УДК 666.9: 378.147

Минералогический состав, свойства и технологические особенности портландцементов для производства асбестоцементных изделий

Александров Р.С. Научный руководитель – Дзабиева Л.Б. Белорусский национальный технический университет Минск, Беларусь

Асбестоцемент представляет собой композиционный материал, состоящий из цементного камня, объемно армированного асбестовым волокном; его физико-механические и эксплуатационные показатели определяются свойствами обоих компонентов — асбеста и портландцемента. Для асбестоцементных изделий характерно высокое сопротивление разрыву, изгибу и сжатию, высокая морозостойкость и водонепроницаемость, под влиянием влаги они не корродируют, поэтому могут применяться без окраски. Недостатками асбестоцементных изделий являются малое сопротивление удару и коробление. [1, 4].

Асбест — природный волокнистый материал, обладающий способностью расшепляться на тонкие и прочные волокна. Диаметр отдельного волокна асбеста 30 — 40 мкм, практически же асбест распушивают в среднем до 0,02 мм, т.е. каждое такое волокно-конгломерат большого количества элементарных волокон. Волокнистое строение проявляется наиболее полно у хризотил-асбеста, механическая прочность при растяжении его элементарного недеформированного волокна составляет около 3000 МПа. Но т.к. при распушке волокна асбеста подвергаются сжимающим, ударным, сминающим, истирающим воздействиям, их прочность снижается до 600 — 800 МПа, что, тем не менее, соответствует прочности высококачественной стальной проволоки.

Волокна хризотил-асбеста обладают высокой адсорбционной способностью. Технологически важно, что они хорошо адсорбируют воду и легко образуют с ней суспензию; в смеси с портландцементом и водой они адсорбируют и хорошо удерживают на своей поверхности продукты гидратации портландцемента, связывающие в единый монолит волокна асбеста. Хризотил-асбест достаточно щелочеустойчив, что обеспечивает его сохранность в твердеющем цементном камне и монолитность асбестоцементной композиции.

Особенно ценно, что как показали исследования, проводимые в Институте медицины труда Национальной академии наук Украины, волокна хризотил-асбеста благодаря малой длине имеют короткий период выведения из легких человека — всего 14 дней и поэтому не регистрируются канцер-регистром как вызывающие онкозаболевание. А вот амфибол-асбест

действительно опасен: его длинные волокна «выводятся» из легких больше, чем за год. Поэтому решением Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) использование амфиболов запрещено по всему миру.

Асбестоцементные изделия формуются из асбестоцементных суспензий с небольшим содержанием твердой фазы, отношение Т: Ж равно 0,06 – 0,20. Суспензия должна иметь хорошую фильтруемость, т.к. технология включает этапы: отфильтровывание твердой фазы из суспензии на сетчатом цилиндре, ее дальнейшее обезвоживание и уплотнение, твердение при повышенной влажности и температуре. Поэтому к портландцементам для производства асбестоцементных изделий (шиферным) предъявляются сложные и противоречивые требования [1], технологический комментарий к которым и является темой доклада.

Гидратироваться шиферный портландцемент должен быстро, накапливая продукты гидратации, но схватывание его идет сравнительно медленно, учитывая избыток воды в формовочной массе. С другой стороны, в последующие сроки такой цемент должен интенсивно набирать прочность, обеспечивая переход полуфабриката в готовую продукцию в соответствии с особенностями технологического процесса.

Чтобы обеспечить хорошую фильтруемость суспензии необходимо, чтобы цемент имел невысокую дисперсность, чтобы зерна цемента не были очень мелкими, задерживались на пространственном каркасе из асбестового волокна, образующегося на техническом сукне, а не уносились с водой, отделяемой на сетчатых цилиндрах. Слишком тонкий помол цемента затруднит процесс обезвоживания и уплотнения цементного камня, так как повысит водоудерживающую способность цемента. В то же время тонкоизмельченный портландцемент лучше связывается с волокнами асбеста, имеющими «ворсинки», в узлах которых задерживаются дисперсные частицы и быстрее гидратируется. Поэтому требования по тонкости помола к шиферным цементам очень жесткие. Она нормируется обычно по удельной поверхности S_{va} и должна быть не менее 2200 и не более 3200 cm^2/Γ [1, 2, 4]. Меньшие значения S_{va} рекомендуются для листовых изделий, повышенные – для асбестоцементных труб. Это приблизительно соответствует остатку на сите 0,08 от 8 до 12%, т.е. ограничивается количество тонких (<5 мкм) и крупных (60 – 80 мкм) фракций.

По той же причине – повышение водоудерживающей способности – не допускается в этих цементах введение активных минеральных добавок осадочного происхождения.

В связи с технологическими особенностями производства асбестоцементных изделий к шиферным цементам предъявляются также специальные требования химического и минералогического характера. Портландцемент изготавливают на основе клинкера нормированного (Н) состава.

Расчетное количество трехкальциевого силиката C_3S в клинкере должно быть не менее 52% (следовательно, коэффициент насыщения сырьевой смеси для получения клинкера должен быть повышенным), содержание трехкальциевого алюмината C_3A обычно находится в пределах 3-8%, свободного CaO не более 1%, а MgO не более 5%, SO $_3$ 1,5 - 3,5%, R $_2O$ (в пересчете на Na $_2O$) не более 1% [2]. Для производства изделий способом экструзии быстрорастворимого R $_2O$ должно содержаться не более 0,3% (при использовании в качестве пластификатора метилцеллюлозы).

Высокое содержание алита повышает адгезию цемента к асбесту. Теоретическая химическая формула хризотил-асбеста $3MgO\cdot2SiO_2\cdot2H_2O$ — он является гидросиликатом магния, а алит после гидратации дает гидросиликат кальция — $2CaO\cdotSiO_2\cdot4H_2O$, т.е. обладает химическим сродством к нему. Повышенная химическая адгезия алита к асбесту ускоряет процесс обезвоживания и увеличивает плотность полуфабриката. В итоге повышение содержания в клинкере трехкальциевого силиката ускоряет процесс гидратации портландцемента и повышает прочность изделий.

Присутствие в клинкере повышенных количеств $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) ухудшает фильтрационные свойства асбестоцементной массы и снижает этим производительность формовочных машин. И хотя C_3A способствует быстрой гидратации цемента, он связывает при этом большое количество воды по реакции:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O_3$$

формируя рыхлые, объемные структуры высокодисперсных гидроалюминатов (причем очень быстро), препятствующие отделению воды при фильтрации гидромассы на сетчатых цилиндрах. Этим объясняются требования по ограничению верхнего предела содержания C_3A в клинкере, превышение которого приводит также к снижению прочности и морозостойкости асбестоцементных изделий. Положительное действие гипса заключается в формировании вместо этих структур крупнокристаллического гидросульфоалюмината кальция. Рекомендуемое соотношение между содержанием в шиферном портландцементе C_3A , SO_3 и его удельной поверхностью представлено в таблице.

Как видно, дозировка гипсового камня связана с содержанием C_3A в клинкере и возрастает при его увеличении.

Таблица

1 40011124				
Содержание, %		Удельная поверхность, см ² /г		
C ₃ A	SO_3	Листовые изделия	Трубы при содержании в ших- те асбеста, %	
			до 30	более 30
3-6	1,5-2	2600-2800	3000±200	2800±200
6,1-8	2-2,5	2200-2600	2800±200	2600±200

Свободный оксид кальция в цементе не должен превышать 1%, в противном случае цемент может проявить при твердении неравномерность изменения объема, что приведет к трещинообразованию изделий; те же последствия может иметь превышение содержания сверх оптимального (до 5%) оксида магния, поскольку в этом случае он будет присутствовать в виде периклаза и также характеризоваться запоздалым гашением, которое сопровождается объемными деформациями и деструкцией изделий. В итоге содержание повышенных количеств CaO и MgO в портландцементе снижает прочность асбестоцементных изделий при длительном твердении. Цемент должен также показывать равномерность изменения объема при испытании образцов кипячением в воде.

Учитывая, что процесс формования асбестоцементных изделий продолжается дольше, чем изготовление и укладка бетона, необходимо, чтобы начало схватывания цемента наступало не ранее 1,5 часов, конец схватывания не позднее 10 часов. В соответствии с [3] конец схватывания должен происходить не позднее 6 часов, а начало схватывания не ранее 90 мин. Несмотря на сравнительно длительные сроки схватывания набирать прочность цемент должен быстро. Обычно используются марки М400, М500, М550, причем в 7-суточном возрасте предел прочности при сжатии для этих марок должен быть не менее 4,3 и 4,7 МПа [2].

По стандарту [3] нормируется прочность цемента для асбестоцементных изделий в возрасте 2 суток и 7 суток – при изгибе соответственно 2,8 и 4,2 МПа, при сжатии соответственно 16 и 27 МПа.

В целом специальные портландцементы для производства асбестоцементных изделий должны обеспечивать фильтрационную способность асбестоцементной массы, оптимальные условия ее формовки, раздаточную и отпускную прочность. Цемент должен показывать равномерность изменения объема и не должен обладать признаками ложного схватывания, наличие которого определяется по [3] на образцах цементно-песчаного раствора состава Ц : П 1:1 при В/Ц = 0,4. Раствором заполняют прямо-угольную стандартную форму, уплотняя трехкратным постукиванием формы о стол, после чего ставят на прибор Вика. Глубину погружения пестика в раствор измерят через 5 минут с момента затворения. Если пестик погрузился в раствор на глубину более 10 мм, то измерение повторяют через 10 и 15 мин с момента затворения в местах, равноудаленных друг от друга по продольной оси формы.

В том случае, если при последнем измерении через 15 мин пестик погружается на глубину более 10 мм, это означает, что цемент не обладает признаками ложного схватывания. Если при одном из замеров пестик погружается на глубину не более 10 мм, раствор повторно перемешивается в течение 1 мин. И если после повторного перемешивания раствор не при-

обрел пластичность, это означает, что цемент обладает быстрым схватыванием (быстряк).

Если же после повторного перемешивания раствор стал пластичным, им снова заполняют прямоугольную форму и через 1 мин после окончания повторного перемешивания измеряют глубину погружения пестика. В том случае, если глубина погружения пестика в раствор после повторного перемешивания составила более 10 мм, считается, что цемент обладает признаками ложного схватывания. В соответствии со стандартом [3] проверка на ложное схватывание цемента, предназначаемого для производства асбестоцементных изделий, является обязательной и производится по описанной выше методике не реже одного раза в месяц.

Для снижения вероятности коробления листов асбестоцемента, наряду с использованием прессования на этапе их формования, может быть использован в качестве вяжущего песчанистый портландцемент с последующим запариванием полуфабриката в автоклаве. В результате автоклавной обработки в среде насыщенного пара при повышенной температуре происходит взаимодействие выделяющейся при гидратации цемента извести и кремнезема песка. Формирующиеся при этом гидросиликаты кальция придают асбестоцементным изделиям повышенную плотность и прочность [2], а водопотребность цемента при этом не увеличивается существенно, как это происходит при использовании АМД осадочного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Комар, А.Г. Технология производства строительных материалов / А.Г. Комар, Ю.М. Баженов, Л.М. Сулименко. М.: Высшая школа, 1990. 446 с.
- 2. Колбасов, В.М. Технология вяжущих материалов / В.М. Колбасов, И.И. Леонов, Л.М. Сулименко. М.: ГСИ, 1987. 432 с.
- 3. Портландцемент для производства асбестоцементных изделий. Технические условия: СТБ 1239-2000.
- 4. Строительные материалы: справочник / под ред. А.С. Болдырева, П.П. Золотова. М.: ГСИ, 1989. 567 с.