее широко применяется для изготовления различных материалов. В связи с этим его добыча в мире составляет более 98% от общемирового производства асбестов [2].

В целом для производителей хризотиловых волокон и хризотилцементных изделий общие стоят задачи. Это снижения себестоимости и улучшения качества выпуска готовой продукции, расширения его ассортимента и рынков сбыта.

Хризотиловые нанотрубки образованы в основном в результате образования двух оксидов Mg и Si и представляют собой нано волокна в виде полых трубочек-фибрилл диаметром 2,6*10-5 мм. Внутренний диаметр трубочек равен 70-130 Å, а их средний внешний диаметр 384-260 Å, толщина стенки 157Å, число двойных слоев 21Å. Трубочки хризотила почти все параллельно расположены другу. Хризотиловые нанотрубки – это природный материал, продукт образования горных пород. Твердость сырьевого минерала хризотил-асбеста по шкале Мооса равна 2,5-3,5, его плотность 2,4-

2,6 г/см³. Молекулярная масса хризотила: 277,11 г/моль. Прочность хризотиловых волокон на разрыв равна 1700–3600 МПа. Средние значения модуля упругости хризотил-асбеста колеблются от 1664 до 2184 МПа. Температура плавления волокон достигает 1450–1550°C, а их эластичность и прочность сохраняются до температуры 700°C.

Хризотиловый асбест по химическому составу это водный силикат магния (гидросиликат магния) - $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он может содержать примеси Fe_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO , MnO , CaO , Na_2O , и K_2O . В зависимости от количества в хризотиле железа, волокна подразделяются на мало-железистые (суммарное содержание FeO и Fe_2O_3

обычно не превышает 0,5 %) и железистые (суммарное содержание FeO и Fe_2O_3 более 0,5%). Часть FeO в хризотиловом волокне изоморфно замещает MgO . Другая количественная часть железа связано с механической примесью магнетита, реже хромита. Свойства физико-механические хризотилового волокна зависят от наличия вредных примесей и количества в хризотиле MgO и SiO_2 , FeO и Fe_2O_3 , содержание конституционной воды и т.д. Известны три вида хризотила: клинохризотил (clinochrysotile), ортохризотил (orthochrysotile) и парахризотил (parachrysotile). На рис. 1 дана химической структуры хризотил-асбеста.

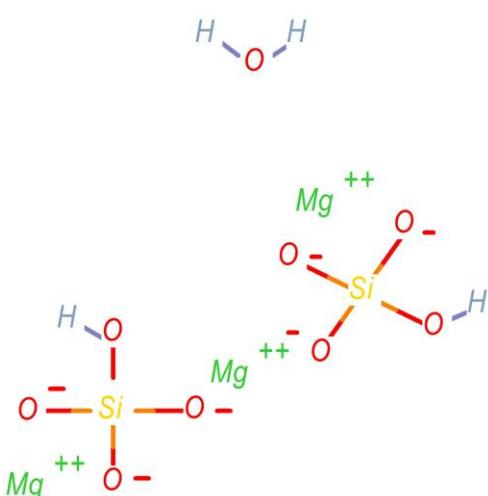


Рис. 1. Химическая (молекулярная) структура хризотил-асбеста.

Fig. 1. Chemical (molecular) structure of chrysotile asbestos.

Наиболее важные химические элементы хризотил-асбеста, обеспечивающие ему лучшие текстурные, армирующие и прочностные характеристики в твердеющем портландцементе: оксид железа, оксид магния, кристаллизационная вода и

адсорбированная вода, удерживаемая в технологических процессах.

Химический состав Баженовского, Кiemбаевского и Джетыгаринского хризотил-асбеста по данным 2023 г. представлен в табл. 1:

Таблица 1

Химический состав хризотиловых волокон из разрабатываемых в России и Казахстане месторождений, %.

Table 1

Chemical composition of chrysotile fibers from deposits developed in Russia and Kazakhstan, %.

	Окислы	Месторождения Россия и Казахстана		
		Баженовское	Джетыгаринское	Киембаевское
1	SiO ₂	42,1	44,4	44,69
2	MgO	41,99	39,33	39,86
3	Al ₂ O ₃	0,53	0,84	0,3
4	Fe ₂ O ₃	1,3	1,88	1,54
5	FeO	0,24	0,49	0,42
6	CaO	0,03	Следы	следы
7	K ₂ O + Na ₂ O	Следы	Следы	следы
8	H ₂ O + 105° (хим. связ.).	12,99	12,03	12,02
9	H ₂ O – 105°(адсорбционная)	1,42	0,8	0,7

На территориях бывшего СССР и СНГ находятся три месторождения хризотилового асбеста: в России, на Урале, самое большое в мире – Баженовское (ПАО "Ураласбест"), в Оренбургской об-

ласти - Киембаевское (ОАО "Оренбургские Минералы"), а в Казахстане – Джетыгаринское (АО «Костанайские Минералы»). Они производят 79,0% всего хризотил-асбеста в мире, рис. 2.

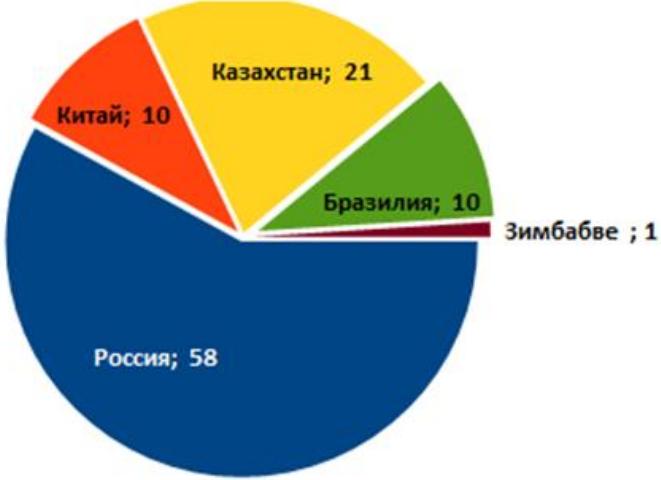


Рис. 2. Динамика мирового производства хризотил-асбеста в 2021 г.

Fig. 2. Global chrysotile asbestos production dynamics in 2021.

Годовой объем производства хризотил-асбеста в России в 2023 г. составил 598 тыс. тонн, потребление его в России от этого объема менее 30% и более 70% произведенного хризотилового волокна

поставляется в страны СНГ и в дальнее зарубежье. В основном поставка российского хризотил-асбеста идет Азиатско-Тихоокеанский регион (Юго-Восточную Азию) – Индия, Китай, Индоне-

зия, Вьетнам, Шри-Ланка, Филиппины, Бангладеш, Таиланд, Пакистан, Лаос и т.д. На внутреннем рынке России и Казахстана хризотил-асбест применяется для производства асбестоцементных изделий до 90%. При этом около 7 % хризотиловых волокон применяется для получения фрикционных изделий – тормозных колодок и накладок для механизмов сцепления и около 3% для производства мастик, герметиков, декинга, напольных покрытий и т.д. Ежегодно в России товарной продукции из хризотила производится на сумму более 150 млн. долларов США, в Казахстане на сумму более 43 млн. долларов США и в США на сумму более 4 млн. долларов США [3, 4].

Результаты и обсуждения

В Баженовском хризотил-асбесте присутствует самое большое количество оксида магния, самое низкое в волокнах Джетыгаринского хризотила. И, наоборот, в волокнах Баженовского хризотил-асбеста самое низкое количество оксида железа, и больше всего его в волокнах Джетыгаринского хризотила. Содержание природной и технологической воды самое высокое у хризотиловых волокон Баженовского месторождения. Все это и определяет более мягкую текстуру волокон Баженовского хризотил-асбеста. Они имеют после добычи большую длину, более распушены, имеют большую удельную поверхность. И все это при меньших затратах энергии на их подготовку. Наиболее жесткая структура у Джетыгаринских волокон, но они менее насыщены мелкодисперсной пылью, требуют больше энергии, времени для расpushки.

В связи с различием свойств хризотил-асбеста вышеперечисленных трех месторождений несколько отличаются показатели прочности волокон. Где, прочность хризотил-асбестового волокна характеризуется модулем упругости и механиче-

ской прочностью на разрыв. В связи с этим хризотил-асベストовые волокна делятся на три разновидности: нормальный – с хорошей прочностью (механическая прочность на разрыв 2800–3600 МПа), ломкий – с пониженной прочностью (механическая прочность на разрыв 1700–2200 МПа), полуломкий и продольный средней прочности (механическая прочность на разрыв 2200–2800 МПа). Это определяет области их применения и дозировки в производстве хризотилцемента. Тем не менее, при всех различиях данных видов добываемого асбеста, все они и именно только волокна хризотилового асбеста обеспечивают шиферу самые большие преимущества по свойствам [5, 6].

Хризотилцемент. Присутствие в цементной матрице армирующих хризотиловых волокон делает хризотилцемент композиционным материалом. Адгезионные и прочностные характеристики волокон из любого указанного хризотил-асбеста трех месторождений в смесях с тонкомолотым цементом дают готовым хризотилцементным изделиям многочисленные и высокие эксплуатационные свойства. Это показатели: статическая и динамическая прочность, трещиностойкость, пожаробезопасность и долговечность, морозостойкость, тепло- и звукоизоляция, кислото- и щелочестойкость, электроизоляционные и диэлектрические свойства. Изделия с хризотиловыми волокнами также имеют и ряд других полезных свойств: бактерицидность, нетоксичность, защиту от радиации. Все это подтверждено мировой практикой.

При производстве хризотилцементных изделий используются два основных сырьевых компонента: хризотил-асбест и портландцемент. Основная продукция отрасли – плоские и волнистые, непрессованные и прессованные листы, а также – хризо-

тилцементные трубы. При изготовлении листов в сырьевые смеси вводится 13- 15% хризотил-асбеста, при производстве труб – 17-18%. Для всей этой продукции применяют в основном хризотил-асбест 3 – 6 групп: для листов в основном применяют хризотил-асбеста 5-6 групп, для производства труб – преимущественно хризотил-асбест 3-4 групп.

Применение хризотилцемента. Хризотилцементные листы разного размера применяются больше для стен зданий и кровель. Большеразмерные и конструкционные изделия, усиленный шифер используются при изготовлении стеновых и каркасных панелей, фасадных и декоративных листов, изделий специального назначения, например, электроизоляционных деталей, плит для заборов.

Трубы изготавливаются напорные и безнапорные диаметром от 100 до 500 мм, используются они для транспортировки питьевой и технической воды, в качестве опор при сооружении зданий. Безнапорные трубы, как эффективная альтернатива стальным, применяются для канализации, дымоходов, мусоропроводов, для прокладки телефонных кабелей, сооружения столбчатых фундаментов для небольших строений и в качестве опорных столбов для заборов. Напорные трубы используются для газопроводов, водопроводных, технических и питьевых целей, канализационных, мелиоративных и оросительных вентиляционных систем и в качестве обсадных труб для колодцев. Они обладают большой прочностью, хорошо выдерживают напор, не подвержены коррозии, стойки к длительному воздействию горячей воды и имеют длительный срок службы - более 30-35 лет. Эти трубы высоко надежны при температуре воды до +130°C и при минусовой температуре окружающей среды в разных климатических условиях,

например, в Якутии с морозами до - 65°C. В мире до 2000 года проложено более 2,5 млн км хризотилцементных труб. Например, около 40000 км для питьевого водоснабжения в Нидерландах, более 1,5 млн км в России и 250000 км в Казахстане, в Канаде более 700000 км.

Все хризотилцементные изделия выгодно отличаются от металлических и полимерных изделий своими более высокой щелочестойкостью, большей долговечностью и безопасностью, защищают от радиации. Они в несколько раз дешевле металла, черепицы, керамических плиток и других материалов. Хризотилцементные листы просты в ремонте, позволяют ликвидировать локальные повреждения без нарушения общего покрытия, надежно адаптированы во всех климатических регионах мира.

В России многие десятилетия широко производятся и используются неокрашенные и окрашенные шиферные изделия. Общая доля окрашенных изделий в различных покрытиях кровлях, стенах, заборах порядка 55%, а в малоэтажном и сельском строительстве – до 80%.

При изготовлении текстильных изделий, плетенных и тканевых набивок, электроизоляционных лент и шнурков, дисков сцепления, тормозных лент применяются хризотиловые волокна 0-3 группы.

Хризотиловые волокна с 0 по 3 группу используются в микроармировании ячеистых материалов, а именно в микроармирование пены с целью повышающий её качественные показателей для получения ячеистых бетонов (пенобетона).

Из хризотил-асбеста 4-ой и 5-ой группы изготавливают хризотиловую бумагу и картон. Хризотил 3-ей и 4-ой группы используется для производства хризотилорезиновых листов (клингерита), термоизоляционных материалов (хризотиловой

вавты, теплоизоляционного шнура, хризотилового гофрированного картона). Из хризотила 5–7-ой группы в комплексе с диатомитом, другими материалами и минеральными веществами изготавливаются теплоизоляционные и термоизоляционные материалы, резинотехнические и минерально-полимерные композитные изделия (декинг, шпалы, заборные доски, лаги, террасные доски, штакетники, фасадные панели), пластмасс, линолеум, хризотилбитумные материалы (рубероид, стабилизирующие добавки в асфальт, облицовочные и напольные плиты, наполнители, ремонтно-восстановительные составы, мастики, пеноасбест, асфальтобетонные, строительные и с каменноугольными смолами смеси, штукатурно-напыляемые составы, краски, хризотилмагнезиальные порошки, клеи, одеяла и т.д. Хризотил специального назначения (марок АСН-3, АСН-4, АСН-5, АСН-6, АСНП-5) применяется для производства конструкционных kleев, диафрагм хлорных электролизеров, звуко- и шумопоглощающих прокладок, производства паронита, безусадочных прокладок к двигателям внутреннего сгорания. При изготовлении сепараторной бумаги применяется в авиа- и судостроении употребляется обезжелезненный апоультрамафитовый хризотил марки АХО-2, который производит ПАО «Ураласбест» [7, 8].

При существующих технологиях обогащения хризотиловых руд все мелкоизмельченные фракции пыли и «гали» полностью не удаляются и присутствуют в распущенном товарном хризотиле. Это следствие высоких адгезирующих характеристик хризотил-асbestовых волокон. Они удерживают на себе эти частицы и при классификации на грохотах или обезгаливателях продуктов обогащения и при отсасывании их воздушным потоком

в пневотранспорт. Засоренность расщепленных волокон мелкоизмельченной и зернистой породой тем сильнее, чем больше удельная поверхность волокна в товарном хризотиле.

Текстура хризотиловых волокон, зависящая от степени сохранности пучков хризотил-асбеста в процессе его первичной обработки, одна из важнейших качественных характеристик товарного хризотил-асбеста. Определяется она по скорости фильтрации воды через навеску хризотила в приборе «Шоппер-Риглера» или на установке «УФА».

Для определения объема во влажном состоянии товарного хризотил-асбеста применяется лабораторный прибор «Инвертор». Он дает представление о длине, степени распушки и чистоте хризотилового волокна. Степень распушки хризотилового волокна определяется на лабораторном приборе «Элютиатор» или «КРАВ», «ПСХ-2». Удельную поверхность хризотилового волокна устанавливают на лабораторном оборудовании «Рапид-Тестер» («ОПА»). Прочность хризотиловых волокон в хризотилцементе детерминируется на приборе «Диллон».

Товарный хризотил – это смесь волокон различной длины и их агрегатов. В зависимости от длины волокон и содержания пыли и «гали» в нем, он разделяется на группы и марки. Все просеянные через сита хризотиловые волокна для формирования товарной продукции делятся по их средней длине на девять групп: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 6к и 7. Фракционный состав каждой группы с 0 по 6 и 6к определяется на хризотил добывающих предприятиях мокрым способом на пятиситном гидроклассификаторе «Бауэр-Мак-Нетт» или «Тернер-Ньюолл», а при сухом рассеве – на АДА-02, контролльном аппарате и ПК-2А. Хризотил-асбест 7 группы в зависимости от насыпной плотности де-

литься на четыре марки, которые определяются на установке для определения насыпной плотности.

В маркировке хризотил-асбеста (табл. 2) содержатся группы, прописные буквой и цифрами, разделенные дефисами. Буква А обозначает наименование материала хризотил-асбест. Буква К – способ получения хризотил-асбеста из продуктов пылеосадительных устройств. Буква М указы-

вает на повышенное содержание массовой доли фракции менее 0,4 мм. Первая цифра показывает группу, вторая указывает гарантированный минимальный остаток на основном сите контрольного аппарата для хризотил-асбеста групп 0-6, бк и насыпную плотность для хризотил-асбеста 7-й группы. Она же определяет и марку хризотила.

Таблица 2

Группы и марки хризотил-асбеста согласно ГОСТу 12871-93 стран СНГ (с дополнениями 2006, 2007 г.).

Table 2

Groups and brands of chrysotile-asbestos according to GOST 12871-93 of the CIS countries (with additions 2006, 2007).

Группа	Марка	Группа	Марка	Группа	Марка
0	A-0-80	4	A-4-40	6к	A-6K-45
	A-0-55		A-4-30		A-6K-30
1	A-1-75		A-4-20		A-6K-20
	A-1-50		A-4-10		A-6K-5
2	A-2-30		A-4-5	7	A-7-300
	A-2-22	5	A-5-80		A-7-370
	A-2-15		A-5-70		A-7-450
	A-2-10		A-5-65		A-7-520
3	A-3-75		A-5-60		
	A-3-70		A-5-55		
	A-3-60		A-5-50		
	A-3-50	6	A-6-45		
			A-6-40		
			A-6-40M		
			A-6-30		
			A-6-20		

Установлено, что при производстве всех видов хризотилсодержащих материалов и изделий на качество продукции влияет характеристика и свойства портландцемента, длина хризотиловых волокон и их насыщенность мелкодисперсной пы-

лью. Особенно это относится к затвердевшей цементной матрице хризотилцемента.

Безнапорные хризотилцементные трубы производятся следующими марками: обычные по толщине стенки трубы БНТ и тонкостенные с мар-

кировкой БНТТ. Все они должны соответствовать величине испытательного гидравлического давления 4 и более кг.см/см², нагрузки на раздавливание - 350 и более 600 кгс.

Качественные параметры характеристик хризотилцементных труб выражены следующими показателями: температурой транспортируемых веществ до 115°C, наружным диаметром 116-514 мм, рабочим давлением 0,3-1,6 МПа; величиной гидравлического давления при испытании на водонепроницаемость от 1,2 до 5,3 МПа; нагрузкой на раздавливание от 800 до 3900 кгс.

Для безнапорных хризотилцементных труб (диаметром 100 и 150 мм) минимальная нагрузка на изгиб составляет 180 и более 400 кгс, а для напорных хризотил цементных труб он выше и составляет 400 и более 1220 кгс.

Напорные трубы и муфты производятся как для водопроводов, так и для теплопроводов. Показатель теплопроводности для напорных хризотилцементных труб (0,8 ккал/м*ч*град) существенно – в 60 и более раз – ниже, чем у стальных. Срок службы у хризотилцементных труб намного выше – 25 и более лет, чем у стальных (6-8 лет) и существенно (в 2-4 раза) ниже их стоимость, чем у стальных и полимерных труб. Напорные хризотилцементные трубы в зависимости от устойчивости к давлению делятся на четыре вида: ВТ6 – давление 0,6Мпа, ВТ9 – давление 0,9Мпа, ВТ12 – 1,2Мпа, ВТ15 – 1,5 МПа.

Хризотилцементные трубы более устойчивы к внешним воздействиям по сравнению со стальными. Они не подвержены гниению, развитию бактерии и грибков, защищены от коррозии, не проводят электрический ток, на них отсутствует конденсат при движении холодной воды, низкий коэффициент температурного удлинения. Также они

устойчивы к щелочной и слабокислой среде, не требуют спаечных и сварочных работ при монтаже. Не теряют свою функциональность при давлениях до 58 атмосфер и температурных показателях выше +200°C. Внутренняя поверхность напорных хризотилцементных труб не «застаивает» различными транспортируемыми продуктами, что позволяет избежать дополнительного гидравлического сопротивления [9].

Шиферные листы изготавливаются по ГОСТу 30340-2012: листы плоские – ЛП, непрессованные – НП и прессованные П. Также выпускаются волнистые листы с обозначением: ВО – волновой обыкновенный с размером 1200x680 мм имеют две основные марки – 40/150 и 54/200, с профилем листов 40/150 и 54/200. В них первые цифры 40 и 54 обозначают высоту волны, а вторые цифры – шаг волны (S) – 150 мм. Выпускаются и следующие волнистые листы: УВ – унифицированный волновой с размером 1750x112 мм и ВУ – волновой усиленный с размером 2400x1000 мм. Выпускаются листы серые неокрашенные и окрашенные. Для кровель с углом наклона не менее 12 град. применяют волновой шифер. В зависимости от сечения лист шифера может иметь вес 20-27 кг.

Важные показатели качества для производства хризотилцементных листов (прессованных и непрессованных) плоских и волновых, окрашенных и не окрашенных является морозостойкость, количество циклов на замораживание/оттаивания-F25 и выше по заказу, прочность на изгиб – 16-19 мПа, плотность листа – 1,6-1,7 г/см³, ударная вязкость – 1,5-1,6 кДж/м², водонепроницаемость – не менее 24 часов, сосредоточенная штамповая нагрузка – 150-220 кгс, испытательная планочная нагрузка – не менее 300 кгс, остаточная прочность – не менее 90%. Электрическая прочность 2кВ/мм, дугостой-

кость при токе 20mA равна 4С. В связи со всем сказанным выше, шифер (хризотилцементный лист) надежно адаптирован для всех климатических зонах. Он также в несколько раз дешевле металла, черепицы и остальных материалов. Все это свидетельствуют в пользу этого материала.

Присутствие в цементной матрице армирующих хризотиловых волокон делает хризотилцемент композиционным материалом. Совместная работа затвердевшего цементного камня, армированного высокодеформативными и прочными хризотил-асбестовыми волокнами, резко повышает его сопротивляемость растягивающим и ударным нагрузкам, придает готовым изделиям из хризотил-цемента ценные строительные свойства: малую толщину, легкость, прочность, огнестойкость,

морозостойкость, устойчивость к коррозии и гниению и в результате долговечность. Срок службы хризотилцементных листов как кровельного материала в зависимости от условий эксплуатации – более 50 лет.

Результаты и их обсуждения

Производство хризотилцементных изделий, показано на рис. 3 и состоит из основных этапов: приготовления шихты из хризотила определенных групп и марок для требуемой смески; производства определенного хризотилцементного изделия, гидрораспушки хризотилового волокна (осуществляемого в два этапа: обминание (раздавливание) хризотиловых волокон в бегунах и расщепление волокна на в голлендерах или гидрораспушителях.

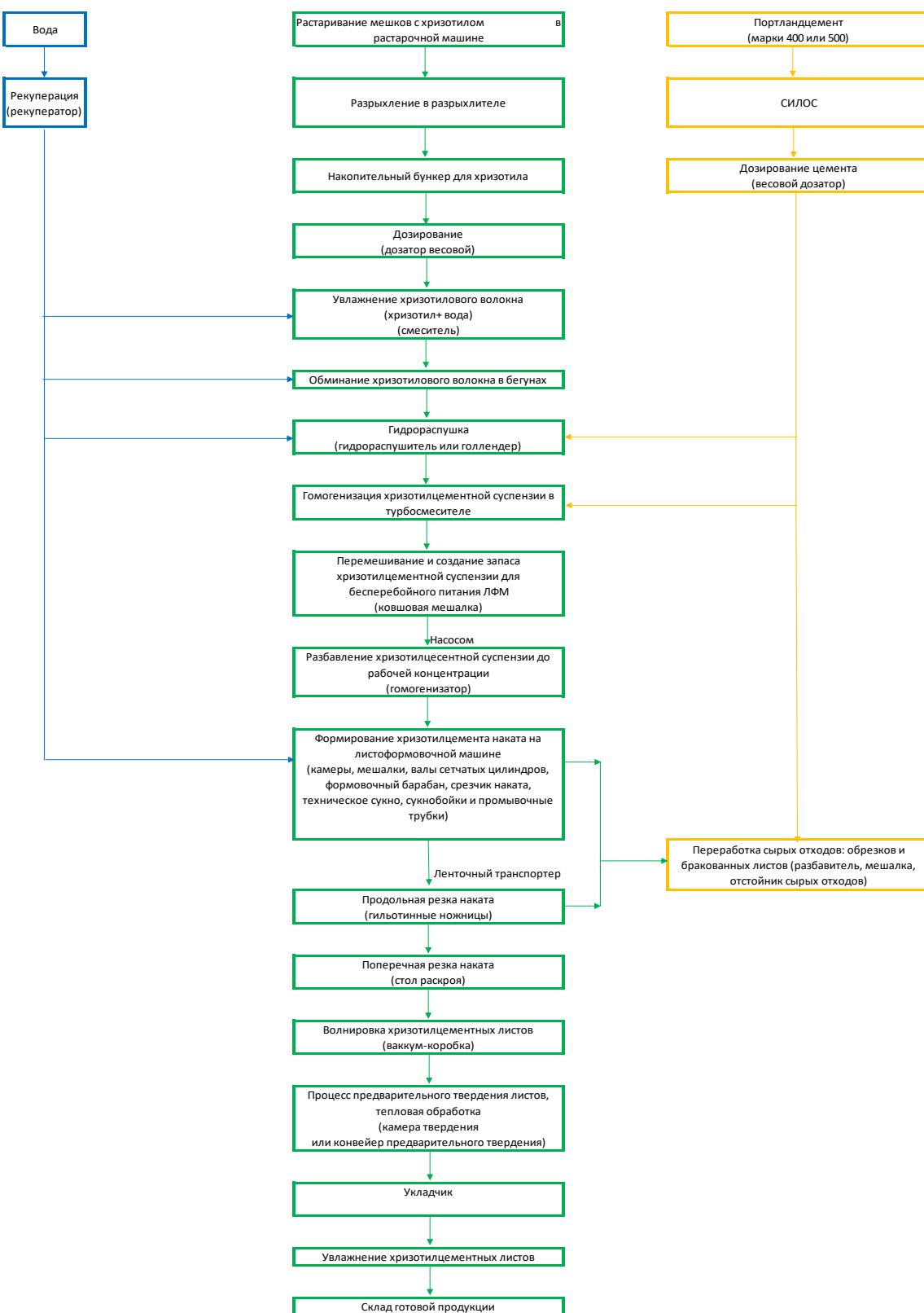


Рис. 3. Производство хризотилцементных изделий.

Fig. 3. Production of chrysotile cement products.

Смешивание волокон хризотила с цементом и водой, формование изделий на листоформовочной или трубоформовочной машинах, волнировка шифера на механическом или вакуумном волнировщике и их твердение, механическая обработка.

Кроме этих трех компонентов, применяются на хризотилцементных предприятиях в мире ещё добавочные материалы: пластификаторы, модификаторы, полимеры, уплотняющие добавки, гидрофобизаторы, пигменты (для придания изделию определенной окраски), целлюлоза, зола и др. Правильно подобранные добавки к цементу не только экономят портландцемент при производстве хризотилцементных изделий, где доля его в смеси значительная, но и позволяют не уменьшать прочность хризотилцементных изделий, а где-то их увеличивать.

Для придания эластичности хризотиловым волокнам и снижения их хрупкости, повреждения (укорачивания) волокна увлажняются осветленной рекуперационной водой до 30-50%. Соотношения твердого к жидкому Ж/Т=1/5. Хризотиловые волокна насыщаются в течении 3-5 дней водой и увеличиваются в объёме в смесителях, затем подаются в бегуны, где хорошо увлажненные пучки хризотиловых волокон обминаются вращающимися тяжелыми катками (валами).

Этот способ используется на хризотилцементных заводах в Бразилии и способствует увеличению сопротивления излому хризотилового волокна при обработке на бегунах. Вследствие чего волокна хризотила хорошо и легче распускаются в бегунах. Распушка хризотила в бегунах повышает сорбционную способность волокон.

Надо отметить, что вместо бегунов для обминания хризотила все больше распространение имеют в хризотилцементной промышленности валковые

машины. Они позволяют производить данную операцию с хорошими показателями предварительной расpushки.

После расpushки хризотилцементная масса сравнительно быстро, за 8-10 минут приобретает достаточную однородность, так как мельчайшие зерна цемента, несущие на поверхности высокий отрицательный заряд, быстро контактируют с развитой поверхностью тонковолокнистого хризотиласбеста и прочнодерживаются на ней. Имеющий также высокий, но положительный заряд в водной и щелочной среде. Именно в этих операциях происходит процесс адгезии цемента с хризотиловым волокном.

Практически все современные хризотилцементные заводы в мире имеют безотходное производство и систему оборотного водоснабжения (рекуперацию воды). На хризотилцементных заводах в Бразилии, России и Казахстане обрезки и брак перерабатываются и направляются снова в процесс производства [10].

Важным для долгого применения хризотилцементных материалов является сохранение эксплуатационных их характеристик, в т.ч. устойчивость при короблении, при ультрафиолетовом излучении, исключение склонности к образованию высолов и долговечность окрашенной поверхности.

Из перечисленных факторов самыми важными, позволяющими существенно увеличивать объемы применения хризотилцементных изделий-шифера в строительстве, являются долгое сохранение их декоративных покрытий и исключение образования на них высолов, налета белого налёта. Это является наиболее острым требованием и к серой продукции, и особенно к цветной (окрашенной). Именно снижение и исключение высоловобразования. Сохранность начального состояния поверхно-

сти шиферного листа зависит от степени гидрофобизации поверхности хризотилцементного листа.

Из проведенных исследований научными институтами и промышленными экспериментами на хризотилцементных заводах России, Казахстана, Белоруссии и Украины с 2006 по 2022 г. по вопросам образования на поверхности хризотилцементных листов высолов сделаны выводы, что высолов – результат образования гидроксида кальция на наружных слоях хризотилцементных листов. Причина видится как следствие разности скорости гидратации свободного оксида кальция на внутренних и наружных слоях хризотилцементного листа. Экспериментами установлено, что для снижения возможности образования высолов на шифере необходимо использовать в производстве продукции портландцемент с минимальным до 1%

содержанием CaO_{cb} и обрабатывать сформованные хризотилцементные листы кремнийорганическими гидрофобизаторами на основе водной эмульсии силана и силоксанов.

Установлено также, что хризотилцементные материалы пронизаны большим количеством пор и капилляров. И это может обеспечивать им нежелательное избыточное водопоглощение. Для уменьшения воздействия этого фактора хризотилцементные листы обрабатывают гидрофобизаторами и полимерными красками.

Из проведённых исследований (рис. 4) по водопоглощению поверхности хризотилцементных плиток размером 200x150 мм обрабатывались гидрофобизатором и помещались с погружением в воду на определенный период времени (24 часа).

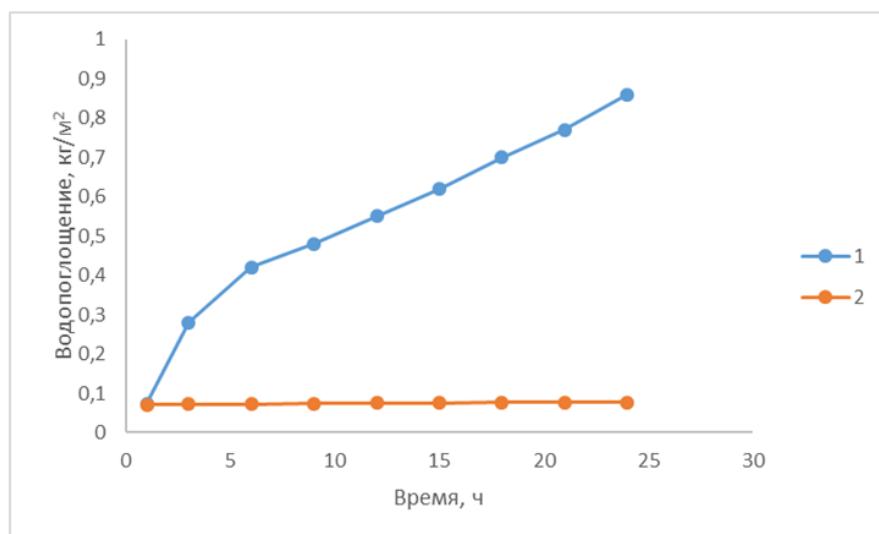


Рис. 4. График зависимости капиллярного водопоглощения усреднённых образцов хризотилцементных плиток от времени: 1 – не обработанные образцы гидрофобизатором; 2 – обработанные образцы гидрофобизатором.

Fig. 4. Graph of the dependence of capillary water absorption of average samples of chrysotile cement tiles on time: 1 – samples not treated with a water repellent; 2 – samples treated with a water repellent.

В результате проведенных испытаний показатель капиллярного водопоглощения обработанных гидрофобизатором хризотилцементных плиток

был более в 8 раз ниже – от 0,85 до 0,074 кг/м², чем у образцов не обработанных гидрофобизатором. Это обусловлено, что гидрофобизирующие

эмulsionии (эмульгатор и силикон) с концентрацией 50-60% производят эффект водоотталкивания и снижения впитывания капиллярного водопоглощения в хризотилцементных плитках. Что препятствует, переносу растворимых солей на наружную поверхность плиток, снижая тем самым образования на них высоловобразования.

При окрашивании хризотилцементных плоских и волнистых листов важно использовать краски с высокими адгезионными характеристиками, содержащие светостойкие пигменты, устойчивые к ультрафиолету, обеспечивающие хризотилцементным листам защиту от окружающей среды, повышенную водостойкость и морозостойкость. Наиболее широкое применение на хризотилцементных шиферных заводах России и СНГ с 2000-ых годов нашли краски с полимерным порошковым составом [10-12].

Качество волокна. Хризотилцементные предприятия в последние годы направляют на хризотиловые горно-обогатительные предприятия стран СНГ запросы по качеству поставляемого хризотилового волокна. Хризотилцементные листы часто имеют повышенную трещиноватость сырого полуфабриката и образование в нем магистральных трещин вдоль волны, а также и в затвердевшей (готовой) продукции. Магистральные трещины и дальше появляются в листах вдоль волны, также поперек волны, что не характерно для хризотилцементных листовых изделий, т.е. в так называемом «сильном» направлении. Возникают они при хранении листов под нагрузкой в стопах на территории предприятия, при их транспортировке к потребителю и при монтаже на объекте.

Массовое возникновение трещин обусловлено отсутствием связи между хризотил-асбестовым волокном и портландцементом и может зависеть

от многих причин. Это может возникать: при неожиданно резком изменении свойств цемента в хризотилцементной матрице, при экономии цемента, замене привычной смески хризотила на другую, прежде всего обеднённую фракциями с длинными волокнами, при нарушении режимов расpushки хризотила и пропорции добавок при производстве хризотилцементных изделий. Также при неравномерном увлажнении, замораживании и оттаивании листов, особенно в стопах, при хранении стоп на сквозняках, под осадками, при резких перепадах температур и при резких возникновениях больших нагрузок на листы, на их стопы, при хранении, транспортировке, эксплуатации. Но из практики хризотилцементных предприятий известно, что почти все эти факторы имели место в той или иной степени ранее. И в то же время такое массовое появление трещин в листах, причем, практически на многих предприятиях, раньше не отмечалось. Технологи по производству хризотилцемента вынуждены рассматривать это, как возможное следствие изменения главного фактора, определяющего условия взаимодействия хризотила и цемента при создании и изменении хризотилцементной матрицы фракционного состава поставляемого хризотила.

Многие современные хризотилцементные заводы в мире применяют в качестве добавок к основным компонентам, образующих фиброцементные изделия, таких как хризотил и портландцемент, еще и золу, целлюлозу, полипропилен. При производстве фиброцементных изделий заводы используют золу от 15 до 30 %, переработанные отходы своего производства от 2 до 3 % и переработанную целлюлозу от 3 до 4 %. Внедрением инновации в технологии производства плоских и гофрированных фиброцементных листов продвинулись

заводы компании «Everest», «Fiber Cement Board Plant», ООО «Комбинат «Волна» и т.д.

Согласно выше изложенному материалу, проблемы и задачи, стоящие перед хризотилцементной отраслью, в частности, для производства фиброцементных, волнистых и не волнистых кровельных листов (хризотилцементных изделий) и фасадных панелей: однородность и требуемый состав фракции хризотиловых волокон, степень их распушки, стойкость и равномерность цвета, образование высолов, трещин на листах и панелях.

Выводы

Технологические способы получения хризотилцементной продукции, состоящие преимущественно из цемента и хризотилового волокна, воды, является хорошо воспроизводимой и экономичной технологией производства уже многие десятки лет в мире. В России эта технология применяется в начале XX века и применяется до сих пор в XXI веке. Она совершенствовалась более 100 лет, хорошо развивается особенно последние годы с применением научно-технического прогресса, ноу-хау нынешнего времени (автоматизации, цифровизации, модернизации производства и усовершенствования производственного оборудования). С начала 2000 годов уделяется повышенное внимание качеству, экологичности, пожаробезопасности, экономичности и внешнему виду хризотилцементным изделиям. Актуальным направлением в производстве хризотилцементной продукции является поиск и применение новых эффективных и разнообразных вяжущих, модификаторов, гидрофобизаторов, силанов, наполнителей, пигментов. Многие из вышеперечисленных составляющих хризотилцементной продукции направлены на ускорение, стабилизацию, улучшения физико-механических свойств и прочности, снижения во-

донасыщения, повышения устойчивости к ультрафиолетовым лучам, презентабельному виду и, конечно, к снижению себестоимости.

В отрасли последние десять лет хорошо отработаны технологии окраски шиферных изделий. Окрашенные хризотилцементные изделия, плоские и волнистые листы (шифер) имеют большую популярность в строительной отрасли стран СНГ, Средней и Юго-Восточной Азии, Южной Америки, Африки. Применение полимерного покрытия для хризотилцементных листов при использовании гидрофобизаторов повысило качество и долговечность хризотилцементной продукции, делает ее конкурентной на международном рынке.

Увеличения удельной поверхности хризотил-асбеста перед формированием хризотилцементного полуфабриката улучшается его армирующую способность и сцепление волокон с цементным камнем, что является результатом сложных физико-химических процессов адсорбции зерен цемента с волокнами хризотила. Немаловажную роль играет для получения хорошего качества хризотилцементных изделий и оптимальной себестоимости производства на хризотилцементных предприятиях является фракционный состав хризотил-асбеста (волокна класса: +1, 18 и -0,075 мм), поставляемый горно-обогатительным предприятиями.

Рынок потребления в мире и странах СНГ хризотил-асбеста и хризотилцементной продукции за последние 50 лет сильно изменился. В основном рынок сбыта сосредоточен в Азиатско-Тихоокеанском регионе и странах СНГ. Применяется хризотил-асбест сегодня в большей степени в строительной отрасли, но находит и новое применение в химической, машиностроительной и других секторах промышленности.

Список источников

1. Комаров Ю.Т. 100-летний юбилей Брянского асбестоцементного завода // Строительные материалы. 2008. № 9. С. 34 – 35.
2. Уиттакер Э.Д.В. Структура и свойства асбеста // Справочник по структуре текстильных волокон: натуральные, регенерированные, неорганические и специальные волокна. 2009. С. 425 – 449.
3. Шкаредная С.А., Каскевич Т.М. Асбестосодержащие изделия и строительные материалы // Горно-геологический журнал. 2005. № 2. С. 37 – 39.
4. Robert L. Virta. Асбест: геология, минералогия, горное дело и использование // Геологическая служба. 2022. С. 28.
5. Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотил-асбестовой отрасли // Горный журнал Казахстана. 2022. № 1. С. 5 – 10.
6. Сводные данные о минеральных товарах за 2022 год. USGS. Геологическая служба. 2022. С. 204.
7. Кагановский О.С., Градобоев О.В., Плугин А.А. Высокоэффективные композиционные материалы на основе минеральных и синтетических волокон: проблемы производства хризотил-цемента // Сб. науч. тр. Украинского государственного университета железнодорожного транспорта. Харьков: УкрДУЗТ. 2013. Вып. 138. С. 50 – 47.
8. Пуненков С.Е. Современное состояние и перспектива развития хризотил-асбестовой отрасли в Бразилии // Строительные материалы. 2011. № 5. С. 20 – 21.
9. Чесноков В.С., Бабич В.А. Хризотилцементные напорные трубы: практика применения в теплотрассах // Строительные материалы. 2008. № 9. С. 13 – 15.
10. Ободович О.М., Недбайло О.М., Чернишин О.Г., Недбайло А.Е. Увеличения степени расpusки асбестовых волокон с помощью гидромеханической обработки // Керамика: наука и жизнь. 2021. № 1 (50). С. 26 – 29.
11. Кухта Т.Н. Повышение долговечности полимерного покрытия асбестоцементных листов при использовании гидрофобизатора // Строительные материалы. 2010. № 1. С. 58 – 60.
12. Урецкая Е.А., Кухта Т.Н. Технологические особенности поверхностной гидрофобизации асбестоцементного шифера // Строительная наука и техника. 2008. № 6 (21). С. 95 – 100.

References

1. Komarov Yu.T. 100th anniversary of the Bryansk asbestos-cement plant. Construction Materials. 2008. No. 9. P. 34 – 35.
2. Whittaker E.D.W. Structure and properties of asbestos. Handbook on the structure of textile fibers: natural, regenerated, inorganic and special fibers. 2009. P. 425 – 449.
3. Shkarednaya S.A., Kaskevich T.M. Asbestos-containing products and building materials. Mining and Geological Journal. 2005. No. 2. P. 37 – 39.
4. Robert L. Virta. Asbestos: geology, mineralogy, mining and use. Geological Service. 2022. P. 28.

5. Punenkov S.E., Kozlov Yu.S. Chrysotile-asbestos and resource saving in the chrysotile-asbestos industry. Mining Journal of Kazakhstan. 2022. No. 1. P. 5 – 10.
6. 2022 Mineral Commodity Summary. USGS. Geological Survey. 2022. P. 204.
7. Kaganovsky O.S., Gradoboev O.V., Plugin A.A. Highly effective composite materials based on mineral and synthetic fibers: problems in the production of chrysotile cement. Collection of articles. scientific tr. Ukrainian State University of Railway Transport. Kharkov: Ukr-DUZT. 2013. Issue. 138. P. 50 – 47.
8. Punenkov S.E. Current state and prospects for the development of the chrysotile-asbestos industry in Brazil. Construction Materials. 2011. No. 5. P. 20 – 21.
9. Chesnokov V.S., Babich V.A. Chrysotile cement pressure pipes: practice of application in heating routes. Construction materials. 2008. No. 9. P. 13 – 15.
10. Obodovich O.M., Nedbaylo O.M., Chernishin O.G., Nedbaylo A.E. Increasing the degree of fluffiness of asbestos fibers using hydromechanical processing. Ceramics: science and life. 2021. No. 1 (50). P. 26 – 29.
11. Kukhta T.N. Increasing the durability of the polymer coating of asbestos-cement sheets using a water repellent. Construction Materials. 2010. No. 1. P. 58 – 60.
12. Uretskaya E.A., Kukhta T.N. Technological features of surface hydrophobization of asbestos-cement slate. Construction science and technology. 2008. No. 6 (21). P. 95 – 100.

Информация об авторе

Пуненков С.Е., кандидат технических наук, <https://orcid.org/0000-0003-4034-3457>, главный технолог ПАО «Ураласбест», заведующий базовой кафедрой «Обогащения полезных ископаемых», Уральский государственный горный университет, ore-dressing@control.uralasbest.ru

© Пуненков С.Е., 2024