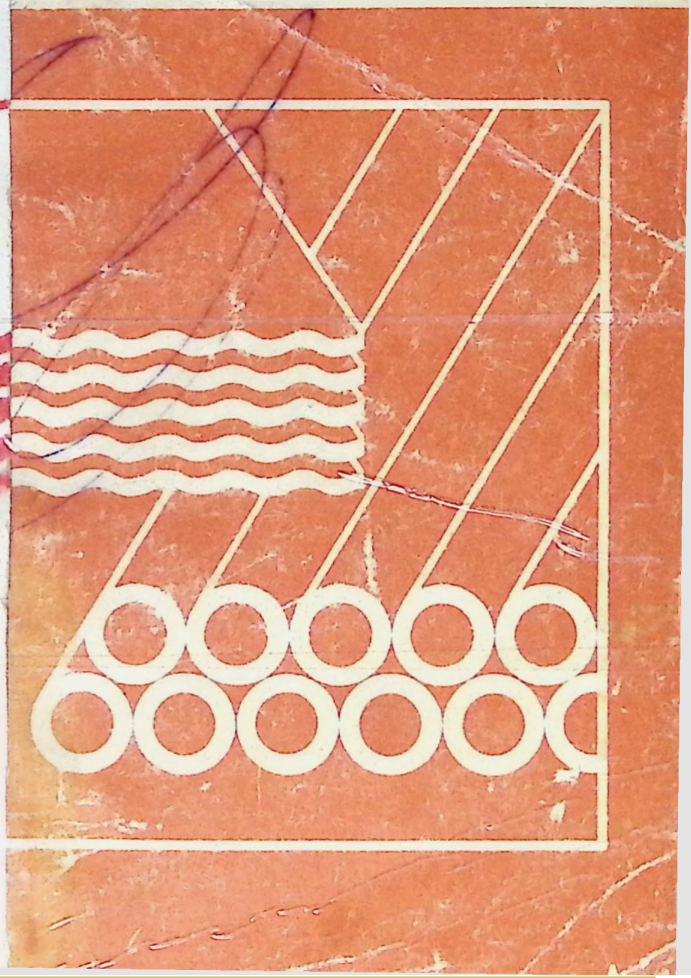
М. Беркович

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ АСБЕСТОЦЕМЕНТА



Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/1

Тобиас Моисеевич Беркович

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ АСБЕСТОЦЕМЕНТА

Редакция литературы по строительным материалам и конструкци
И.о.зав.редакцией М.И.Бобылев
Редактор М.С.Тютюник
Мл. редактор Л.А.Козий
Художественный редактор С.Г.Стручков
Технический редактор Р.Я.Лаврентьева
Корректор Н.Е.Поплавская
ИБ № 338

Сдано в набор 20.10.78 Подписано в печать 21.03.79 Т—0
Формат 84x108 1/32 Бумага офсетная Усл.печ.л. 1
Уч.-изд.л. 14,43 Тираж 3000 экз. Изд. № АУШ—5344 Зак. №
Цена 2 руб.

Стройиздат, 103006, Москва, Каляевская, 23а

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государствен
комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полигр
и книжной торговли
г. Тула, пр. Ленина, 109

Д-р техн. наук, проф. Т. М. Беркович

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ АСБЕСТОЦЕМЕНТА

2412

Основа
Стройиздат 1979

Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/2

УДК 666.961

Печатается по решению секции литературы по технологии строительных материалов редакционного совета Стройиздата.

Беркович Т.М. Основы технологии асбестоцемента. — М.: Стройиздат, 1979. — 232 с., ил.

В книге изложены теоретические основы технологии асбестоцементных изделий в свете современных представлений о свойствах основных сырьевых материалов (цемент, асбест, технологическая вода), их поведении при обработке и влиянии на свойства изделий, рассмотрены структура и свойства асбестоцементных суспензий и паст и асбестоцемент как композит. Описаны закономерности, лежащие в основе технологических процессов — распушки асбеста и приготовления суспензий и паст, формования и твердения асбестоцементных изделий, рекуперации оборотной воды; проанализировано влияние этих процессов на физико-технические свойства изделий, даны основы выбора оптимальных технологических режимов.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских и проектных организаций и предприятий асбестоцементной промышленности.

Табл.39, рис.48, список лит. — 102 назв.

Б 30209—475 145—79
047 (01) — 79

© Стройиздат 1979

Асбестоцемент обладает по сравнению с другими строительными материалами рядом специфических свойств, которые определяют области и формы применения изделий из него в современном строительстве. Благодаря дисперсному армированию цементного камня асбестовыми волокнами, имеющими преимущественную ориентацию в параллельных (или концентрических) плоскостях, асбестоцемент имеет в несколько раз большую прочность при растяжении и изгибе и ударную вязкость, чем неармированный цементный камень. По сравнению с обычным цементным бетоном асбестоцемент обладает повышенной коррозионной стойкостью и морозостойкостью. Высокая пластичность свежесформованного асбестоцемента позволяет получать профилированные (волнистые и полуволнистые) листы и детали. Все эти качества асбестоцемента дают возможность вырабатывать из него легкие, прочные и долговечные листы и трубы.

Асбестоцементная промышленность в нашей стране, по существу, была создана после победы Советской власти, в период индустриализации народного хозяйства, в годы первых, довоенных пятилеток. Решающую роль в послевоенном развитии асбестоцементной промышленности имел принятый Партией и Правительством курс на повышение производства строительных материалов, которым было определено, что шифер должен стать основным кровельным материалом для жилищно-гражданского строительства.

Это обеспечило выход СССР на первое место в мире по объему производства асбестоцементных изделий, в том числе по выпуску на душу населения. В настоящее время Советский Союз производит примерно половину всего мирового выпуска асбестоцементных листовых материалов и труб. Половина всех строящихся в СССР зданий имеют кровли из асбестоцементных листов, 30% трубопроводов монтируются из асбестоцементных труб.

В соответствии с "Основными направлениями развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы", утвержденными XXV съездом КПСС, в десятой пятилетке выпуск листовых изделий увеличится примерно в 1,12 раза, а труб — 1,35 раза по сравнению с 1975 г.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 3 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/3

За прошедшие десятилетия в технике и технологии асбестоцементного производства произошли большие перемены [53, 83]. На предприятиях вступили в строй полностью механизированные заготовительные отделения, работающие в автоматическом цикле. Значительно изменен основной агрегат — листоформовочная машина.

СКБ Асбоцеммаш созданы мощные трехцилиндровые листоформовочные машины, оборудованные двумя дополнительными пресс-валами производительностью 30—40 млн.усл. плиток в год, снабженные механизмами для съема наката с форматного барабана. Механические пресс-ножницы для раскроя наката уступили место ротационным и дисковым. Вместо ручной волнировки и стопировки полуфабриката стали применять механизированную. Следующим шагом в развитии отечественной техники производства листовых волнистых изделий явилось создание беспрокладочных волнировочно-стопирующих агрегатов системы Н.И.Ершова. Для ускорения предварительного твердения полуфабриката его стали пропаривать, а для интенсификации окончательного твердения на теплом складе — пропаренный полуфабрикат кратковременно насыщать водой. Одновременно изменился сортамент волнистых листов — на смену листу ВО размером 1200х678 мм пришли крупноразмерные листы УВ и СВ, большинство которых имеют размеры 1750х(1125—1150) мм и высоту волны, соответственно, 54 и 40 мм по сравнению с 30 мм у листов ВО, а также более высокие показатели физико-технических свойств. На основе листоформовочной машины СМ—943 и агрегатов для беспрокладочной волнировки, стопировки, кратковременной комбинированной гидротермальной обработки, а также для переборки и стопирования затвердевшего полуфабриката были созданы и внедрены на предприятиях современные поточномеханизированные линии СМ—898 (для изготовления листов ВО), СМ—1017 (для листов УВ), СМ—1155 и СМА—170 (для листов СВ—1750).

С учетом повышения качества применяемого портландцемента, интенсификации уплотнения полуфабриката при его формовании и процесса твердения значительно сократился срок окончательного твердения полуфабриката на теплых складах: с 20—28 до 7—10 сут для волнистых листов и до 10—14 сут для крупноразмерных плоских листов и труб. Дальнейшим этапом интенсификации процесса твердения явилось внедрение автоклавной технологии производства асбестоцементных изделий, освоенной на предприятиях Литовской ССР. При этом до 30—35% портландцемента заменяют молотым кварцевым песком, а длительность цикла изготовления изделий сокращается до 2—3 суток.

Существенные изменения претерпели техника и технология производства асбестоцементных труб. Были созданы более мощные агрегаты для формования трех- и четырехметровых труб. Предварительное твердение свежесформованных труб на полу,

требовавшее применения ручного труда, осуществляется теперь, по предложению И.А.Чернетто, на специальных конвейерах с использованием пропаривания и комбинированной гидротермальной обработки. Созданы и внедрены поточные линии для токарной обработки концов затвердевших труб и муфт. Техническое перевооружение асбестоцементной промышленности в девятой пятилетке (1971—1975 гг.) на базе нового автоматизированного оборудования позволило увеличить производительность труда на 24,5%, повысить съем с одной технологической линии шифера — на 10,2%, труб — на 11,7% и снизить потери от брака в 1,5 раза.

В соответствии с решениями XXV съезда КПСС, основные направления технического развития асбестоцементной промышленности в десятой пятилетке — пятилетке эффективности и качества — заключаются в резком увеличении производства крупноразмерных волнистых листов, плоских прессованных и непрессованных листов, декоративных и облицовочных плоских листов, погонажных и комплектующих деталей, высоконапорных труб длиной до 5—6 м [44]. Должно быть обеспечено решение основных задач — повышение качества продукции и производительности труда, увеличение объема производства изделий, ускорение достижения проектных мощностей на действующих предприятиях, выпуск крупноразмерных конструкций полной заводской готовности. В этих целях предусматривается:

в производстве волнистых листов — интенсификация технологических процессов изготовления волнистых листов СВ—1750 и УВ—6 путем модернизации действующего основного технологического оборудования; дальнейшая механизация и автоматизация технологических процессов получения крупноразмерных волнистых листов с использованием комплектов оборудования СМ—1155, СМА—170, СМА—232, СМ—1161 и др., оборудования для выпуска волнистых листов длиной 3,3 м, а также безголлендерного приготовления асбестоцементной суспензии;

в производстве плоских листов — внедрение технологии изготовления плоских прессованных листов длиной от 3 до 3,6 м с использованием комплекта оборудования СМА—229;

в производстве труб — внедрение технологии изготовления труб малых диаметров (100 и 150 мм), длиной 4 м, с использованием оборудования СМА—172, труб диаметром 200—500 мм, длиной 5 м, с использованием оборудования СМА—243 и высокопроизводительных станков РТ для обработки труб различного сортамента и муфт.

Будет создана и освоена автоматическая система управления технологическими процессами (АСУТП) на Белгородском комбинате. В дальнейшем такие АСУТП будут внедрены на других предприятиях отрасли.

Асбестоцементная промышленность выпускает широкий ассортимент изделий для различных областей применения; эти изде-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 4 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/4

лия имеют различные физико-технические свойства [14, 33, 69].

Развитие техники асбестоцементного производства было бы невозможным без широкого развертывания научных исследований и проектных работ.

Основы технологии асбестоцементных изделий в нашей стране были созданы в 30–40-х годах советскими учеными и инженерами — П.Н.Соколовым, Е.Н.Китаевым, И.Л.Рабиновым, А.В.Кондратьевым, Л.А.Лукошкиной, С.К.Бучневой, Р.И.Грингаус, А.М.Аршанским, Ф.А.Титовым, А.Я.Баскаковым, Н.Д.Савко, С.Я.Кругловым, Н.И.Николаенко, А.И.Воробьевым, С.П.Кишко, М.Ф.Косолаповым и др.

Дальнейшее развитие асбестоцементной промышленности, перерабатывающей миллионы тонн сырьевых компонентов — асбеста и цемента — на высокопроизводительных поточномеханизированных линиях, потребовало совершенствования технологии асбестоцементных изделий. Большие работы в этом направлении проводятся во ВНИИПроектасбестцементе, а также в ряде других исследовательских и учебных институтов.

В своей основе асбестоцементное производство является химическим, поскольку твердение изделий осуществляется в результате химического взаимодействия цемента с водой, в смеси с асбестом. Причем как любое современное химическое производство, оно включает целый ряд "нехимических" технологических процессов, таких, как распушка асбеста, приготовление асбестоцементных смесей и их формование, которые играют важную роль в получении изделий.

Современная химическая технология, используя выводы и обобщения фундаментальных наук — химии, физики, математики, а также промышленной экономики, кибернетики и др., изучает совокупность физических и химических процессов, на их основе разрабатываются оптимальные пути управления технологическими процессами, чтобы получить изделия высокого качества при максимальном использовании основных свойств сырья, минимальных удельных капиталовложениях и эксплуатационных затратах.

В настоящей книге автор поставил перед собой цель обобщить проведенные в течение последних лет в СССР, а также за рубежом основные результаты научно-исследовательских работ по изучению закономерностей технологических процессов асбестоцементного производства и с учетом опыта предприятий асбестоцементной промышленности попытаться изложить основы современной технологии асбестоцементных изделий.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Асбестоцементная промышленность относится к материалоемким отраслям; удельный вес сырья в затратах на производство составляет примерно 70%. Основными сырьевыми материалами в технологии асбестоцементных изделий являются цемент, асбест и вода. Ниже излагаются свойства этих материалов и требования, которым они должны удовлетворять, чтобы можно было интенсифицировать технологические процессы и повысить качество изделий.

1.1. ЦЕМЕНТ

Основным видом цемента, применяемым при традиционной технологии асбестоцементных изделий, является портландцемент. При автоклавной технологии используют песчанистый портландцемент, для получения цветного и декоративного асбестоцемента — белый и цветные цементы и минеральные, а также органические пигменты.

1.1.1. Портландцемент

Портландцементный клинкер представляет собой многоминеральный и поликристаллический продукт. Как отмечают Ю.М.Бутт и В.В.Тимашев [17], минералы, входящие в его состав, склонны к полиморфизму и способны растворять в своих кристаллических решетках различные примесные элементы, образуя с ними твердые растворы внедрения или замещения. Процессы клинкерообразования зависят от характера газовой среды, режимов обжига и охлаждения, природы сырьевых материалов, что усложняет фазовый состав клинкеров приводит к возникновению неравновесных соединений. Это обстоятельство следует учитывать при оценке влияния основного минералогического состава цемента, получаемого на различных цементных заводах, на технологию асбестоцементных изделий и их свойства.

Клинкер состоит в основном из кристаллов силикатов кальция — алита (C_3S) и белита (C_2S), а также промежуточной "фа-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 5 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/5

зы", заполняющей объем между ними. Она также поликристаллическая и полиминеральная, основные ее составляющие — C_3A, C_4AF и стекло.

Трехкальциевый силикат (C_3S) существует в шести полиморфных модификациях — моноклинной (MI-а, MI-в), триклинной (T_1, T_2, T_3) и ромбической (R). Микрорентгеноспектральный анализ позволил установить сложный состав алита промышленных клинкеров.

Содержание окислов в алите, в % по массе, находится в следующих пределах: CaO — 70,90–73,10; SiO_2 — 25,63–23,39; Al_2O_3 — 0,70–1,94; Fe_2O_3 — 0,35–1,36; MgO — 0,23–1,10; TiO_2 — 0,05–0,27. Количество MgO и Fe_2O_3 в алите пропорционально их содержанию в клинкере, причем в состав алита входит примерно половина общего количества MgO в клинкере.

Твердые растворы замещения, образуемые C_3S с Al и Fe, дают только триклинные модификации, а одновременное присутствие таких малых составляющих, как MgO, Al_2O_3 и Fe_2O_3, стабилизует модификацию M-I [17, 82]. По данным Ю.С.Малинина [49], Ю.М.Бутта и В.В.Тимашева, Р.Серсале [82], по гидратационной активности C_3S и его твердые растворы располагаются в следующий ряд: C_3S < C_3SM < алит клинкера < C_3SA (где M и A — условные обозначения окислов MgO и Al_2O_3). По исследованиям ВНИИПроектасбестцемента, в большинстве промышленных клинкеров фаза алита в основном представлена модификацией MI-в.

Белит (C_2S) существует в виде четырех форм (α, α', β и γ), которые подвергаются полиморфному превращению со снижением температуры от 1400–1500°С. В портландцементном клинкере белит преимущественно представлен метастабильной при обычной температуре модификацией $\beta = C_2S$, в решетке которого в значительной степени присутствуют инородные ионы. Ион Ca^{2+} при этом может частично замещаться: Mg^{2+}, K^+, Na^+, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, а анион SiO_4^{4-} анионами PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, причем анионные замещения приводят к стабилизации β-C_2S. При повышенном содержании плохорастворимых щелочей, входящих в состав основных клинкерных фаз, в клинкерах наблюдается также α — C_2S.

Трехкальциевый алюминат (C_3A) в чистом виде не обладает полиморфизмом. В клинкере он образует так называемое "прямоугольное" темное промежуточное вещество. В состав кристаллов C_3A может входить большое количество примесей — K_2O, Na_2O, MgO, Fe_2O_3, SiO_2.

Рентгеноструктурный анализ (М.Регур, А.Гинье) показал, что C_3A, обычно имеющий кубическую кристаллическую решетку (C), при наличии примесей щелочных элементов (Na, K) приобретает призматическую — орторомбическую (O) или тетрагональную (T) — форму, причем возможно сосуществование двух форм [82].

При максимальном содержании в C_3A, Na_2O или K_2O образуются фазы, которые часто обозначают как NC_8A_3 или KC_8A_3. В большинстве заводских клинкеров алюминаты кальция представлены либо кубической, либо призматической формой, причем если содержание плохорастворимой Na_2O более 0,2%, то преобладает вторая. Повышенная гидратационная активность щелочесодержащих алюминатных фаз, установленная Ю.С.Малининым с сотрудниками, может отрицательно влиять на технологические свойства цемента.

C_4AF, относящийся к алюмоферритовой составляющей (так называемому светлому промежуточному веществу), способен, как показали Н.А.Торопов с сотрудниками и др., образовывать твердые растворы с C_5A_3. В клинкере A—F фазы в основном имеют состав в пределах C_4AF — C_8A_3F или, по другим данным, от C_6AF_2 до C_6A_2F, т.е. в среднем, приближаются к C_4AF. В их состав входят также примеси Na_2O, K_2O, Al_2O_3, MgO, TiO_2, MnO.

Стекловидная фаза в клинкере представляет собой неравновесный продукт, образующийся в результате его быстрого охлаждения. Состав застывшей эвтектики в системе CaO — Al_2O_3 — Fe_2O_3 — SiO_2 следующий, %: CaO=54,8; SiO_2 = 6; Al_2O_3 = 22,7 и Fe_2O_3 = 16,5%.

При петрографическом контроле качества клинкера, как показали работы Б.В.Волконского с сотрудниками [40], В.В.Тимашева [17], Т.В.Кузнецовой [43] и ряда других исследователей, можно достаточно четко выделить несколько микроструктурных форм алита и белита. Указанные формы алита можно характеризовать следующими особенностями: 1 — вытянутые кристаллы с соотношением осей 2:1; 2 — шестигранники с соотношением осей (в плоскости шлифа) 2:1; 3 — таблитчатая форма; 4 — смешанная (таблитчатая и неопределенная) форма; 5 — неопределенная форма. Соответственно белит имеет следующие отличия: 1 — кристаллы плотной округлой формы; 2 — кристаллы плотной неопределенной формы; 3 — неплотные кристаллы, имеющие иногда легкие зазубрины по краям; 4 — кристаллы зазубренной формы; 5 — отдельные чешуйки.

Между микроструктурой алита, белита и промежуточного вещества и содержанием в клинкерах малых составляющих — MgO, FeO и Na_2O — наблюдаются достаточно четкие корреляционные зависимости. С увеличением содержания MgO микроструктура алита изменяется: начинают преобладать формы кристаллов от 1 до 4, а с ростом количества FeO и Na_2O — возрастает степень разрушения алита и белита с соответствующим переходом форм их микроструктуры из 1 и 2 в 4 и 5.

Ухудшение микроструктуры клинкера с разрушением алита и белита и ростом содержания FeO наблюдается, как указывает Т.В.Кузнецова, при его обжиге в восстановительных условиях, а также, по данным И.В.Кравченко с сотрудниками, в результате

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 6 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/6

термической диссоциации алюмоферритов кальция при обжиге клинкера в мощных вращающихся печах.

Одновременно при этом наблюдается увеличение (против расчетного) содержания C_3A за счет разложения C_4AF в результате внедрения в его структуру FeO, а также перевод части C_3A в NC_8A_3 или, при недостатке извести, в $C_{12}A_7$ [42, 66], что отрицательно влияет на технологические свойства цемента.

Гранулометрический состав цемента зависит от условий обжига и способа помола клинкера (открытый или замкнутый цикл), минералогического состава и микроструктуры клинкерных минералов, влияющих на их микротвердость и размалываемость, а также от достигнутой тонкости помола (удельной поверхности) — см. табл.1.1. [41]. При этом, учитывая указанные различия при помоле в открытом цикле, цементы даже с близкой удельной поверхностью могут иметь различия в гранулометрическом составе. Интенсивная аспирация шаровых мельниц приводит к снижению содержания в цементах частиц менее 10 мкм и увеличению числа частиц размером 15—40 мкм. Более четкие зависимости между удельной поверхностью и гранулометрическим составом могут быть получены при помоле в замкнутом цикле (сепараторные мельницы) [41, 71].

Таблица 1.1. Гранулометрический состав портландцементов [41]

Удельная поверхность, $см^2/г$	Содержание в % фракций с размерами, мкм		
	<15	<30	15—30
2150	23,2	40,2	17
2700	28,4	49,4	21
3410	34	56	22
4450	45	60,6	15,6

Вследствие различий в микротвердости и структуре тонкие фракции цемента обогащены C_3S, а также гипсом и щелочными сульфатами (R_2O).

Ведущим процессом, обусловливающим схватывание и твердение цемента, а также материалов и изделий на его основе, в том числе и асбестоцемента, является гидратация. Физико-технические свойства затвердевших изделий зависят от степени гидратации вяжущего, а также от фазового состава и микроструктуры гидратных новообразований [21, 56, 85, 4]. Продуктами гидратации C_3S и β-C_2S являются гидросиликаты кальция, причем при взаимодействии C_3S с водой выделяется также эквивалентное количество CH. Гидратация C_3A приводит на практике к образованию устойчивой фазы $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, а C_4AF — к появлению твер-

дого раствора фазы $C_3(A, F)H_6$. При наличии в цементе гипса, роль которого заключается в замедлении начала схватывания (структурообразования) и ускорении последующего твердения в начальные сроки, $C_3A \cdot 6H_2O$, взаимодействуя с ним, образует гидросульфоалюминаты кальция — высокоосновный C_3A, $3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ и низкоосновный $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Алюмоферриты кальция образуют с гипсом твердые растворы гидросульфоалюмината и гидросульфоферрита кальция ($C_3F \cdot 3Ca\,SO_4 \cdot 32H_2O$). Стекловидная фаза при гидратации образует гидроалюмоферриты и некоторое количество гидрогранатов кальция $C_3(A, F) \cdot S_xH_{6-2x}$.

По мнению большинства ученых, основной цементирующей фазой гидратированного цемента являются гидросиликаты кальция. Это объясняется, во-первых, преобладающим содержанием этих клинкерных минералов в портландцементе (~80%), а также высокими вяжущими свойствами этих гидросиликатов. В тройной системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ известно значительное количество гидросиликатов (более 15), основность которых (C/S) меняется от 3 до 0,5. Наиболее широко представлены в продуктах твердения цементных материалов гидросиликаты тоберморитовой группы, называемые также тоберморитоподобными гидросиликатами кальция. В обычных условиях твердения (без гидротермальной обработки) или при температуре до 100°C выделяют: 1) тоберморит, близкие к аморфным (так называемый тоберморитовый гель); 2) полузакристаллизованные тоберморит, к которым относят соединения с C/S = 1—1,5, обозначаемые C—S—H (I) (по Тэйлору*), или CSH/B (по Боггу) и с C/S = 1,5—2, обозначаемые, соответственно, C—S—H—(II), или C_2SH_2. Под электронным микроскопом эти гидросиликаты обычно имеют вид волокон или скрученной фольги, вследствие чего их часто называют также волокнистыми гидросиликатами. При автоклавной обработке портландцемента с кремнеземистыми добавками образуются кристаллические тоберморит, C/S<1. В зависимости от расстояния между базальными плоскостями и, соответственно, содержанием химически связанной (межслоевой) воды различают тоберморит 14Å ($C_5S_6H_9$), 11,3Å ($C_5S_6H_5$), 9,3Å ($C_5S_6H_{0,2}$) и другие тоберморитовые минералы. Полузакристаллизованные гидросиликаты кальция характеризуются диффракционными линиями с межплоскостным расстоянием (d/n) в 3,03 (сильная линия); 2,8 и 1,82Å. Различают их с помощью ДТА. На дифференциальной термограмме C—S—H (I) имеется характерный экзотермический эффект при 830—880°C [26].

*Классификация отдельных гидросиликатов, входящих в указанную группу, по Х.Ф.У. Тэйлору [85,1] предусматривает не только различия в их химическом составе, но и в степени кристаллизации.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 7 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/7

Результаты рентгеноструктурного изучения (Н.В.Белов, Х.С.Мамедов) показали, что характерная волокнистость тоберморитоподобной фазы связана с тем, что колонки кальциевых октаэдров переложены цепочками-лентами из кремнекислородных тетраэдров, причем эти ленты конденсируясь надвигаются одна на другую, образуя рубцы-гофры. Как показали Л.Калоузек, Ю.М.Бутт, Б.Н.Виноградов и другие исследователи, тоберморитовый гель имеет переменный химический состав, поскольку ионы Si^{4+} могут замещаться ионами Al^{3+}, Fe^{3+} или S^{6+}, а Ca^{2+} — Al^{3+} и Fe^{3+}. При этом электростатическое равновесие структуры гидросиликатов кальция обеспечивается путем соответствующей замены ионов O^{2-} ионами $(OH)^{1-}$, Si^{4+} и иона Ca^{2+} — $2Al^{3+}$, или $2Fe^{3+}$, или заменой ионов $2Al^{3+}$ ионами $3Ca^{2+}$.

Al^{3+} внедряется в структуру C—S—H (I), образующегося при перекристаллизации первичного гидрата $C_3S{\cdot}nH_2O$. Ион SO_4^{2-} способен замещать тетраэдры SiO_4^{2-} в решетке тоберморита, причем в зависимости от степени совершенства этой решетки количество замещаемого SiO_3 может достичь 1,6—5%. Эти обстоятельства могут существенно влиять на пористую структуру цементного геля и его диффузионную проницаемость, и соответственно на скорость гидратации зерен цемента, а также, по-видимому, на его стойкость при воздействии различных внешних факторов.

Среди высокоосновных гидросиликатов кальция, встречающихся в продуктах гидратации цемента и асбестоцемента преимущественно высокотемпературного твердения, встречаются соединения с C/S=2, в том числе гидрат α — C_2S (по Тэйлору), или C_2SH (A) (по Боггу) [1, 3, 18]. Силикатные анионы гидросиликатов кальция способны к конденсации, степень которой возрастает с увеличением температуры, длительности твердения и уменьшением C/S (О.И.Лукьянова и П.А.Ребиндер, К.Ленц, В.Викер и др.) [82]. Следует также отметить, что в реальных условиях гидратации цемента, гидросиликаты кальция, образующие внешний и внутренний слои (по отношению к исходной поверхности зерен C_3S), существенно отличаются по своей микроструктуре и плотности (Р.Кондо, М.Даймон и др.) [82].

К.Г.Красильников с сотрудниками показал, что в тоберморитовых минералах вокруг ионов Ca^{2+} происходит координация молекул воды, что связано с их моно- и полимолекулярной адсорбцией [42]. Таким образом, сорбция или десорбция молекул воды в межслоевых пространствах тоберморита приводит к изменению параметра "с" кристаллической ячейки. При сорбции воды в межслоевых пространствах тоберморита по мере роста числа молекул в координационной сфере ионов происходит ослабление связи ионов Ca^{2+} с кремнекислородными слоями; этот процесс вызывает и ослабление контактов, по которым происходит сращивание кристаллов. Происходящее при этом увеличение объема единичных кристаллов тоберморита в основном приводит к уплотнению структуры и к частичному ее набуханию. Эти явления играют важную роль в процессах усадки и набухания асбестоцемента при изменении его влажности.

Дисперсность полузакристаллизованных гидросиликатов, достигающая 100 и более $м^2/г$, уменьшается при повышенных температурах твердения. Она может также изменяться (уменьшаться) в процессе, который следует рассматривать как обычное старение гелей или, учитывая их субмикрокристаллический характер, как собирательную рекристаллизацию. Это явление можно наблюдать при измерении удельной поверхности гидратирующегося цемента, хотя при этом накладывается эффект, связанный с выделением новообразований в процессе гидратации.

Кристаллики гидросиликатов тоберморитоподобной фазы, будучи родственными по структуре и составу, срастаются с помощью так называемых кристаллизационных контактов, что придает прочность всей гидратированной системе. Наряду с этим ряд исследователей указывают, что кристаллики гидратных новообразований могут срастаться в результате действия молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил. В создании прочности цементного камня принимают также участие такие факторы, как переплетение волокнистых микрокристалликов и армирование ими цементного геля, усадка геля и др.

Ведущим процессом, приводящим к созданию прочности, является, как уже указывалось, гидратация цемента, ибо при этом образуется колоссальное число высокодисперсных кристалликов с большой суммарной поверхностью, благодаря чему и могут существенно проявиться все указанные выше факторы.

Однако в процессе гидратации и твердения цемента наряду со структурообразующими явлениями протекают и деструктивные (А.В.Волженский, П.А.Ребиндер и Е.Е.Сегалова, М.И.Стрелков, А.Е.Шейкин). Большинство исследователей считают деструктивным процессом старение — рост кристаллов гидратной фазы, приводящее к созданию внутренних напряжений в цементном камне. При этом отмечают, что на начальной стадии гидратации практически никаких связей между частицами гидрата не возникает, раствор становится сильно пересыщенным и возникает большое число зародышей новообразований. В дальнейшем же новые зародыши, или контакты, больше не возникают, обрастает лишь ранее образовавшийся кристаллический скелет, что и приводит к внутренним напряжениям.

Кроме этого, старение гелей, приводящее к снижению прочности цементного камня, может быть связано с собирательной рекристаллизацией, при которой растворяются термодинамически неустойчивые контакты, а также кристаллы с повышенным термодинамическим потенциалом вследствие их малых размеров

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 8 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/8

и дефектов кристаллической решетки. Однако считают, что этот процесс затруднен высоким пересыщением, которое поддерживается, если в системе есть исходный негидратированный цемент.

Как следует из исследований Ю.М.Бутта, С.Д.Окорокова, П.Н.Соколова и О.С.Волкова [60, 22] (табл.1.2), из двух присутствующих в портландцементах силикатов кальция наибольшей скоростью гидратации и твердения, особенно в начальные сроки, обладает C_3S. Трехкальциевый алюминат, несмотря на большую скорость гидратации, дает малопрочный цементный камень; предел прочности асбестоцементных образцов на C_3A также в 4–5 раз ниже, чем на C_3S.

Таблица 1.2. Степень гидратации и предел прочности образцов цементного камня на мономинеральных цементах (воздушно-влажное твердение, 23–25° С)

Состав цемента	Нормальная густота, %	Срок твердения, сут				
		3	7	14	28	90
		Степень гидратации, %				
C_3S	36,5	51	65	72	82	91
β-C_2S	35	7	15	20	32	46
C_3A	47	65	67	70	73	81
		Предел прочности при изгибе, кгс/см^2				
C_3S	36,5	64	114	142	158	170
β-C_2S	35	31	59	70	89	101
C_3A	47	21	22	20	20	13

Повышение содержания C_3S, как было показано Е.Н.Китаевым [38], ускоряет твердение и улучшает физико-механические свойства асбестоцемента. В развитие исследований А.В.Волженского и М.И.Стрелкова, нами с А.В.Шломенко было показано, что при использовании различных заводских портландцементов предел прочности при изгибе и штамповая разрушающая нагрузка крупноразмерных листов удовлетворительно коррелируются ($r_{ср}$ = 0,7–0,8) с объемной долей гидросиликатов кальция в изделиях, рассчитанной по степени гидратации C_3S и β-C_2S, изменявшейся в пределах 0,12–0,32 см^3/см^3. Линейный характер указанной "концентрационной" зависимости свидетельствует о равномерности протекания процесса упрочнения структуры цементного камня и роста прочности его сцепления с волокнами асбеста, улучшающей использование его армирующих свойств.

Эффективность использования вяжущих свойств алита в заводских цементах в асбестоцементе существенно зависит от микроструктуры клинкеров, связанной с наличием малых примесей, которые могут влиять как положительно, так и отрицательно. Легирование алита малыми составляющими (Na_2O, Fe_2O_3), как показали наши работы с А.А.Шломенко и Л.М.Штейном, повышает скорость его гидратации в первые сутки (с использованием кратковременной комбинированной гидротермальной обработки на поточномеханизированных линиях) на 40–70% (рис.1.1.), что в 2–3 раза сокращает необходимую длительность твердения изделий.

Вместе с тем, такие малые составляющие, как MgO и FeO, неблагоприятно изменяя микроструктуру клинкера (алита, белита, промежуточного вещества), ухудшают физико-механические свойства асбестоцемента, а также фильтрационные свойства асбестоцементных суспензий [11, 43, 82]. Отрицательное влияние на физико-механические свойства изделий (листы ВО, УВ–6, СВ–1750) было установлено при увеличении содержания закиси железа с 0,1–0,2% (обжиг в окислительной среде) до 0,7–1,2% (обжиг в восстановительной среде), и соответствующих изменениях в микроструктуре клинкеров [Т.В.Кузнецова, В.Н.Лопатин и др.].

Нарушения микроструктуры и изменения минералогического состава привели к изменению соотношений в начальной гидратационной активности клинкерных минералов — замедлению для C_3S и ускорению для C_3A, что понизило сцепление асбеста с цементным камнем и использование его армирующих свойств, ухудшило способность отфильтрованных асбестоцементных слоев к обезвоживанию и уплотнению и, соответственно, понизило объемную массу затвердевших листов. В результате этого, а также уменьшения концентрации гидросиликатов кальция в обычные сроки твердения и неблагоприятного изменения микроструктуры цементного камня (уменьшения доли игольчато-волокнистых гидратных новообразований, способных вызывать его "самоармирование"), предел прочности при изгибе асбестоцементных листов снижался на 30–40%.

Интенсивность предварительного твердения полуфабриката существенно зависит от содержания C_3A и SO_3 в цементе. Снижение C_3A в клинкере ниже 3%, особенно при умеренной дисперсности цементов, хотя и повышает сульфатостойкость асбестоцемента (в частности труб), но резко замедляет темпы предварительного твердения полуфабриката на конвейерах. Это, по-видимому, связано, с одной стороны, с уменьшением числа быстро возникающих гидросульфоалюминатов кальция, являющихся структурным элементом цементного камня, а с другой стороны, с меньшей активацией гидратации C_3S (Ю.М.Бутт, С.Д.Окороков) [59].

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 9 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/9

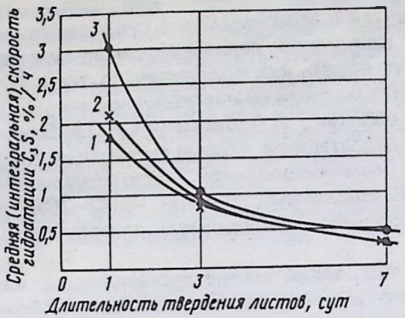


Рис.1.1. Средняя скорость гидратации алита (%/ч) при твердении асбестоцементных листов СВ-1750 и УВ-6-1750
1, 2 – алит в портландцементе не легирован микропримесями Na_2O *и* Fe_2O_3*; 3 – то же, но легированный указанными микропримесями*

Значительное замедление предварительного твердения полуфабриката, как установлено З.Л.Данюшевской, может наблюдаться в том случае, если в клинкере одновременно с C_3A присутствует $C_{12}A_7$.

Резкое замедление предварительного твердения полуфабриката наблюдается при низком содержании гипса (менее 1,5–2,0% SO_2) (С.М.Рояк, С.С.Череповский, Т.М.Беркович), что следует объяснить в этом случае меньшей диффузионной проницаемостью тоберморитового геля, не содержащего достаточного числа ионов SO_4^{2-}, а также уменьшением интенсифицирующего влияния хризотил-асбеста на процессы гидратации цемента (см. ниже). Оптимальное количество гипса в цементе следует практически устанавливать с учетом содержания в клинкере SO_3 (роль которого в процессах гидратации установлена в недостаточной степени), а также R_2O, поскольку в последнем случае возможен расход гипса на образование при гидратации сингенита ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$).

Скорость гидратации как типичного гетерогенного процесса в значительной мере определяется удельной поверхностью цемента. Последняя убывает по мере увеличения размера зерен цемента, что приводит соответственно к существенному различию в скорости и глубине гидратации различных фракций цемента (см. табл.1.3) (по Ю.М.Бутту и В.М.Колбасову).

По другим данным считают, что зерна цемента менее 10 мкм полностью гидратируются за срок менее 14 ч, от 10 до 20 мкм –

Таблица 1.3. Скорость гидратации отдельных фракций портландцемента

Размеры зерен, мкм	Количество воды, %, химически связанной через			
	1 ч	3 сут	7 сут	28 сут
0–7,5	10,7	14,6	15	18,4
0–20	6,6	9,4	11	17,6
20–42	1,8	4,8	7,8	9,5
42–63	1,2	3,3	4,7	6,9
63–80	1,0	2,7	3,3	5,1
80–200	0,6	1,9	2,7	3,7

за 24–28 ч, 21–30 мкм – за 4 сут, 31–42 мкм – за 7 сут, 43–74 мкм – за 28 и более сут.

Применительно к традиционной технологии формования асбестоцементных изделий из разбавленных суспензий приходится одновременно считаться с неблагоприятным влиянием дисперсности (особенно содержания тонких фракций – ниже 10 мкм) на процессы фильтрации суспензий, обезвоживания и уплотнения отфильтрованных слоев. Наблюдающееся при этом снижение объемной массы изделий может не только прекращать рост прочности, но и снижать ее, что приводит к необходимости ограничивать дисперсность цемента. Оптимальные значения дисперсности цемента (в пределах 2200–2800 $см^2/г$) снижаются в случае ухудшения микроструктуры клинкера, а также применения асбеста второй технологической группы (с повышенной водоудерживающей способностью).

По этой же причине применение мокрого помола клинкера, которое по работам НИИЦемента, Дорнии и ряда других исследовательских институтов приводит к ускорению твердения и повышению прочности цементных растворов и бетонов, при традиционной технологии формования изделий из асбестоцементных суспензий, как показали, в частности, опыты И.И.Бернея, З.Л.Данюшевской, не привело к улучшению физико-механических свойств асбестоцемента. Использование так называемого глубокогидратированного цемента (М.И.Стрелков и Б.Ф.Федорякин) [79], в котором отсутствовали фракции 30–60 мкм, за счет соответственного увеличения фракций менее 5–10 мкм (а содержание гидратированных продуктов составляло 15–20%) дало положительные результаты при формовании изделий лишь из концентрированных асбестоцементных суспензий (≥65%) с последующим вакуумированием и горячим прессованием.

В процессе гидратации цемента в асбестоцементе происходит

2-2II

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 10 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/10

химическое связывание воды. При полной гидратации полиминерального цемента (с добавкой гипса) количество химически связанной воды (B_x, %), по Л.Коплэнду и др., составляет:

$$B_x = 0{,}226\, C_3S + 0{,}194\, C_2S + 0{,}510\, C_3A + 0{,}097\, C_4AF + 0{,}149\, CaSO_4. \quad (1.1)$$

Примем на основе литературных и экспериментальных данных следующие значения степени гидратации отдельных минералов в цементах к 7-суточному возрасту, %: C_3S — 65—75; C_2S — 20—30; C_3A — 65—75; C_4AF — 30—50%. С учетом этого показатель гидратации $K_г$, %, характеризующий привес асбестоцемента в результате гидратации и частичной карбонизации, может быть ориентировочно рассчитан по следующей упрощенной формуле (Т.М.Беркович, Е.С.Михалевская) [4]:

$$K_г = 0{,}29\ (C_3S_{кп} + 2{,}26\, C_3A_{кп}) - 9{,}1. \quad (1.2)$$

Показатель гидратации влияет на объемную массу готовых изделий, как это следует из выражения:

$$\gamma_{п.ф} = \frac{\gamma_{7с}}{1 + (K_г/100 \cdot b/100)}, \quad (1.3)$$

где $\gamma_{п.ф}$ и $\gamma_{7с}$ — объемная масса асбестоцемента, г/см³, соответственно в свежесформованном состоянии и в возрасте 7с;

b — содержание цемента в исходной асбестоцементной смеси, %.

Повышение значения $K_г$, наблюдающееся при использовании цементов с более высоким содержанием C_3S, позволяет получать изделия с большей объемной массой и другими улучшенными физико-техническими показателями. Кроме того, при этом создается возможность формования полуфабриката с пониженной объемной массой, т.е. при повышенной производительности формовочных машин.

Традиционная технология асбестоцементных изделий имеет ряд специфических особенностей, обусловленных процессами фильтрации, обезвоживания и уплотнения, профилирования большинства листовых изделий, определенной длительностью предварительного и окончательного твердения. Отсюда вытекает необходимость в специальных требованиях к портландцементу для производства рассматриваемых изделий.

Выше было рассмотрено влияние химико-минералогического состава, в первую очередь алита, и микроструктуры клинкера

на твердение и физико-механические свойства асбестоцемента. Ниже, в соответствующих разделах дополнительно освещено воздействие химико-минералогического состава, микроструктуры и дисперсности цемента на основные процессы производства асбестоцемента. Для интенсификации основных технологических процессов производства и повышения физико-технических свойств изделий следует ориентироваться на высокоалитовые цементы, содержащие не менее, чем 55—60% C_3S, по данным Е.Вробеля (ПНР), — не менее 65% C_3S. Что же касается $CaO_{св}$, MgO, R_2O и FeO, то лучшими являются цементы, содержащие минимальные количества этих компонентов. Достаточно четко сформулированы требования к микроструктуре клинкера. Содержание C_3A, SO_3, а также показатель дисперсности нормируются с учетом их влияния на процессы формования изделий, их твердения и качество. Так, в частности, содержание C_3A должно быть в пределах от 4 до 8%; SO_3 — от 1,5 (2) до 3,5%; удельная поверхность — от 2200 до 2800 см²/г, а содержание тонких фракций (менее 10 мкм) — до 10%.

Поскольку повышенное количество R_2O отрицательно влияет на общие технические свойства цементов (Р.Д.Азелицкая, И.Г.Лугинина и др.), а также на свойства асбестоцементных суспензий и работу рекуперационных систем, максимальное содержание R_2O, в первую очередь в легкорастворимой форме (щелочные сульфаты и карбонаты), целесообразно ограничивать. По данным К.Л.Соболевой, в портландцементе для асбестоцементных изделий общее содержание R_2O не должно превышать 1%, в том числе Na_2O — не более 0,4%. Лимитируется также количество MgO, $CaO_{св}$, FeO, которое должно быть не выше, соответственно 4%, 0,5—1% и 0,2%.

1.1.2. Песчанистый портландцемент

Песчанистый портландцемент используют при автоклавном твердении асбестоцемента. Применение повышенных температур [9—16 ат, 174—200° С] резко ускоряет гидратацию и твердение портландцемента, в том числе β-C_2S, но приводит, однако, к нежелательному изменению фазового состава гидратных новообразований, в первую очередь гидросиликатов кальция. Так, вместо волокнистой тоберморитоподобной фазы C — S — H (II), образующейся при твердении в обычных температурно-влажностных условиях и пропаривании при атмосферном давлении, возникает преимущественно пластинчатый гидрат α-C_2S, придающий цементному камню пониженную прочность при изгибе [1, 18, 21]. Одновременно при указанных температурах усиливается коррозия волокон хризотил-асбеста под действием $Ca(OH)_2$, выделяющейся при гидратации C_3S [3, 76]. Оба эти явления приводят

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 11 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/11

к тому, что автоклавная обработка портландцементного асбестоцемента при обычных режимах (9 ат, 8 ч) приводит к значительному (в среднем на 30%) снижению предела его прочности при изгибе. Повышение температуры и длительности автоклавной обработки усиливает этот отрицательный эффект [3].

Кварцевый песок, применяемый для получения песчанистого портландцемента, должен содержать минимальное количество органических примесей (колориметрическая проба), пылевидных, илистых и глинистых частиц (не более 5–10%), в том числе не более 3–5% глинистых (менее 0,005 мм), неблагоприятно воздействующих на фильтрационные свойства суспензий, а также полевых шпатов (не более 1–3% в расчете на K_2O), слюды (не более 0,5–1%), сернистых и сернокислых примесей (не более 0,5–1% в расчете на SO_3), снижающих прочность и морозостойкость запаренного асбестоцемента. Снижают прочность запаренного асбестоцемента и примеси $CaCO_3$ (более 5%). Соответственно содержание SiO_2 в кварцевом песке должно быть не менее 90–95%.

Производственный опыт отечественных предприятий [3], а также болгарских [92] показывает, что положительные результаты могут быть получены и при меньшем содержании SiO_2 в песке (до 87%). Следовательно, конкретные рекомендации должны основываться на предварительных испытаниях.

Тонкость помола этого цемента должна быть выше (3200–3600 $см^2/г$), чем портландцемента для асбестоцементных изделий. Это связано с несколько пониженными показателями прочности свежесформованного полуфабриката на песчанистом цементе (в том случае, если он имеет такую же дисперсность, как и портландцемент) и сроками достижения разборочной (съемочной) прочности после его предварительного твердения (на обычных конвейерах). Фильтрационные же свойства суспензий и способность к вакуум-обезвоживанию и уплотнению (вследствие отсутствия у песка так называемого пептизационного эффекта) лучше.

При введении в состав цемента молотого кварцевого песка в условиях автоклавной обработки происходит его взаимодействие с $Ca(OH)_2$, а также с высокоосновными гидросиликатами (гидратом α–C_2S, C_1SH_2) с переводом их в низкоосновную (C/S = 0,8–1,33) волокнистую тоберморитоподобную фазу C – S – H (I) [1,3 13, 18, 21]. В результате прочность асбестоцемента не только не снижается, но повышается по сравнению с показателями, достигаемыми при использовании портландцемента и при обычном режиме твердения [3].

При оптимальной дозировке кварцевого песка максимальную прочность запаренному асбестоцементу придает C_3S (рис.1.2). К.И.Саснаускас с сотрудниками показал, что даже монопинеральные цементы из C_3S и β-C_2S, синтезированные в условиях

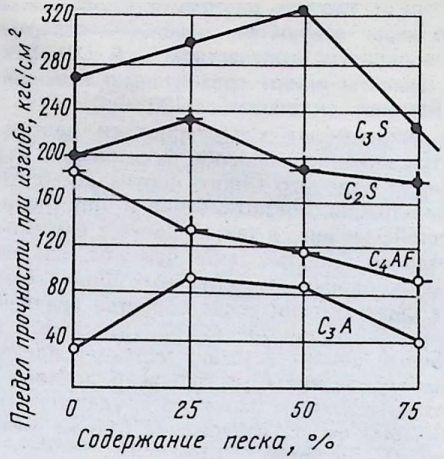


Рис.1.2. Влияние добавки молотого кварцевого песка на прочность запаренных асбестоцементных образцов на монопинеральных цементах (9 ат, 8 ч)

не окислительной, а восстановительной среды, при автоклавном твердении в смесях с молотым кварцевым песком имеют резко пониженную прочность. Таким образом, к химикоминералогическому составу и микроструктуре клинкера для производства песчанистого портландцемента предъявляются те же требования, что и к клинкеру для изготовления портландцемента (см. выше).

Оптимальная дозировка песка зависит от минералогического состава клинкера, содержания SiO_2 в песке, фактической удельной поверхности клинкерного и песчанистого компонентов цемента, режимов автоклавной обработки. В практических условиях она находится в пределах 30–40% массы цемента.

Дозировка гипса, с учетом пониженного количества клинкера, должна быть в пределах 1,4–1,7% (в расчете на SO_3).

1.1.3. Декоративные цементы

Для изготовления цветных и облицовочных асбестоцементных изделий можно использовать декоративные портландцементы (белый и цветные) и также пигменты [71].

Белый портландцемент является продуктом тонкого измельчения маложелезистого клинкера с необходимым количест-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 12 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/12

вом гипса и добавкой (до 6%) диатомита, а иногда и мела. Такие клинкеры часто характеризуются невысоким содержанием C_3S (42–45%) и повышенным количеством C_3A (10–18%), а полученные из них цементы имеют сравнительно невысокую активность и быстро начинают схватываться (30 мин).

Поскольку приведенные характеристики далеки от оптимальных при традиционном способе формования изделий (см. выше), применение рядового белого портландцемента затрудняет процессы фильтрации, обезвоживания и уплотнения слоев на листоформовочной машине, а также снижает физико-механические свойства изделий. Поэтому такой цемент в основном используют для получения плоских прессованных облицовочных листов, а необходимые физико-технические свойства изделий получают путем дополнительного уплотнения полуфабриката в процессе прессования. Белый цемент в наших условиях должен отвечать дополнительным требованиям: не содержать добавку диатомита, иметь начало схватывания не ранее 1,5 ч, удельную поверхность не более 3000–3500 $см^2/г$, содержание C_3S не менее 45–50% при количестве $CaO_{св}$ не более 1–1,5%.

Цветные портландцементы получают путем совместного тонкого измельчения белого или цветного цементного клинкера (не менее 80%), активной минеральной добавки — белого диатомита, гипса и пигмента — или красковой руды. Цветной клинкер можно измельчать и без пигмента [71]. Производство таких цементов пока ограничено.

Пигменты. Для получения цветных цементов и листовых изделий, на которые в процессе формования наносят цветные покрытия, применяют искусственные и природные пигменты.

Для получения красного покрытия используют красный железоокисный пигмент или редоксайд, содержащие не менее 80% Fe_2O_3 для кирпично-красного — сурик железный (Fe_2O_3 не менее 63–73%), зеленого — окись хрома (Cr_2O_3 не менее 98%), черного — пиролюзит (MnO_2 не менее 80%) и синего — органический фталоцианиновый пигмент. Если для получения цветного покрытия применяют обычный "серый" портландцемент, то красящая смесь (в расчете на сухое вещество) должна содержать 30–33% минерального пигмента и 70–67% портландцемента; в случае применения фталоцианинового пигмента его содержание в красящей смеси составляет до 2%.

Пигменты и цветные цементы оценивают рядом физических и технологических показателей, к числу которых относятся цветовой тон, чистота тона, светлота тона, красящая способность, а получаемые на их основе покрытия должны характеризоваться дополнительно определенными адгезионной способностью, прочностью, водоустойчивостью.

Для окраски затвердевших облицовочных плит используют водостойкие и химически стойкие эмали на основе перхлорвиниловой смолы и органических растворителей (типа ПХВ), водорастворимые кремнийорганические эмали (КО), а также силикатные краски.

1.2. АСБЕСТ

В СССР и за рубежом для изготовления асбестоцементных изделий применяют исключительно или главным образом хризотил-асбест (примерно, 93% разведанных мировых запасов асбеста относятся к хризотиловому).

Геолого-минералогическим исследованиям основных месторождений хризотил-асбеста СССР (Баженовского, Актовракского, Джетыгаринского, Киембаевского) и изучению структуры и свойств хризотил-асбеста как минерала посвящены фундаментальные работы В.В.Аршинова, В.П.Петрова, Ф.В.Сыромятникова, Н.Д.Соболева, М.В.Соболевой, П.М.Татаринова, В.Р.Артемова, А.С.Огнева и других исследователей [52, 59, 63, 77].

Характерной особенностью Джетыгаринского и Киембаевского месторождений хризотил-асбестов является выветривание верхних зон асбестоносных серпентинитов, в результате чего природные физические и физико-химические свойства волокон асбеста частично изменяются. Большинство образцов хризотил-асбестов, взятых из рассматриваемых месторождений, имеют довольно близкий химический состав. Это обстоятельство объясняется их генетической связью с ультраосновными породами. Ограниченность мировых запасов асбеста и большая потребность в нем для промышленности строительных материалов и других отраслей народного хозяйства требуют эффективного применения этого материала, которое должно быть основано на возможно более полном знании и учете его технологических и армирующих свойств. Использование асбеста для производства строительных материалов основано на ряде его замечательных свойств (как минерала) и в первую очередь на способности сравнительно легко диспергироваться на тонкие (диаметром до нескольких мкм и ниже), гибкие и прочные (предел прочности при разрыве 80–100 $кгс/мм^2$) волокна, образовывать после этого однородные асбестоцементные суспензии и пасты, пригодные для формования изделий с повышенной, благодаря армирующему действию волокон асбеста, прочностью при растяжении, изгибе и ударе.

Технологические свойства асбеста применительно к его использованию в производстве асбестоцемента включают необходимость определения целого ряда характеристик: 1) способности к распушке (распушиваемости); 2) цементоудерживающей и фильтрационной способности, связанных со способностью асбеста к коагуляционному структурообразованию; 3) водоудерживающей способности, влияющей на обезвоживание и уплотнение отфильтрованных асбестоцементных слоев (паст); 4) арми-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 13 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/13

рующей способности (в свежесформованном полуфабрикате она влияет на его поведение при профилировании и связана с упруго-пластичновязкими свойствами структур, образуемых асбестом; в затвердевших изделиях во многом определяет их физико-механические и эксплуатационные свойства).

Приведенные технологические свойства асбеста асбеста тесно связаны с его химическим составом, тонкой структурой, физическими и физико-химическими свойствами, такими, как: 1) предел прочности волокна при разрыве вдоль оси волокнистости, предел прочности при разрыве перпендикулярно к оси волокнистости (часто называемый также прочностью сцепления или агрегативной связностью), эластичность (гибкость); 2) гранулометрический состав волокон по длине и диаметру, а также их форма; 3) поверхностные свойства (электрокинетический потенциал) волокон асбеста и их способность к адсорбции ионов и к двойному ионному обмену, влияющие на указанные свойства; 4) водные свойства — способность удерживать влагу различных форм связи, в том числе физико-химической, зависящие в значительной мере от полной удельной поверхности асбеста.

Необходимо далее отметить, что даже несмотря на принадлежность к одной химико-минералогической группе хризотил-асбеста, вследствие особенностей в генезисе и последующих метаморфических изменений, тонкая (фибриллярная) структура асбеста различных месторождений и даже в пределах одного месторождения может существенно изменяться. Кроме того, гранулометрический состав товарного асбеста также подвержен значительным изменениям в зависимости от эластичности волокон, выбранной схемы обогащения, примененного для этой цели оборудования и параметров его работы.

Таким образом, эффективное использование асбеста должно основываться на результатах изучения его химического состава, тонкой структуры, физических, физико-химических и технологических свойств [87].

1.2.1. Хризотил-асбест как минерал

Хризотил-асбест, водный силикат магния, является одним из минералов серпентиновой группы, теоретический состав которых может быть выражен в виде $3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ или $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Иногда, учитывая, что элементарная ячейка хризотил-асбеста состоит из двух пакетов, формулу хризотил-асбеста пишут в виде $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$. В соответствии с приведенными выше химическими формулами минерал хризотил-асбест должен содержать 43,46% MgO, 43,50% SiO_2 и 13,04% H_2O. Практически же содержание MgO и SiO_2 ниже вследствие изоморфного замещения части Mg^{2+} и Si^{4+} на Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+},Ca^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co, Na^{1+}, K^{1+}. В хризотил-асбесте нормальной прочности содержание MgO обычно составляет 41—42%, SiO_2 — 41—42% и H_2O — около 12—13%. Соответственно усредненная кристаллохимическая формула такого хризотил-асбеста, по В.Р.Артемову [52], имеет следующий вид: $(Mg_{5,79}\ Na_{0,01}\ Fe^{2+}_{0,04}\ Fe^{3+}_{0,06}\ Al_{0,05})_{5,97}\ (Si_{3,96}\cdot Al_{0,04})_{4,0}\ O_{10}\ (OH)_8^{-}\cdot 0{,}39\ H_2O^{+}$.

В результате выветривания древней коры месторождений степень "выноса магния" (по Н.Д.Соболеву) [77] возрастает и содержание MgO для хризотил-асбеста пониженной прочности снижается до 36—38% при одновременном увеличении SiO_2 до 43—44%. По данным Т.Отоума, наибольшее влияние на физические свойства хризотил-асбеста оказывают катионы (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} Cr^{3+}), которые могут замещать Mg^{2+} в решетке хризотила.

Подавляющее большинство месторождений хризотил-асбеста образовалось в ультраосновных массивах типа перидотитов, реже дунитов, т.е. в горных породах, состоящих из двух главнейших минералов — оливина (Mg_2SiO_4) и пироксена ($MgSiO_3$). Процесс их серпентинизации протекал в гидротермальных условиях и в простейшем случае может быть выражен следующим образом:

$$Mg_2SiO_4 + MgSiO_3 + 2H_2O = Mg_3Si_2O_5(OH)_4.$$

Образование кристаллов хризотил-асбеста связано с последующим растворением серпентина и его выкристаллизовыванием из пересыщенных растворов в трещинах вмещающих пород, с ростом кристаллов в направлении, перпендикулярном к стенкам трещин.

В соответствии с морфологическими (определяемыми визуально) и кристаллохимическими особенностями в группе серпентина можно выделить волокнистый минерал — хризотил-асбест и неволокнистые минералы — хризотиловый офит, лизардит, антигорит и др. [52, 63, 77]. Элементарная ячейка хризотил-асбеста и моноклинного хризотилового офита (фазы клино-хризотила) имеет следующие параметры: a = 14,65Å (удвоенная толщина слоя); b = 9,2Å (по касательной к слою), c = 5,3Å (вдоль оси волокна), угол $\gamma = 93^\circ 16'$.

Лизардит — однослойный серпентиновый минерал с ромбической ячейкой, имеющей параметры: a = 5,31Å; b = 9,2Å; c = 7,31Å, $\beta = 90^\circ$.

Антигорит — имеет кристаллическую ячейку с параметром "a", который приблизительно в 8 раз больше соответствующего параметра хризотила и равен 43,4Å, а остальные параметры элементарной кристаллической ячейки близки к параметрам ячейки хризотила (b = 9,24Å; c = 7,26Å; $\beta = 91^\circ 4'$).

Хризотил-асбест — один из немногих минералов, имеющих криволинейную кристаллическую решетку, что в сочетании с крайне малыми размерами кристаллов вызвало большие трудности при исследовании его структуры и явилось причиной много-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 14 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/14

летней дискуссии о характере его строения. Проведенные в последние годы рентгеноструктурные (Д.М.Хейкер, Г.Ягодзинский, Е.Уайттеккер), электронно-микроскопические (И.М.Лашнев, К.Яда, А.Этткинсон и др.) исследования, а также специальное изучение его пористой структуры физико-химическими (сорбционными) методами (Ф.Пундзак, Т.Отоума, М. де-ла Файль) позволили сделать следующие выводы о структуре хризотил-асбеста [62]. Хризотил-асбест представляет собой совокупность элементарных кристаллических цилиндрических элементарных волокон — фибрилл, соединенных между собой силами молекулярного взаимодействия или склеенных аморфным межфибриллярным веществом, располагающимся между цилиндрами. Каждая фибрилла представляет собой один или несколько двухслойных пакетов толщиной около 7,2Å, состоящих из слоя кремнекислородных тетраэдров и слоя, содержащего ионы магния гидроксильно-кислородных октаэдров, свернутых в трубку в виде спирального свитка или в виде вложенных один в другой коаксиальных цилиндров.

Основной причиной закручивания кристаллов хризотил-асбеста является несовпадение размеров октаэдрической "бруситовой" сетки с размерами гексагональной сетки кремнекислородных тетраэдров (рис.1.3). Наружный диаметр фибрилл клинохризотила обычно колеблется в пределах 300—400Å, а внутренний 50—60Å. Некоторые наблюдения показывают, что элементарные фибриллы имеют длину, не превышающую 1—2 мм, и конусообразное окончание. В этом случае наиболее вероятным механизмом их соединений по длине будет соединение типа "конус в конус".

Внутри- и межфибриллярные поры составляют примерно 10—12% по объему. Однако, как показали определения, проведенные Д.М.Хейкером с сотрудниками, пористость хризотил-асбестов основных месторождений СССР, залегающих ниже зоны выветривания (асбест 1-й группы), не превышает 1%, а у асбестов, залегающих близко к поверхности (асбест 2-й группы), пористость увеличивается до 2—3%. Это свидетельствует о том, что хризотил-асбесты основных месторождений СССР относятся к группе асбестов, у которых меж- и внутрифибриллярное пространство заполнено аморфным серпентинообразным веществом.

У хризотил-асбеста при распушке обычными методами в несколько раз повышается полная удельная поверхность [с 2—3 $м^2/г$ — для асбеста нормальной прочности; 6—10 $м^2/г$ — для асбеста пониженной прочности; до 20—40 $м^2/г$ — для асбеста основных месторождений СССР (Д.М.Хейкер с сотрудниками); от 4—19 до 30—35 $м^2/г$ — для канадского хризотил-асбеста (Ф.Пундзак и др.)].

Повышенные пористость и удельная поверхность, установленные методами малоуглового рассеивания ренгеновых лучей для хризотил-асбеста пониженной прочности (из верхних горизонтов

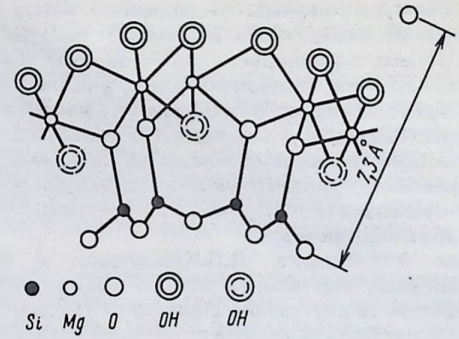


Рис.1.3. Структура хризотил-асбеста. Схема образования изогнутого слоя (по Н.В.Белову)

некоторых месторождений), по мнению В.Д.Перлина, обусловлены растворением и выносом части межфибриллярного вещества, а возможно и внешних слоев кристаллических фибрилл, о чем свидетельствует некоторое уменьшение наружного их диаметра и увеличение размеров межфибриллярных пор.

Поверхностные свойства хризотил-асбеста можно характеризовать знаком и величиной электрокинетического потенциала (ζ-потенциала) его волокон на границе с жидкой фазой. ζ-потенциал является показателем возникновения двойного электрического слоя ионов на границе раздела фаз, образующегося путем избирательной адсорбции одного из ионов электролита на поверхности частиц твердой фазы или путем преимущественной диссоциации одного из ионов с поверхности твердой фазы в раствор.

В ряде исследований, выполненных О.И.Грачевой, А.С.Огневым, Э.П.Крайневой, Ф.Пундзаком, А.Хэдсоном, Е.Мартинзом и др. [27, 59, 87, 96], установлено, что поверхность волокон хризотил-асбеста в воде и водных растворах является заряженной, причем знак и величина заряда (ζ-потенциала) зависят от от степени сохранности структуры хризотил-асбеста, а также от химического состава жидкой фазы, в которой находятся волокна асбеста. Положительный заряд волокон хризотил-асбестов первой группы на границе с водой обусловлен преимущественным отщеплением ионов OH^- с их поверхности и возникающим при этом избытком на ней ионов Mg^{2+}. Хризотил-асбест второй группы подвергся выветриванию и внешний (бруситовый) слой его — фибрилл нарушен. В результате во взаимодействие с жидкой фазой вступает более глубокий слой кремнекислородных тетраэдров. При этом образуется тончайший слой кремнекислоты H_2SiO_3, которая дис-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 15 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/15

социирует с преимущественным отщеплением ионов H^+. Ионы SiO_3^{2-} остаются на поверхности и придают ей отрицательный заряд. Этот процесс превалирует над процессом диссоциации бруситового слоя. Таким образом, по знаку ζ-потенциала на границе с водой хризотил-асбест второй группы напоминает амфиболовые асбесты. Разрушение наружного бруситового слоя фибрилл-хризотил-асбеста отражается также на величинах его двойного лучепреломления, диэлектрической проницаемости, pH асбестоводной суспензии (В.Д.Перлин, А.М.Аксюк, А.С.Огнев, И.И.Берней, Т.М.Погадаева и др.).

По данным А.М.Аксюка, Д.Л.Кирсановой и А.С.Огнева (ВНИИПроектасбест), для Киембаевского месторождения зависимость коэффициента двупреломления Ng от глубины залегания асбеста (x, м) может быть выражена следующей формулой

$$Ng = 1{,}554 - 17e^{-0{,}035x}. \qquad (1.4)$$

Термическое разложение волокон хризотил-асбеста, как показали исследования Ф.В.Сыромятникова и затем Х.Вудруфа, можно разделить на три стадии. На первой стадии (до 100–110°С) потеря влаги составляет 0,35–1,2% и носит обратимый характер. Вторая стадия протекает в интервале 400–500°С и зависит как от температуры, так и длительности нагрева. При этом удаляется основная часть структурной влаги. Третья стадия разложения опять постепенно развивается с повышением температуры и величина потери влаги при этом составляет в среднем 1,1%. Конституционная вода удаляется к 700°С и это сопровождается разложением хризотил-асбеста на форстерит ($MgO \cdot SiO_2$) и кремнезем. Важно отметить, что даже при нагреве до 110°С, а также при кратковременном более высокотемпературном нагреве с потерей 0,3–3% влаги физические и физико-химические (поверхностные) свойства хризотил-асбеста существенно изменяются. По данным Д.Авестона, нагревание асбеста приводит к увеличению межфибриллярных связей которое, по-видимому, дает наибольший эффект при повышенной первоначальной прочности сцепления. При этом улучшаются фильтрационные свойства асбестоцементных суспензий, что свидетельствует об усилении в них коагуляционного структурообразования. Но одновременно уменьшается гибкость и увеличивается ломкость волокон, снижаются их армирующие свойства в асбестоцементе. Дифференциально-термический анализ (ДТА) является одним из важных методов, позволяющих выявить особенности структуры и свойств хризотил-асбеста (Б.Я.Меренков с сотрудниками, Н.Д.Соболев и М.В.Соболева и др. [52, 77]. Хризотил-асбест первой и второй групп имеет различия при ДТА (Э.П.Крайнева, А.С.Огнев) [59]: эндотермический эффект, связанный с дегидратацией, сдвигается с 700–720 до 730–750°С, а экзотермический эффект, отражающий образование форстерита, повышается с 800–840 до 820–880°С, причем по мере увеличения степени выветрелости асбеста последний эффект возрастает.

Кинетика дегидратации хризотил-асбеста характеризуется двумя периодами, относящимися к начальной и к основной стадиям удаления конституционной воды. При этом энергия активации (ккал/моль) указанного процесса составляет (Э.П.Крайнева): для асбеста нормальной прочности (невыветрелого) 5,8–6,1 (первый период) и 8,6–8,9 (второй период), а для асбеста пониженной прочности (выветрелого) 3,8 (первый период) и 6,8 (второй период).

Физико-микроскопические исследования, проведенными нами с Э.И.Медведовской, подтвердили, что хризотил-асбест первой группы сравнительно легко расщепляется по всей длине без излома, образует тонкие, гибкие, извилистые, или скрученные волокна. Что касается хризотил-асбеста второй группы, то в нем удалось выделить две разновидности волокон. Первая разновидность характеризуется невысокой агрегативной связностью волокон в агрегатах (меньше, чем у традиционного асбеста нормальной прочности) и соответственно легкой распушиваемостью (до волоконец толщиной менее 1 мкм). Вторая разновидность присутствует как в верхних, так и в глубинных слоях, но преобладает в нижних, невыветрелых горизонтах. Характеризуется она высокой агрегативной связностью волокон в пучках (больше, чем у традиционного асбеста нормальной прочности) и соответственно трудной распушиваемостью. Недеформированные "иголки" такого асбеста расщепляются с большим трудом и при этом часто волокна обламываются. Волокна этого асбеста преимущественно прямые или изогнутые под углом, что также подтверждает их пониженную гибкость. В результате, в товарном асбесте из руд различной степени выветрелости, в соответствии с наличием двух разновидностей волокон асбеста, встречаются, с одной стороны, большое число крупных, жестких, труднорасщепляемых волокон толщиной до 500–1200 мкм, а с другой стороны – содержится много тонких волокон толщиной 0,5–1,5 мкм, способствующих образованию прочных, спутанных, войлокоподобных агрегатов. В товарных пробах асбеста, полученных из более выветрившихся руд, усиливается разрушение текстуры игл хризотила, что характеризуется усиленным расщеплением и распушиванием игл и волокон и способствует образованию войлокоподобных агрегатов в товарных марках асбеста. Особенно это проявляется в пробах асбеста марок М–5 и М–6. Эти обстоятельства указывают на влияние на их физические свойства не только процессов выветривания, но и особенностей фибриллярной структуры.

Сейчас все большее признание получает взгляд на хризотил-асбест как на природный композиционный материал, состоящий из высокопрочных кристаллических волокон, соединенных амор-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 16 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/16

физированной межфибриллярной матрицей. Эта гипотеза позволяет объяснить уменьшение прочности волокон хризотила после распушки у образцов жесткой текстуры ("иголок"), у которых нет продольных трещин между отдельными волокнами.

В процессе распушки "иголки" природная композиция разрушается, что сопровождается нарушением связи между отдельными волокнами в пучке. При этом менее прочные волокна, разрываясь под нагрузкой, перестают ее воспринимать, и вся нагрузка перераспределяется на оставшиеся волокна. В результате модуль упругости (деформативности) и предел прочности при разрыве существенно снижаются [62].

Сопротивление сдвигу. Электрически нейтральные элементарные волокна хризотил-асбеста сравнительно слабо связаны между собой, что объясняет хорошую распушиваемость хризотила. Однако величина этой связи достаточно велика и неодинакова для хризотила различных месторождений. Агрегативную связность элементарных волокон можно оценить по величине сопротивления сдвигу вдоль оси волокна τ.

Реальные макроскопические твердые тела, в том числе и асбест, как известно, всегда имеют многочисленные статистически распределенные дефекты структуры (дислокации, микротрещины и т.д.), снижающие прочность на несколько порядков по сравнению с прочностью бездефектных (идеальных) твердых тел. По мере повышения дисперсности — уменьшения диаметра асбеста — проявляется так называемый масштабный фактор: в агрегатах волокон, тонкость которых очень велика и соизмерима со средним расстоянием между дефектами, вероятность найти опасные дефекты, значительно снижающие и прочность, существенно уменьшается. Прочность сцепления таких агрегатов растет с уменьшением их размеров и приближается к прочности сцепления бездефектных фибрилл. В результате этого, а также упрочнения, вызванного "аморфизацией" поверхности слоя волокон, работа диспергирования асбеста возрастает непропорционально величине вновь образующейся поверхности, а при достаточно высокой дисперсности значительно быстрее, что затрудняет тонкую распушку асбеста.

Для определения сопротивления хризотил-асбеста сдвигу была использована специальная методика, с помощью которой В.Д.Перлиным [62, 87] было установлено, что для хризотил-асбеста первой группы величина τ = (0,08 – 0,40 кгс/мм²), если периметр вырыва равен 3 мм, и увеличивается до 1 кгс/мм² при уменьшении периметра вырыва в 10 раз. Для асбестов второй группы с повышенной агрегативной связностью рассматриваемая зависимость еще более резкая, и сопротивление сдвигу для образцов с периметром вырыва 0,3 мм составляет 1,7 кгс/мм². Повышенная агрегативная связность объясняет меньшую гибкость иголок второй группы хризотила и необходимость более интенсивной его обработки для достижения нужной гранулометрии.

С учетом роли дефектов в межфибриллярной среде и зависимости их количества от общей величины поверхности сцепления (масштабного фактора), в соответствии с основами статистической теории прочности моноволокон, можно было ожидать, что прочность при сдвиге в плоскостях, параллельных оси волокнистости τ, зависит от диаметра поверхности сдвига d следующим образом:

$$\tau = a_0 + \frac{b_0}{d + c_0}, \qquad (1.5)$$

где a_0, b_0 и c_0 — константы.

Обработка Е.Е.Савицким (ВНИИСтроммаш) экспериментальных данных, полученных В.Д.Перлиным (ВНИИПроектасбестцемент), показала справедливость уравнения (1.4), причем ввиду малой величины c_0 формула (1.4) может быть записана в виде

$$\tau = a_0 + \frac{b_0}{d}. \qquad (1.6)$$

Модуль упругости и прочность при растяжении. Эти характеристики волокна важны при оценке его армирующих свойств. Измерения модуля упругости и прочности волокна хризотил-асбеста различных месторождений были осуществлены в последние годы во ВНИИПроектасбестцементе В.Д.Перлиным на специальной машине для испытаний микроволокна [62, 87], позволяющей измерять и прочность, и деформативность. Площадь сечения, необходимую для расчета модуля упругости, определяли на основе взвешивания либо единичных волокон, либо групп волокон с близкими диаметрами на микроаналитических весах. Модуль упругости недеформированного волокна оказался равным (1,75–1,85) 10^4 кгс/мм² для всех промышленно важных месторождений Советского Союза, что близко к значениям, полученным в работах П.Н.Соколова [78]. Предел прочности при растяжении существенно зависит от длины образца и для хризотил-асбеста первой группы составляет от 320 до 540 кгс/мм² при изменении длины от 10 до 2 мм. Средняя прочность волокна (иголки) второй группы на 20–30% меньше приведенных выше величин.

Для волокон в товарных сортах хризотил-асбеста, деформированных в процессе обогащения, и для волокон после их обработки в бегунах наблюдается резкое снижение как модуля упругости, так и прочности. Так, для асбеста первой группы модуль упругости снижается до (0,9–1,0) 10^4 кгс/мм², а прочность деформированных волокон диаметром 20–40 мкм составляет (70–100) кгс/мм² при длине 8–11 мм. После обработки в голлендере наблюдается дальнейшее падение модуля упругости волокон диаметром 60–75 мкм до (0,7–0,8) 10^4 кгс/мм².

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 17 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/17

Следует, однако, отметить, что в асбестоцементе в процессе твердения может частично восстанавливаться агрегативная связность волокна, если гелевидные продукты гидратации будут проникать в пустоты, образовавшиеся при механическом воздействии на волокно. Ясно, что при этом будут повышаться модуль упругости и прочность волокна при растяжении.

Приведенные данные указывают на то, что хризотил-асбесты нормальной и пониженной прочности отличаются не только пределом прочности при разрыве, но и другими важными свойствами. В связи с этим целесообразно говорить о них, как о хризотил-асбестах, соответственно первой и второй технологических групп (см. табл.1.4).

Таблица 1.4. Классификация хризотил-асбеста по физическим, физико-химическим и технологическим свойствам

Показатель	1-я группа (нормальная прочность)	2-я группа (пониженная прочность)
Электрокинетический потенциал (ζ-потенциал), мВ:		
на границе с дистиллированной водой	+14, +15	-10
на границе с раствором $Ca(OH)_2$	+35, +45	0
Максимальный показатель преломления Ng	1,55–1,56	1,53–1,54
pH асбестоводной суспензии	9,65–10,45	8,75–9,55
Диэлектрическая проницаемость, ϵ_x	34–46	28–30

1.2.2. Хризотил-асбест как товарный продукт

Свойства асбеста как товарного продукта в основном определяются его фактическими физическими и физико-химическими показателями (как минерала), а также качеством обогащения асбестовых руд [64]. Классификация товарного хризотил-асбеста 3–6-го сортов, применяемых для изготовления асбестоцемента, основана на результатах его сухого, а в последнее время и мокрого ситового анализа. При сухом ситовом анализе на стандартном контрольном аппарате навеска асбеста просеивается через два комплекта сит и разделяется на следующие фракции по номинальной длине волокна (табл.1.5).

В асбестах 3–6-го сорта нормируется содержание волокна, остающегося на ситах первого комплекта (фракции до +1,35 мм) и содержание пыли – фракции 0,25 мм (табл.1.6).

Таблица 1.5. Характеристика комплектов сит контрольного стандартного аппарата

№ комплекта сит	№ ящика	Номинальный размер сторон ячейки сита в свету, мм	Номинальная длина волокна выделяемой фракции, мм
Первый комплект	1	12,7	>12,7
	2	4,8	12,7–4,8
	3	1,35	4,8–1,35
Второй комплект	1а	0,7	1,35–0,7
	2а	0,4	0,7–0,4
	3а	0,25	0,4–0,25

Таблица 1.6. Усредненный ситовой состав товарного асбеста 3–6-го сортов

Сортамент асбеста	Остатки, %, на ситах		Проход через сито 3, %	Содержание пыли и гали, %
	2	3		
П–3	72–56	22–36	3–8	1–2
П–4	48–18	57–68	8–14	2–3
П–5	0–3	75–47	15–50	3–6
П–6	–	65–57	35–43	7–10
М–6	–	60–40	40–60	8–12

Как следует из классификации товарного асбеста по сортам и маркам по результатам стандартного ситового анализа, наиболее ценными являются остатки на втором (+4,8 мм) и третьем (+1,35 мм) ситах первого комплекта, а наименее ценной – пыль (–0,25 мм).

На рис.1.4 сопоставлены результаты ситового анализа товарных асбестов 3–6-го сортов комбината Ураласбест с данными физико-механических испытаний, изготовленных на указанных асбестах (в распушенном состоянии) затвердевших лабораторных асбестоцементных образцов (образцы изготовляли в одинаковых условиях, содержание асбеста в асбестоцементе – 15%). Как следует из приведенного рисунка, данные ситового анализа товарных асбестов, выполненного на стандартном (контрольном) аппарате, неудовлетворительно характеризуют их технологические (армирующие) свойства. Для выяснения причин указанного обстоятельства были проделаны необходимые экспериментальные исследования, которые показали следующее. Выделяемые

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 18 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/18

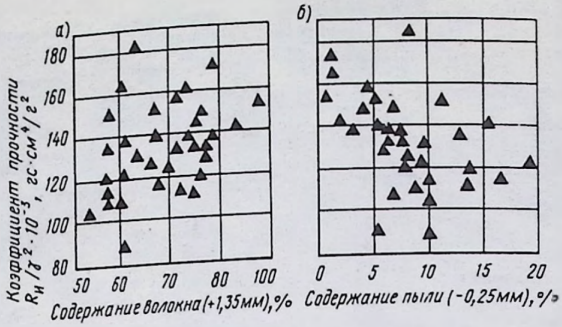


Рис.1.4. Сопоставление коэффициента прочности асбестоцементных образцов с характеристиками асбеста по стандартному (сухому) ситовому анализу
а – суммарное содержание волокна (+1,35 мм); б – содержание пыли (–0,25 мм)

ситами крупные фракции имеют повышенную удельную поверхность, что свидетельствует о большей степени их распушки и соответствующей способности образовывать флокулы, удерживающие короткие волокна и пыль. Так, если удельную поверхность (по ПСХ–2) остатка на сите 3 асбеста 3–6-го сортов принять за 1, то в среднем остатки на ситах 1а, 2а и 3а имеют удельную поверхность соответственно 0,88; 0,68 и 0,58.

Хотя содержание фракции, остающейся на ситах 1а и 2а сравнительно невелико (в асбесте 5-го сорта соответственно 7–8% и 4–6%, в асбесте 6-го сорта 11–17 и 10–12%), однако, как показали испытания лабораторных асбестоцементных образцов, армирующие свойства этих фракций, особенно на сите 1а, выше армирующих свойств фракции, остающейся на сите 3. Далее было установлено, что армирующая способность фракций, выделенных на одних и тех же ситах, но из асбеста разных сортов и марок, существенно отличается. Объясняется это тем, что фактически эти остатки на ситах сухого контрольного аппарата являются полидисперсными и имеют различный фактический фракционный состав.

Одной из существенных характеристик качества товарного асбеста является также содержание в нем пыли (фракции – 0,25 мм по "сухому" ситовому анализу), а также степень распушки. Необходимость нормирования степени распушки товарного хризотил-асбеста была убедительно показана М.А.Эйгелесом с сотрудниками, которые предложили метод определения так называемого текстурного показателя и соответствующие нормативы. В последующем ВНИИПроектасбестом для этой цели был использован

метод, основанный на измерении воздухопроницаемости пробы асбеста на специальном приборе ПРА–1. Показателем степени распушки является разрежение воздуха в камере под испытуемым образцом асбеста (в мм рт.ст.), измеряемое при строго постоянном перепаде давления (расходе воздуха), равном 10 мм вод.ст. Во многих странах применяют поверхностемеры для определения удельной поверхности асбеста по величине воздухопроницаемости.

Чтобы определить фракционный состав асбеста, показатели которого не зависели бы от степени распушки (текстуры), предложен метод, основанный на использовании гидроклассификатора Бауэра-Мак-Нетта. Гидроклассификатор состоит из четырех расположенных каскадно бачков эллиптического сечения с мешалками. В каждом бачке есть вертикальная сетка с размером стороны ячейки в свету 4,699 мм в первом бачке; 1,168 мм – во втором бачке; 0,417 мм – в третьем бачке; 0,147 или 0,071 мм – в четвертом бачке [55, 87, 100].

Изучение гранулометрического состава фракций асбеста, выделенных отдельными, особенно ситами 1 и 2 гидроклассификатора, показали, что они также обладают известной полидисперсностью, однако чистота разделения при этом более высокая, чем при "сухом" ситовом анализе. Главным же является то, что гидроклассификация асбеста, по сравнению с "сухим" ситовым анализом на контрольном аппарате, позволяет обнаружить во всех марках асбеста 3–6-го сортов большое количество так называемого промыва (фракции –0,147 или –0,071 мм), которое во много раз превышает условное содержание "пыли" (фракции – 0,25 мм) при сухом рассеве. Содержание "промыва" в асбесте 3–6-го сортов колеблется соответственно в среднем в пределах от 40 до 75%.

Использование микропроекционного метода изучения гранулометрического состава асбеста позволило установить зависимость между длиной и толщиной волокон в товарных асбестах [87]. В товарном асбесте эта зависимость может быть выражена прямой при коэффициенте корреляции r = 0,77. Таким образом, в большинстве случаев более короткое волокно является одновременно и более тонким. Это означает, что волокна мелкой фракции в единице массы имеют более развитую поверхность (так как суммарная поверхность волокон обратно пропорциональна их диаметру), что было подтверждено при определении удельной поверхности фракций, выделенных при гидроклассификации асбестов методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ.

Надежность определения величины промыва с помощью гидроклассификатора связана с тем, что при фактическом диапазоне изменения удельной поверхности 3–6-го сортов асбеста полужесткой и мягкой групп (3500–10000 $см^2/г$ по ПСХ) промыв, по данным ВНИИПроектасбеста (Т.А.Михайлищева, М.А.Злотский,

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 19 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/19

Д.Л.Кирсанова), не зависит от степени распушки [55]. Точность определения содержания промыва весьма высока — относительная ошибка измерений не превышает 2% (Э.С.Долинская, М.В.Сиденко и Л.Т.Казарович). Максимально допустимое содержание промыва в отдельных партиях асбеста 3–6-го сортов в настоящее время регламентировано стандартом.

Фактический фракционный состав товарного асбеста 3–6-го сортов, применяемого для изготовления асбестоцемента, установленный с помощью четырехситного гидроклассификатора по усредненным данным, приведен в табл.1.7.

Таблица 1.7. Средний фракционный состав товарных асбестов 3–6-го сортов

Сортамент асбеста	Остатки на ситах, %				Всего волокна, %	Промыв, %
	I 4,8 мм	II 1,16 мм	III 0,7 мм	IV 0,071 мм		
П–3	18–25	15–18	8–10	6–7	54–58	46–42
П–4	12–18	13–20	8–13	7–8	47–54	53–46
П–5	6–7	10–12	12–14	10	40–45	60–55
П–6	4–6	6–8	12–13	10–12	35–40	65–60
М–6	1–4	5–7	13–18	10–13	30–35	70–65

Минералогический (петрографический) анализ фракции, проходящей через сито 0,147 мм (промыв) не обнаружил существенной разницы в ее составе в асбестах разных марок Баженовского месторождения (П–3–60, П–5–65 и М–6–40). Фракция состоит из мелких волоконец асбеста и обломков (зерен) сопутствующих пород, которые могут содержать: 1) серпентиновые минералы; 2) минералы, слагающие перидотитовые породы — оливин, ромбические и моноклинные пироксены и 3) минералы, образующиеся при серпентинизации перидотитов — магнезит, брусит, доломит, кальцит и магнетит. Преобладают зерна сопутствующей породы (80–85%). Размер зерен породы 15–50 мкм, единичные зерна достигают 150 мкм. Длина преобладающего количества волоконец асбеста 0,5–0,2 мм и ниже 0,2 мм, поперечник 10–30 мкм.

Рентгенофазовые исследования большого числа проб товарных хризотил-асбестов Баженовского и Джетыгаринского месторождений показали [87], что среди несерпентиновых минералов наиболее часто встречаются примеси брусита и доломита в количестве, не превышающем нескольких процентов. На рентгенограммах всех исследованных образцов по дифракционным пикам, соответствующим межплоскостным расстояниям 2,51Å; 2,14Å и 1,797Å,

обнаруживается присутствие лизардита. Отношение интенсивностей пиков 202 лизардита $J_л$ и хризотила (d = 2,46Å) ($J_х$) $K = J_л/J_х$ увеличивается при переходе от асбестов 3-го сорта к асбестам 6-го сорта. Дальнейшие измерения, выполненные во ВНИИПроектасбестцементе на асбестах Баженовского, Джетыгаринского и Киембаевского месторождений, показали наличие хорошей корреляции величины K и содержания в пробе фракции –0,147 мм (промыва), определяемой при помощи гидроклассификатора.

Исследования, проведенные А.И.Бирюковым, О.И.Грачевой и Я.Т.Беркович в развитие работ, выполненных Л.А.Лукошкиной с сотрудниками [47], показали, что при существующей технологии обогащения снижение сортамента асбеста сопровождается как резким изменением его длины [отношение суммы длинных фракций (I + II) к сумме коротких (III + IV) снижается с 2,5 (для 3-го сорта) до 0,45–0,25 (для М-6, К-6, 7-го сорта)], так и уменьшением общего содержания волокна (+0,147 мм) с 55 (для 3-го сорта) до 20–5% для М-6, К-6 и 7-го сорта (табл.1.8). Было также установлено, что в асбесте 7-го сорта может содержаться значительное количество крупной пыли и гали, задерживаемых ситами гидроклассификатора.

Химический анализ низкосортных асбестов обнаружил в них повышенное содержание Fe_2O_3 (в 1,8–2,6 раза) и CaO (в 1,5–2,5 раза) по сравнению с составом асбеста 5-го сорта. Соответственно содержание SiO_2 снижается с 39 до 36–38%, а MgO – с 41 до 37–

Таблица 1.8. Сравнительный фракционный состав проб низкосортных асбестов

Показатели	Марка асбеста						
	П-3-60	П-5-65	М-6-30	К-6-45	К-6-30	К-6-5	7-450
Содержание волокна (+0,147 мм) по гидроклассификатору, %	55	47,2	20,9	28,7	12,5 – 15,1	8,4– 9,4	4,8
Отношение содержания длинноволокнистых фракций (I + II) к количеству коротковолокнистых (III+IV)	2,46	0,83	–	–	–	–	–

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 20 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/20

39%. Особенности минералогического состава низкосортных хризотил-асбестов устанавливали методом рентгеновского анализа. Было выявлено, что основными кристаллическими фазами являются хризотил-асбест и лизардит. Содержание лизардита в коротковолокнистых низкосортных асбестах в 1,5—2 раза больше, чем в асбесте марок 3—5-го сортов.

Электрокинетический потенциал (на границе с дистиллированной водой) примесей в коротковолокнистых асбестах может существенно отличаться от потенциала хризотил-асбеста. Так, для серпентина он составляет +19 мВ, брусита +17 мВ, серпофита 3,5 мВ, лизардита +2 мВ и оливина — 5,7 мВ. Соответственно ζ-потенциал коротковолокнистых асбестов на границе с дистиллированной водой находится в пределах (+1, +7) мВ против (+10, +14) мВ для хризотил-асбеста первой группы, что должно несколько возместить менее интенсивное структурообразование в асбестоцементной суспензии. Полная удельная поверхность асбеста 6—7-го сортов, определенная методом БЭТ по адсорбции паров воды, не имеет существенных отличий от аналогичной величины для асбеста 5-го сорта и составляет (17—22) $м^2/г$.

Сопоставление качественных показателей асбестоцемента с гранулометрическими характеристиками асбеста, определенными с помощью сухого ситового анализа на контрольном аппарате (см. рис.1.4), а также методом гидроклассификации — по содержанию промыва (рис.1.5), свидетельствует о том, что существует значительно лучшая возможность оценки армирующих свойств асбеста вторым методом [87]. Статистическая обработка результатов указанных испытаний показала, что характеристики фракционного состава асбеста разных партий, полученные на основе стандартного ситового анализа, плохо коррелируются с его армирующими свойствами (коэффициент корреляции <0,5). Между тем при характеристике тех же асбестов с помощью гидроклассификатора (по величине промыва) коэффициенты корреляции повышаются до 0,77—0,87.

Достаточно хорошую корреляцию армирующих свойств асбеста различных марок с величиной "промыва", или, что то же, с общим содержанием в асбесте волокна (+0,147 или +0,071 мм) можно объяснить, если сопоставить фракционный состав и количественное соотношение отдельных фракций волокна, выделяемых при гидроклассификации. Как следует из табл.1.10, при снижении сортамента асбеста наблюдается не только уменьшение суммарного количества волокна и возрастание промыва, но и закономерное изменение содержания крупных (I + II) и мелких (III + IV) фракций. С другой стороны, как изложено выше, фазовый состав пылевидной фракции ("промыв") характеризуется сравнительным постоянством. Проведенные нами с А.И.Бирюковым исследования позволили установить на этой основе корреляционные зависимости между содержанием волокна в асбестоце-

Рис.1.5. Зависимость между коэффициентом прочности асбестоцементных образцов и величиной промыва в асбестах 5—6-го сорта (содержание асбеста каждой марки в асбестоцементной массе постоянное)



Таблица 1.10. Зависимость технологических свойств асбестоцементных суспензий, паст и затвердевших образцов от содержания волокна (+0,147 мм) по гидроклассификатору *

Свойства	Уравнения корреляционной зависимости при использовании хризотил-асбеста	
	первой группы	второй группы
Масса отфильтрованного асбестоцементного слоя G_3 $г/см^2 \cdot 10^3$	$G_3 = 41,3a + 433$	$G_3 = 44,7a + 507$
Содержание осадка в фильтрате суспензии g, $г/см^3$	$g = \frac{606}{a}$	$g = \frac{549}{a}$
Предел прочности при разрыве свежесформованных образцов $R_р$, $кгс/см^2$	$R_р = 0,41a + 0,53$	$R_р = 0,36a + 0,86$
Предел прочности при изгибе затвердевших образцов $R_и$, $кгс/см^2$	$R_и = 48,6a + 120$	$R_и = 34a + 123$
Коэффициент прочности затвердевших образцов $K_{пр}$, $(гс \cdot см^4/г^2)\ 10^{-3}$	$K_{пр} = 14,2a + 44,5$	$K_{пр} = 13,2a + 44,4$
Ударная вязкость затвердевших образцов $R_{уд}$, $кгс/см^2$	$R_{уд} = 0,42a + 0,2$	$R_{уд} = 0,28a + 0,2$

* Указанные зависимости могут нарушаться в случае резкого изменения фракционного состава асбеста, качества цемента, условий формования и твердения образцов.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 21 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/21

ментных смесях и фильтрационными свойствами суспензий, прочностью полуфабриката и физико-механическими свойствами затвердевшего асбестоцемента (табл.1.10).

1.2.3. Амфиболовые асбесты

Производство асбестов амфиболовой группы в общем мировом выпуске составляет примерно 7%. Основные отличия амфиболовых асбестов от нормального хризотилового с точки зрения их использования в производстве асбестоцементных изделий заключаются в следующем:

волокна амфиболовых асбестов более хрупкие и хуже поддаются распушке;

волокна амфиболовых асбестов обладают пониженной химической активностью по отношению к продуктам гидратации портландцемента, в первую очередь к $Ca(OH)_2$, и пониженной цементоудерживающей способностью.

В последние годы во многих странах разработаны технические требования к амфиболовым асбестам пониженной прочности (тремолит-асбест, антофилит-асбест) (Р.Сингх). Было установлено, что прочность таких волокон при растяжении должна составлять 350–420 кгс/см^2 и они должны обладать необходимой способностью к распушке. По химическому составу они должны характеризоваться соотношением основных окислов к кислотным не менее 0,75; величина поглощения извести из смеси, содержащей 10 г цемента и 150 см^3 воды и выдержанной 72 ч при комнатной температуре, должна быть не менее 0,015 г на 1 кг волокна. Следует отметить, что если применение волокон амозита и тремолита связано, как правило, с необходимостью в ряде стран использовать местное недефицитное волокнистое сырье, то применение голубого (крокидолит) асбеста определенным образом интенсифицирует формование и повышает прочность труб, а также крупноразмерных листов.

Исследования голубого асбеста различных марок (А,35, АР, АМ), проведенные В.Д.Перлиным, показали, что диаметры его наиболее тонких волокон равны 0,08 мкм, т.е. приблизительно в 2 раза больше, чем средние диаметры элементарных волокон хризотил-асбеста. Предел прочности при разрыве недеформированных иголок голубого асбеста примерно на 10% выше, чем аналогичных иголок нормального хризотил-асбеста Баженовского месторождения. Однако в процессе обогащения голубой асбест в значительной степени теряет прочность и, как показывают испытания, в товарном голубом асбесте предел прочности волокон при разрыве может быть на уровне аналогичных показателей волокон товарного хризотил-асбеста Баженовского месторождения.

Следует отметить, что структура амфиболовых асбестов не трубчатая, как у хризотиловых асбестов; элементарное волокно

амфиболовых асбестов представляет собой кристалл, ограниченный плоскими гранями. Элементарные кристаллы крокидолита ориентированы вдоль длинной оси и произвольно повернуты двумя своими другими осями, лежащими в плоскости, перпендикулярной к оси волокна.

Таким образом, в макроволокне элементарные волокна голубого асбеста соприкасаются всей своей поверхностью, а не по образующим цилиндрических фибрилл, как у хризотиловых асбестов. В результате это повышает прочность сцепления (агрегативную связность) и сопротивление голубого асбеста сдвигу и соответственно его хрупкость. Эти выводы, полученные на основании анализа кристаллической структуры голубого асбеста, подтверждаются прямыми измерениями предела прочности сдвигу в направлении, параллельном оси волокнистости. Так, для недеформированных иголок голубого асбеста диаметром 0,1–0,5 мм τ составляет соответственно 3,4–2,8 кгс/мм^2, в то время, как для иголок тех же диаметров нормального хризотил-асбеста Баженовского месторождения – 1,2–1 кгс/мм^2 или примерно в 3 раза меньше. Следовательно, при обычных режимах обработки асбеста, принятых в асбестоцементной промышленности, волокна голубого асбеста будут распушиваться в значительно меньшей степени, а укорачиваться – в значительно большей степени, чем у хризотил-асбеста.

Из различных видов амфиболовых асбестов в зарубежной асбестоцементной промышленности сравнительно широко используют крокидолитасбест (голубой асбест). Единой стандартной классификации товарного голубого асбеста нет, он выпускается зарубежными фирмами и бывает различных марок (А, АМ, АР, S, 35, 169, FF и др.), которые отличаются ситовым составом и степенью распушки. По длине волокон товарный голубой асбест, как правило, соответствует товарному хризотил-асбесту 1–2-го сортов: при анализе на контрольном аппарате остаток на сите 1 составляет 10–65% и на сите 2 – 18–60%. При анализе на гидроклассификаторе остаток на сите 1 – от 25 до 70% и на сите 2 – от 8 до 27%. Содержание промыва 15–35%. Голубой асбест марок АР и АМ содержит много иголок с диаметром более 300 мкм, что затрудняет его использование. Чаще всего применяют голубой асбест марки S, характеризуемый остатком на сите 1 гидроклассификатора 45–50% и удельной поверхностью 6–8 тыс. см^2/г.

Увеличивая существенно прочность стенок свежесформованных труб и соответственно способность последних сохранять цилиндрическую форму, введение голубого асбеста позволяет формовать трубы при повышенных скоростях движения технического сукна и толщинах асбестоцементного слоя. При этом можно выпускать трубы с меньшей толщиной стенок и небольшим припуском на токарную обработку.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 22 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/22

1.3.ВОДА

Вода является третьим основным компонентом при изготовлении асбестоцемента. При традиционной технологии ее используют для распушки асбеста, приготовления суспензии, для промывки сукон и сетчатых цилиндров формовочных машин, обеспечения работы ротационных водокольцевых насосов и, само собой очевидно, в процессах гидратации и твердения и для их интенсификации. В производстве асбестоцемента применяют чистую речную, или артезианскую, воду. В ней не должно быть больших количеств взвешенных минеральных примесей (глинистых веществ), а органические (гумусовые) вещества и др., тормозящие гидратацию и мешающие повторному использованию воды из-за ее вспенивания — использовать нельзя. Для многих из указанных процессов применяют оборотную технологическую воду, которая должна, по исследованиям В.А.Комарова (ВНИИПроектасбестцемент), отвечать следующим требованиям: pH — не менее 8,5; щелочность общая — не более 50 мг-экв/л, общее солесодержание — не менее 4000 и не более 10000 мг/л, в том числе Ca^{2+} от 700 до 1500 мг/л и SO_4^{2-} от 2000 до 5000 мг/л, количество масел и смолообразующих продуктов — не более 0,3 мг/л, содержание токсичного Cr^{6+} — не более 0,05 мг/л.

При этом для промывки сукон и сетчатых цилиндров количество взвешенных веществ должно быть не более 100 мг/л, а для приготовления асбестоцементной суспензии и ее разжижения — не более 25 г/л.

Глава 2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ И ПАСТ

2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЯХ И ПАСТАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

Производство асбестоцемента по традиционной технологии складывается из следующих основных процессов: 1) приготовление асбестоцементных суспензий; 2) фильтрация суспензий; 3) обезвоживание и уплотнение отфильтрованных слоев (паст); 4) профилирование свежесформованного полуфабриката; 5) твердение полуфабриката. При изготовлении изделий из высококонцентрированных смесей (например, паст — методом экструзии, или сухих смесей — прокатом) не менее важными являются процессы приготовления этих смесей, формования и уплотнения из них полуфабриката и его твердения.

С точки зрения принятой системы классификации, с учетом дисперсности слагающих частиц, асбестовые суспензии (длина волокон более 100 мкм) относятся к грубым суспензиям, а цементные — к тонким (размер частиц < 100 мкм). Соответственно асбестоцементные суспензии относятся к грубым суспензиям. Асбест играет существенную, а часто и решающую роль в указанных процессах; однако влияние отдельных свойств асбеста на эти процессы может складываться различным образом, что должно учитываться при выборе сортамента асбеста, его количества и методов подготовки. Первые четыре процесса основаны на высоких адгезионных свойствах асбеста в водной среде, обусловливающих создание развитых коагуляционных структур.

В соответствии с принятой терминологией будем называть адгезией взаимодействие частиц цемента с волокнами асбеста, а взаимодействие волокон асбеста или зерен цемента друг с другом — аутогезией. Силы адгезии и аутогезии в жидкой фазе (воде) складываются из молекулярного притяжения соприкасающихся частиц и сил отталкивания ионного слоя жидкости в зоне контакта. Молекулярное взаимодействие характеризуется ван-дер-ваальсовыми силами, проявляющимися между молекулами на расстоянии от одного до нескольких сот их диаметров.

Адгезия и аутогезия возрастают с уменьшением диаметра частиц d_r, т.е. с увеличением их дисперсности, а также с уменьше-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 23 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/23

нием величины x, показывающей, какую долю от диаметра частиц составляет зазор между контактирующими телами. Для случая взаимодействия двух одинаковых по составу и свойствам частиц, в частности волокон асбеста, изменение энергии E и силы взаимодействия F в зависимости от величины относительного зазора x (по А.Д.Зимону) приведены в табл.2.1 [32].

Таблица 2.1. Зависимость взаимодействия частиц от величины зазора между ними

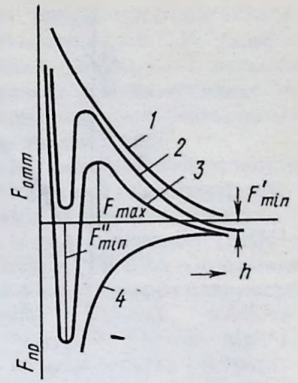
Показатели	Относительные значения x			
	0,001	0,01	0,1	1
E, (x), эрг	$4{,}07 \cdot 10$	3,58	$1{,}74 \cdot 10^{-1}$	$6{,}58 \cdot 10^{-4}$
F, (x), дин	$4{,}15 \cdot 10^{4}$	$4 \cdot 10^{2}$	2,83	$2{,}32 \cdot 10^{-3}$

Молекулярное взаимодействие твердых тел в жидких средах имеет ряд особенностей: силы адгезии в жидкой среде на несколько порядков ниже, чем в воздухе. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в данном взаимодействии участвуют также и силы отталкивания, возникающие вследствие расклинивающего действия тонкого слоя, находящегося между поверхностями соприкасающихся тел (Б.В.Дерягин). Расклинивающее давление проявляется на расстоянии несколько сот ангстрем и вызвано различными причинами: молекулярным (ван-дер-ваальсовым) воздействием твердой фазы на граничный слой жидкости (молекулярная компонента) и образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз (электрическая компонента), приводящим к взаимодействию диффузных слоев у поверхностей контактирующих тел.

Величина расклинивающего давления и соответственно результирующая сил адгезии поэтому зависят от времени контакта частиц, в течение которого выдавливается слой жидкости, разделяющий контактирующие поверхности, а также от содержания в жидкой фазе электролитов и органических поверхностно-активных веществ. Необходимо отметить к тому же, что силы адгезии зависят не только от свойств контактирующих тел и разделяющей их водной прослойки, но и от внешней прижимающей силы P, определяющей величину зазора H между частицами (рис.2.1). Если сила $P < F_{max}$, то сила адгезии F'_{min} будет относительно мала, если же $P > F_{max}$, то сила адгезии возрастает до значения F''_{min} [32].

Таким образом, процессы структурообразования в асбестовых суспензиях должны существенно зависеть от адсорбции волокнами различных ионов из водных растворов. О.И.Грачева показала, что хризотил-асбест (5-й сорт 1-й и 2-й групп) в известной степени адсорбирует из водных растворов катионы Na^{1+}, K^{1+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, анионы Cl^{1-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SiO_3^{2-}. Адсорбционная способность по отношению к катионам в 2—3 раза превышает способность к адсорбции анионов. А.Науманн и В.Дрешер установили [99], что соли некоторых многовалентных катионов (Al^{3+}, Fe^{3+}) стабилизируют водные суспензии "нормального" хризотил-асбеста. Полученные таким образом суспензии очень чувствительны к изменению pH. В них отчетливо наблюдается специфический анионный эффект, заключающийся в нейтрализации поверхностного потенциала и приводящий к коагуляции волокон (образованию флокул).

Рис.2.1. Зависимость сил взаимодействия двух частиц от расстояния между их поверхностями
1 – сила отталкивания $F_{отт}$; 2 – результирующая сила притяжения и отталкивания при любых расстояниях между частицами; 3 – то же, при средних расстояниях, когда $F_{отт} > F_{пр}$; 4 – сила притяжения $F_{пр}$



Критическая коагулирующая концентрация анионов существенно уменьшается с увеличением объема аниона, связанного с поляризуемостью последнего. В частности, величина этой концентрации для иона $(NO_3)^{1-}$, примерно, в 3 раза меньше, чем для Cl^{1-}, что позволило А.А.Пащенко с сотрудниками рекомендовать добавку HNO_3 как добавку-коагулянт для асбестоцементных суспензий.

Кинетика поглощения хризотил-асбестом $Ca(OH)_2$ из водных растворов и значение этого процесса в технологии асбестоцементных исследований были изучены в работах Е.Н.Китаева. Согласно полученным им данным (рис.2.2), ход процесса в зависимости от концентрации раствора $Ca(OH)_2$ может быть описан известным уравнением Фрейндлиха:

$$A = ac_p^{1/n}, \qquad (2.1)$$

где A – количество поглощенного $Ca(OH)_2$, мг/г;
c_p – равновесная концентрация раствора $Ca(OH)_2$, мг/см³;

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 24 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/24

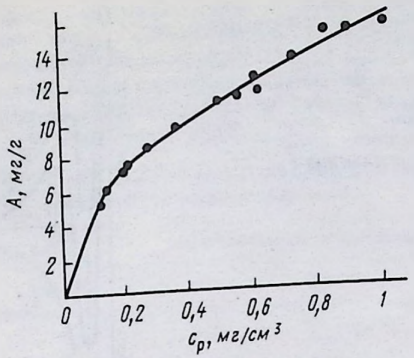


Рис.2.2. Изотерма адсорбции $Ca(OH)_2$ хризотил-асбестом (3-й сорт, длительность процесса 60 мин)

a — постоянный коэффициент;

1/n — степенной показатель (в данном опыте они соответственно равны 15,7 и 0,5).

С увеличением длительности процесса количество поглощенной асбестом $Ca(OH)_2$ возрастает, как это следует из приведенных ниже для той же пробы асбеста данных:

Время (τ), мин	2	5	10	15	30	60	120	240
A, мг/г	9,52	10,65	12,03	12,03	12,03	12,28	13,83	15,35

Е.Н.Китаев высказал предположение, что рост поглощения $Ca(OH)_2$ после некоторой остановки (см.выше) связан с расклинивающим действием адсорбционных слоев, приводящим к пептизации хризотил-асбеста и увеличению его активной удельной поверхности. Согласно нашим исследованиям, поглощение хризотил-асбеста $Ca(OH)_2$, особенно на начальной стадии, носит хемосорбционный характер. Способность к поглощению $Ca(OH)_2$ у распушенного хризотил-асбеста в 3—4 раза ниже, чем у активной гидравлической добавки, и она интенсифицируется, если в системе есть гипс.

Изменение адгезии в растворах электролитов может быть охарактеризовано изменением величины электрокинетического потенциала (ζ-потенциала), поскольку последний также является

функцией толщины диффузного слоя адсорбированных ионов. В то же время, как показали наши исследования с О.И.Грачевой и А.И.Бирюковым, изменение величины ζ-потенциала волокон асбеста хорошо согласуется с изменениями его технологических и армирующих свойств [87], хотя одна величина ζ-потенциала и не может однозначно характеризовать эти свойства.

На основе коллоидно-химических представлений волокна хризотил-асбеста в воде и водных растворах могут рассматриваться как своеобразные мицеллы, имеющие на поверхности адсорбционные слои катионов (Mg^{2+}, Ca^{2+} и др.) и анионов [SiO_3^{2-}, $(OH)^{1-}$], окруженные диффузными слоями $(OH)^{1-}$. По данным О.И.Грачевой, мицеллы хризотил-асбеста в воде имеют следующее строение: асбест 1-й группы: $[mA \cdot nMg^{2+} \ (n-x) \ (OH)^{1-}]^{x+} \cdot x(OH)^{1-}$; асбест — 2-й группы $[mA \cdot n(SiO_3)^{2-} \cdot (n-x) \ Mg^{2+}]^{x-} \cdot xMg^{2+}$. В растворе $Ca(OH)_2$ строение мицелл асбеста 1-й группы может быть выражено в виде $[mA \cdot nMg^{2+} \cdot p \ Ca^{2+} \cdot (n-p-y) \cdot (OH)^{1-}]^{+} \cdot y \ (OH)^{1-}$, а мицелл 2-й группы $[mA \cdot n(SiO_3)^{2-} \cdot p(OH)^{1-} \cdot (n+p-y) \cdot Mg^{2+}]^{0}$. В соответствии с этим, если неорганический или органический катион адсорбируется на поверхности хризотил-асбеста, то положительный потенциал асбеста 1-й группы при этом возрастает, а отрицательный потенциал асбеста 2-й группы соответственно уменьшается до тех пор, пока поверхность не достигнет изоэлектрического состояния (ζ-потенциал = 0). Далее наблюдается перезарядка с некоторым ростом положительного потенциала. При сорбции же неорганического или органического аниона на асбесте 1-й группы происходят уменьшение абсолютной величины положительного заряда, а затем перезарядка поверхности; аналогичный процесс на поверхности отрицательно заряженного асбеста 2-й группы приводит к дальнейшему росту его ζ-потенциала.

Волокнистые композиции наряду с образованием коагуляционных структур, вызванных наличием адгезионных взаимодействий, образуют одновременно также структуры переплетения, прочность которых обусловлена фрикционными контактами (П.А.Ребиндер, И.Н.Влодавец). Прочность таких структур преимущественно связана с особыми геометрическими условиями сцепления стуктурных элементов. В отдельном достаточно тонком волокне хризотил-асбеста, как правило, сочетается высокая прочность со значительной гибкостью (пластичностью), что является результатом высокой анизодиметричности. Таким образом, структура асбестовых суспензий и паст является смешанной — коагуляционной и структурой переплетения.

Процесс осаждения и прилипания зерен цемента к волокнам асбеста можно рассматривать как процесс потери устойчивости микрогетерогенной суспензией цемента. Потеря устойчивости при этом может проявляться как в виде гомокоагуляции (слипания одной частицы цемента с другой), так и гетерокоагуляции

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 25 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/25

(прилипания цемента к асбесту). Представляется очевидным, что при усиленной гомокоагуляции зерен цемента необходимо интенсивное перемешивание смеси во избежание неравномерного распределения зерен цемента в композиции и снижения ее технических свойств.

Асбест в системе "асбест – цемент" является основным структурообразующим компонентом, что отчетливо следует из наших с А.И.Васильевой опытов по определению седиментационных осадков асбеста и цемента [3]. Так, седиментационный объем, занимаемый осадком разбавленных (0,5%) однокомпонентных суспензий, составляет: для хризотил-асбеста марки П-5-67 – 8,4% в товарном состоянии и 97% в распушенном состоянии, а для портландцемента – 2,2%. Соответственно водоудерживающая способность слоев, полученных в результате фильтрации указанных суспензий, составила %: для слоя на товарном асбесте марки П-5-67 – 410% без вакуумирования и 24% после вакуумирования; для слоя на распушенном асбесте той же марки – соответственно 1054% и 82% и для слоя из портландцемента – 40% (после вакуумирования).

Тем не менее введение цемента в состав асбестовых суспензий приводит к резкому изменению их структуры (размера флокул), что четко было показано в опытах С.И.Якубова по изучению фильтрационных свойств асбестовых и асбестоцементных суспензий. Так, для обычной смески 5–6-го сортов асбеста $K_ф$ асбестовых суспензий находился в пределах 37600–81100 см³/г², влажность отфильтрованного слоя 90,5–92% и объемная масса 0,84–0,102 г/см³. Приготовленные на основе указанных суспензий асбестоцементные суспензии имели $K_ф$ в пределах 2115–2890 см³/г², а отфильтрованные слои – влажность 68,2–71,2% и объемную массу 0,358–0,406 г/см³.

При этом следует учитывать отмеченную П.А.Ребиндером существенную особенность цементных суспензий по сравнению с многими другими техническими суспензиями. Заключается она в том, что дисперсность цемента не является постоянной, а способна самопроизвольно повышаться. Это связано с образованием гидратных новообразований коллоидной дисперсности в результате химической пептизации, а также частично вследствие разрушения исходных зерен под действием расклинивающего действия адсорбционных пленок воды и ПАВ (адсорбционная пептизация). Суммарный пептизационный эффект цемента при кратковременном воздействии воды нами предложено характеризовать коэффициентом пептизации $K_п$:

$$K_п = \frac{s_2 - s_1}{s_1} 100\%, \qquad (2.2)$$

где s_1 и s_2 – соответственно удельные поверхности цемента до и после воздействия воды.

Величину s_1 можно определить по обычной методике (прибор ПСХ), а s_2 – на основе сравнения зависимости от удельной поверхности свойств суспензий на данном цементе и контрольном порошке (молотые кварц, известняк), не подвергающихся существенной пептизации. По данным Б.Я.Ямпольского и Е.С.Соловьевой, которые были получены путем изучения кинетики гидролиза и растворения гидратов клинкерных минералов в разбавленных суспензиях методом электропроводности, где в качестве контрольного "инертного" материала использован молотый кальцит, при кратковременном (до 10 мин) воздействии водной среды удельная поверхность цемента увеличивается в 1,9–2,5 раза.

Ю.М.Буттом и В.В.Тимашевым путем определения количества выделившегося $Ca(OH)_2$ было найдено, что в процессе приготовления асбестоцементной суспензии удельная поверхность цемента возросла с 2600 до 3000 см²/г, т.е. в 1,5 раза. В работе, проведенной нами с Д.А.Новиковой для определения s_2, мы сравнивали зависимости от величин s_1 фильтрационных свойств асбестоцементных и асбестопорошковых суспензий на контрольных порошках. Проведенные по этой методике опыты с большим числом цементов показали, что значительная доля пептизационного эффекта цемента (при 30° С) падает на сумму минералов C_3S, C_2S и C_4AF, однако она мало зависит от изменения содержания этих минералов, поэтому значение $K_п$ в основном зависит от наиболее быстрогидратирующегося минерала C_3A (рис.2.3). При этом с повышением температуры суспензии намечается тенденция к усилению доли пептизирующего эффекта, вносимого минералами C_3S, C_2S и C_4AF.

При рассмотрении вопроса об образовании асбестоцементных композиций следует учитывать и заряды, приобретаемые частицами цемента и асбеста в водной среде. Частицы портландцемента в водной среде могут приобретать, как положительный (данные В.Ф.Журавлева, В.А.Тихонова, А.Е.Шейкина, Г.Д.Диброва, М.С.Острикова и Т.П.Духниной), так и отрицательный (Е.И.Ведь, Е.Ф.Жаров и др.) заряды. Это обстоятельство, по-видимому, в значительной мере связано с тем, что заряд гидратных новообразований существенно зависит от их фазового состава (А.А.Новопашин, А.Н.Емельянов): так, мицеллы гидросиликатов и гидросульфоалюминатов кальция имеют отрицательный заряд, а гидроалюминатов – положительный. С учетом знака и величины ζ-потенциала хризотил-асбеста 1-й и 2-й групп в среде $Ca(OH)_2$ (см. выше) можно полагать, что гидросиликаты и гидросульфоалюминаты кальция обладают лучшей адгезией к хризотил-асбесту, особенно 1-й группы, чем гидроалюминаты кальция.

По мнению У.Аяпова и Д.Абишева [2], отрицательно заряженные частицы гидросиликата кальция коагулируют под действием катионов Al^{3+} и Ca^{2+}, причем указанный эффект зависит от концентрации Al^{3+} и Ca^{2+} в жидкой фазе.

4-2II

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 26 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/26

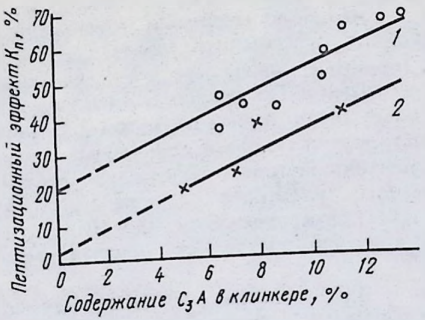


Рис.2.3. Влияние содержания в клинкере C_3A на коэффициент пептизации цементов Кп *1 – температура суспензии 30°С; 2 – то же, 20°С*

Характеристика структуры асбестовых и асбестоцементных суспензий может быть, по И.И.Бернею, получена с помощью показателей наружной удельной поверхности асбестовых флокул S_a и так называемого коэффициента агрегации $K_{аг}$ [9, 12], рассчитываемых на основе результатов фильтрационного анализа.

Вопрос о необходимости оптимизации соотношений между удельной поверхностью асбеста и цемента был в свое время поставлен П.Н.Соколовым. Однако получить универсальные оптимальные соотношения этих значений сложно по ряду причин. В частности, исследования, проведенные И.И.Бернеем и Д.Н.Вахидовым, выполненные с помощью камерного фильтра, показали отсутствие четких зависимостей между удельной поверхностью цемента и необходимой степенью распушки асбеста, что, по-видимому, связано со структурообразованием в асбестовых и асбестоцементных суспензия и влиянием пептизационного эффекта цементов. Интенсивность процесса образования коагуляционных структур и структур переплетения в системе "асбест — цемент — вода", следовательно, существенно зависит от ряда факторов. К числу главнейших относятся длина и степень распушки и поверхностные свойства волокон асбеста.

Развитие активной поверхности и структурообразование до определенной степени волокон асбеста будет способствовать проявлению его адгезионных свойств и при надлежащей технологии приготовления асбестоцементных суспензий интенсифицировать гетерокоагуляцию зерен цемента. При 13—18%-ном содержании асбеста в композиции осадок в фильтрате круглосеточных формовочных машин в основном представлен зернами цемента, количество которых составляет 92—96% массы осадка. По мере увеличения содержания асбеста в композиции снижается унос твердой фазы с фильтратом g, %, и одновременно уменьшается и относительное содержание зерен цемента в осадке фильтрата (до 50%).

В процессах фильтрации суспензий при достаточной концентрации асбестоцементных флокул и их высокой коагуляционной способности, а также интенсивном нарушении структурообразования флокул вне фильтрационного потока развитие поверхности волокон асбеста за счет увеличения его содержания и распушки может привести, как установлено нами с А.И.Васильевой, к образованию слоя при фильтрации за счет так называемого когезионного механизма. При этом коэффициент улавливания может оказаться больше единицы.

Увеличение содержания асбеста в асбестоцементной суспензии, несмотря на снижение средней скорости фильтрации, вследствие значительного уменьшения уноса приводит к резкому возрастанию коэффициента улавливания и соответственно массы отфильтрованного слоя (табл.2.2) [87]. Распушка асбеста, так же как и увеличение его дозировки, усиливает развитие структур в суспензиях и отфильтрованных пастах.

Рассмотрим далее, какое влияние будет оказывать изменение поверхностных свойств (ζ-потенциала) волокон асбеста на поведение суспензий и паст. Для этого, так же как И.И.Берней [12], будем различать при структурообразовании асбестовых суспензий и паст первичный и вторичный процессы. Первичным процессом является образование флокул (хлопьев) из отдельных волокон асбеста, а вторичным — агрегирование первичных флокул. При получении асбестовой или асбестоцементной суспензии действуют

Таблица 2.2. Влияние содержания асбеста на фильтрационные свойства асбестоцементных суспензий (состав смески асбеста: 50% М-5-60, + 50% П-6-45; распушка в бегунах и в голлендере + отмывка от пыли)

Показатели фильтрационных свойств	Содержание асбеста в асбестоцементной смеси, %					
	10	15	30	50	70	85
Скорость фильтрации $u_ф$, см/с	1,56	1	0,92	0,82	0,80	–
Унос g, %	1,63	0,98	0,14	0,12	0,10	Следы
Коэффициент улавливания K_y	0,42	0,87	1,05	1,26	1,46	1,32
Масса отфильтрованного слоя G, г/см²	0,024	0,027	0,029	0,030	0,035	0,038

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 27 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/27

различные факторы, влияющие на интенсивность протекания первичных и вторичных процессов структурообразования [87]. Изучение первичных и вторичных асбестовых структур под микроскопом позволяет в первом приближении различать следующие виды капиллярных пор в структурах: 1) тонкие поры в первичных флокулах; 2) грубые поры, возникшие при агрегировании флокул. Зерна цемента удерживаются в ячейках структурных элементов, образуемых волокнами асбеста преимущественно в их узлах.

В соответствии с законом Пуазейля, скорость фильтрации $u_ф$ пропорциональна диаметру пор в четвертой степени:

$$u_ф = \frac{\pi \Delta P \, d_к^4}{128 \, \eta l_к}, \qquad (2.3)$$

где ΔP — приложенное давление;
$d_к$ и $l_к$ — диаметр и длина капилляра.

В то же время водоудерживающая способность в капиллярно-пористых телах, зависящая от энергии капиллярной связи (капиллярного потенциала) $\psi_к$, обратно пропорциональна диаметру пор:

$$\psi_к = \frac{P_к}{\rho_ж} = \frac{4\sigma' \cos \Theta}{\rho_ж \, d_к}, \qquad (2.4)$$

где $P_к$ — капиллярное давление;
σ' — поверхностное натяжение жидкости;
Θ — ее краевой угол смачивания;
$\rho_ж$ — плотность.

Приведенные выше зависимости дают основание считать, что фильтрационная способность суспензий в основном определяется грубыми порами, образующимися при агрегировании первичных флокул, и долей их в общей пористости системы; водоудерживающая же способность отфильтрованных слоев, а точнее — доля ее, определяемая содержанием влаги физико-механической связи, в значительной степени должна зависеть от размера (распределения по размерам) тонких пор в первичных флокулах, а также в агрегатах зерен цемента, и долей их в общей пористости системы. При усилении коагуляционного структурообразования первичная структура суспензий должна быть представлена сравнительно крупными флокулами. Вторичная структура, складывающаяся при фильтрации таких суспензий, должна характеризоваться крупными порами между флокулами. Одновременно доля тонких пор в общей пористости системы может быть сравнительно повышенной. Следовательно, асбестовые и асбестоцементные суспензии, полученные в условиях усиленного коагуляционного

структурообразования, должны обладать повышенной фильтрационной способностью, а волокнистые пасты (осадки) могут иметь увеличенную водоудерживающую способность. При ослаблении коагуляционного структурообразования первичная структура будет представлена мелкими флокулами, а вторичная структура будет иметь повышенное число контактов между флокулами и меньшие размеры межфлокулярных пор. Доля же мелких пор в общей пористости системы может быть ниже, чем в первом случае. Отсюда и фильтрационная способность таких суспензий может быть пониженной. В этом же направлении может изменяться и водоудерживающая способность волокнистых паст. Эти соображения подтверждаются результатами изучения влияния солевого состава жидкой фазы на электрокинетический потенциал хризотил-асбеста различных месторождений и на фильтрационные свойства асбестовых и асбестоцементных суспензий (табл.2.3) [27, 87], а также водоудерживающую способность отфильтрованных паст.

Так, повышение ζ-потенциала, происходящее с асбестом 1-й группы в результате адсорбции ионов Ca^{2+} в так называемый слой Гельмгольца, приводящее к повышению толщины сольватных слоев и уменьшению силы адгезии, приводит к ослаблению коагуляционного структурообразования. В результате скорость фильтрации асбестовой суспензии снижается в 2,6 раза. Наоборот, перевод в аналогичных условиях поверхности волокон асбеста 2-й

Таблица 2.3. Влияние солевого состава жидкой фазы на ζ-потенциал асбеста (П-5-65) и фильтрационные свойства суспензий (15% асбеста + 85% портландцемента)

Технологическая группа асбеста	Состав жидкой фазы	Асбестовые суспензии		Асбестоцементные суспензии
		ζ-потенциал, мВ	$u_ф'$, мл/мин	$u_ф'$, мл/мин
I	H_2O	+ 14	75	25
	$Ca(OH)_2$	+ 42	22	15,8
	$Ca(OH)_{2+}$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	–	28	18,2
II	H_2O	– 10	15,5	19
	$Ca(OH)_2$	0	67	29
	$Ca(OH)_{2+}$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0	66,5	30,2

Примечание. Указана средняя скорость фильтрации за первые 100 с.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 28 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/28

группы в изоэлектрическое состояние, вызывающее резкое снижение толщины защитных сольватных слоев, вызывает соответственно увеличение скорости фильтрации в 3 раза. Следует лишь отметить, что на практике, когда введение электролитов в состав жидкой фазы вызывает не только изменение ζ-потенциала, но и интенсификацию процесса распушки, изменения водоудерживающей способности могут носить более сложный характер.

Способность к структурообразованию у амозитов и крокидолитов выражена значительно сильнее, чем у хризотил-асбеста. При одинаковой степени распушки первые дают седиментационный осадок, объем которого в 3 раза выше, чем при использовании хризотила.

Исследования сравнительных фильтрационных свойств асбестоцементных суспензий, выполненные А.Хэдгсоном [96] при практических дозировках цемента, асбеста и воды (оборотной), показали, что амфиболовые асбесты способствуют сокращению длительности фильтрации в 3–6 раз (по сравнению с хризотиловыми).

Различия указанных свойств хризотилового и амфиболовых асбестов частично могут быть объяснены их разными фракционными свойствами (длиной волокна) и степени их жесткости. Однако основные причины указанных различий следует объяснить свойствами их поверхности. Так, поверхностные слои амфиболовых асбестов состоят из кремнезема, проявляющего слабовыраженные кислотные свойства. Вследствие малой растворимости кремнезема на поверхности этих волокон возникает небольшой отрицательный близкий к нейтральному электрический заряд, что обусловливает образование соответственно тонких сольватных слоев и повышенную способность к агрегированию (слипанию).

Известно, что для формования плотного асбестоцемента с высокими физико-механическими свойствами, наиболее пригодны суспензии, которые обладают повышенными фильтрационными свойствами и образуют осадки (пасты) с пониженной водоудерживающей способностью. Однако указанные свойства достигаются при различных требованиях к интенсивности коагуляционного структурообразования в суспензиях и пастах, вследствие чего должны существовать оптимальные значения этого процесса. Отсюда вытекает, что высокие фильтрационные свойства суспензий не могут однозначно свидетельствовать об одновременном достижении остальных важных технологических свойств, обеспечивающих необходимые качественные показатели изделий. Этот вывод следует также из приведенных ниже данных по влиянию степени распушки асбеста на водоудерживающую способность отфильтрованных асбестовых и асбестоцементных паст. Опыты с отфильтрованными и вакуумированными осадками асбестовых суспензий показали, что распушка асбеста 2-й группы 5–6 сортов увеличивает количество удержанной воды с 2,1–2,5 до 3,7 – 5,4 г/г.

Опыты по вакуум-фильтрации асбестовых суспензий с последующим центрифугированием осадка показали, что распушка асбеста 5-го сорта приводит к увеличению водоудерживающей способности для 1-й группы в 1,6 раза и для 2-й группы – в 2,6 раза. При этом после распушки асбест 2-й группы имел водоудерживающую способность в 1,7 раза больше, чем асбест 1-й группы.

Вопрос о водных свойствах дисперсных систем, образованных распушенными волокнами асбеста, имеет большое практическое значение, поскольку формование на их основе асбестоцемента связано с удалением воды различными методами (свободная фильтрация, вакуумирование, уплотнение). Эффективность удаления влаги из дисперсных систем типа "твердые тела – жидкости" (Т:Ж) связана с ее энергией связи с твердым телом. Этому вопросу посвящено большое число исследований А.В.Думанского, Р.В.Войцеховского, М.П.Воларовича, Н.В.Чураева, М.Ф. и В.М.Казанских и др. Общая классификация различных форм связи влаги с материалом разработана академиком П.А.Ребиндером и, как известно, включает влагу химической, физико-химической и механической связи. Влага физико-химической связи $W_{фх}$ по природе является адсорбционной, причем наиболее прочно удерживается первый монослой $W_{пр}$. Капиллярную влагу (механическая связь) делят на влагу макропор ($r > 0{,}1$ мкм), переходных пор (0,1–0,01 мкм), замкнутых и микропор ($r < 0{,}1$ мкм). Капиллярная влага удерживается свободными искривленными менисками.

Зависимость энергии капиллярной связи (капиллярный потенциал) от радиуса (диаметра) капилляра выражается приведенным выше уравнением (2.4). Известно, что молекулярные силы поверхности твердых тел действуют на расстоянии до 0,1–1 мкм, причем тонкие пленки (до 0,1 мкм) обладают, как показали исследования Б.В.Дерягина, аномальными свойствами. Принято считать, что в процессах фильтрации влага микропор участия не принимает и поэтому ее и влагу замкнутых пор называют неподвижной $W_н$. Влага, заключенная в макрокапиллярах, рассматривается в этом процессе, как подвижная.

Представления о свободной энергии влаги (Дж/г) различных форм связи (в цементном камне) дают следующие данные, полученные В.М.Казанским: химически прочно связанная –800, адсорбционная, а также находящаяся в микропорах с размерами от $2 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ мкм – 100–500; влага переходных пор и микрокапиллярная (в порах размером 0,1–10^{-3} мкм) – 10–200 и влага в макропорах средних размеров (10–0,1 мкм) –1–10. Как следует из этих данных, для удаления влаги механической связи из макропор средних размеров (10–0,1 мкм) затраты энергии различаются в 10 раз, а при удалении из микропор эти затраты увеличиваются в 10–20 раз. И хотя эти значения ниже энергии связи адсорбционной влаги, особенно химически связанной, тем не менее ее удаление сопровождается существенными энергети-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 29 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/29

ческими затратами. Именно по этой причине при использовании относительно невысоких энергий, создаваемых вакуумированием и прокаткой асбестоцементных паст, значительная часть влаги остается в системе и условно принимается так же, как "неподвижная".

Содержание влаги различных форм связи в асбестовых пастах было определено нами совместно с Г.В.Коновым, Н.И.Гамаюновым и Ю.В.Баевым [34]. Опыты проводились с хризотил-асбестом марки П-5-65 двух основных физико-химических и технологических групп, степень распушки которых изменялась за счет длительности предварительной обработки на бегунах (приводящей к значительному изменению внутренней поверхности) от 15 до 90%.

Тензитометрические исследования равновесной влажности хризотил-асбеста (рис.2.4,а) с обработкой экспериментальных данных по БЭТ показали, что величина $W_{пр}$ увеличилась в процессе распушки асбеста 1-й группы с 1,1 до 6,3% (примерно в 6 раз), а 2-й группы – с 0,90 до 10,7% (примерно в 10 раз). При этом $W_{фх}$ соответственно увеличилась с 4 до 10% и с 6 до 21%, или соответственно в 2,5 и 3,5 раза. Приведенные абсолютные цифры, как следует из работ О.П.Мчедлова-Петросяна, а также Р.Фелдмана, завышены: $W_{пр}$ – за счет влаги полимолекулярной конденсации, а $W_{фх}$ – за счет так называемой фуникулярной влаги (см.ниже). Следует также учитывать, что для выветрелого хризотил-асбеста (ζ-потенциал – 10–12 Мв) при использовании водяных паров метод БЭТ дает значения в 1,4 раза больше, чем при адсорбции паров азота (данные О.И.Грачевой). Тем не менее рассматриваемые результаты дают достаточное представление о влиянии степени распушки асбеста и его физико-химических свойств на водоудерживающую способность асбестовых паст. Более точные данные были получены с помощью калориметрической установки В.М.Казанского, на которой были сняты энергограммы и определено количество влаги разных форм связи в асбестовых пастах: 1) свободный воды, с водонасыщенной поверхности и из макрокапилляров (энергия испарения 569 ккал/кг); 2) связанной: а, а′ – из микрокапилляров с минимальной энергией связи; в, в′ – контактной влаги (типа стыковой), представляющей собой скопления капиллярной жидкости в виде "манжет" в точках контакта между твердыми частицами; с, с′ – фуникулярной или канатной, которая образует непрерывную жидкую пленку, обволакивающую частицы; (d, d′) и е, е′ – поли- и моносорбционной (рис.2.4,б). Таким образом, в водных пастах из распушенного хризотила примерно 40–60% связанной воды является микрокапиллярной, 50–30% – относится к остальным формам более прочной механической связи (стыковая, канатная) и не более 10% – к влаге физико-химической связи.

Капиллярная структура асбестовых паст и содержание в них влаги различных форм физико-механической связи дополнитель-

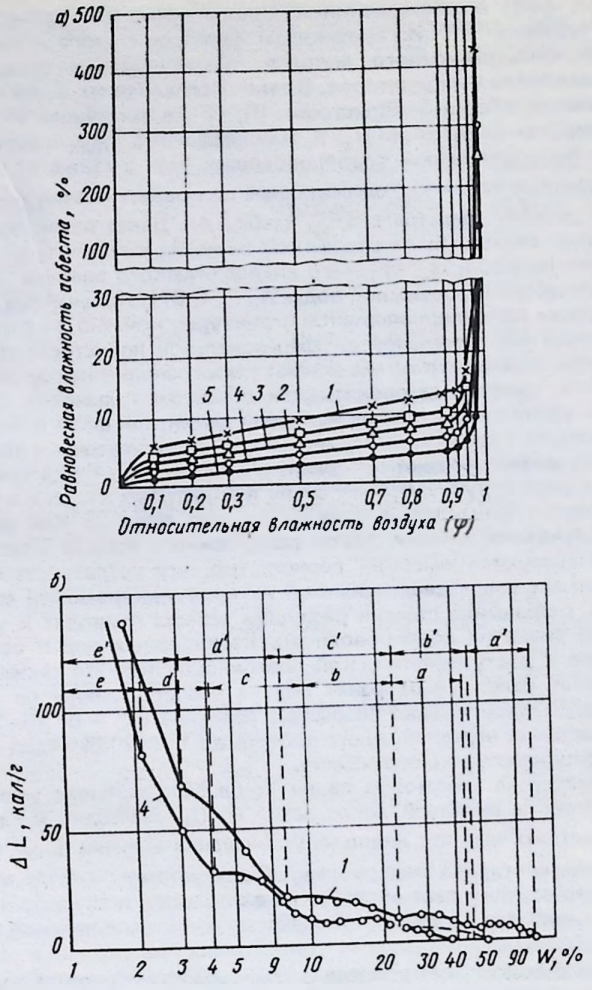


Рис.2.4. Влияние степени распушки асбеста на водные свойства асбестовых паст (П-5-65 Баженовского месторождения)

а – изотермы десорбции; б – энергограммы; 1 – степень распушки асбеста 90%; 2 – то же, 70%; 3 – то же, 50%; 4 – то же, 30%; 5 – товарный асбест

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 30 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/30

но изучались с использованием разработанных М.П.Воларовичем, Н.В.Чураевым и Н.И.Гамаюновым фильтрационного и компрессионно-фильтрационного методов, основанных на применении радиоактивных индикаторов. В этих исследованиях были получены значения общей пористости (П, %), в том числе активной в процессах фильтрации $П_а$, %, максимального d_{max} и минимального d_{min} диаметров водопроводящих пор, а также их средневзвешенные величины, рассчитанные по общему объему пор $d^V_{ср}$ и по расходу фильтрата $d^Q_{ср}$ (табл.2.4). Далее по экспериментальным данным были рассчитаны значения кинетической удельной поверхности $s_к$, среднего гидравлического радиуса пор $r_{ср}$ и количество неподвижной воды $W_н$ [34, 87]. Полученные характеристики капиллярнопористой структуры, конечно, не отражают в полной мере реальной дифференциальной пористости асбестоцемента, потому что на нее влияют также заполнение пор зернами цемента, уплотнение прокаткой и объемные изменения, связанные с увеличением объема исходной цементной фазы в процессе гидратации, а также контракционные и другие усадочные явления. Тем не менее они дают основание и возможность более точно судить о роли структурообразования в асбестовых пастах и о технологических факторах, влияющих на этот процесс. Как следует из полученных данных, пасты распушенного асбеста 5-го сорта характеризуются высокой пористостью, что согласуется с приведенными выше сведениями об их водоудерживающей способности. Повышение степени распушки асбеста приводит к уменьшению диаметра водопроводящих капиллярных пор и соответственно к росту кинетической поверхности пор, что также соответствует изложенным ранее общим представлениям по этому вопросу. Одновременно возрастает величина $W_н$ — от 46—71% — для пасты из нераспушенного асбеста до 153—206% — для пасты из хорошо распушенного асбеста.

Уплотнение асбестовой пасты (табл.2.5), вызывая уменьшение общей и активной пористости $П$, $П_а$, приводит к сжатию капиллярных пор, что видно из уменьшения величин d_{max}, $d^Q_{ср}$, $d^V_{ср}$, d_{min} и $r_{ср}$, а также роста $s_к$. В результате по мере уплотнения асбестовых паст остающаяся в них влага требует повышенных усилий для удаления и возрастает доля неподвижной влаги $W_н$.

При рассмотрении вопроса о сжимаемости (уплотняемости) влажных дисперсных осадков некоторые исследователи придают особое значение жесткости (эластичности) отдельных волокон. Так, например, указывают, что жесткость волокон при больших концентрациях мешает им занять наиболее выгодное положение и тем самым затрудняет уплотнение структуры. Эту точку зрения иногда распространяют, в частности, на сжимаемость отфильтрованных асбестоцементных слоев на основе хризотил-асбеста 2-й

Таблица 2.4. Влияние степени распушки на пористую структуру асбестовой пасты (асбест марки П-5-65)

Степень распушки асбеста: объем осадка 0,5% суспензии	средний весовой диаметр волокон, мкм	П	$П_а$	d_{max}, мкм	$d^Q_{ср}$, мкм
Из товарного асбеста (необработанного)	188	0,930	0,907	36,9	15,3
Из асбеста распушенного до степени, %:					
30	106	0,948	0,913	31,4	13,8
50	60	0,949	0,924	21,3	11,5
90	36	0,958	0,929	16,5	8,0

Таблица 2.5. Влияние степени уплотнения асбестовой пасты на характеристики ее пористой структуры (асбест марки П-5-65 со степенью распушки 90%)

Давление при уплотнении, гс/см²	П	$П_а$	d_{max}, мкм	$d^Q_{ср}$, мкм	$d^V_{ср}$, мкм	d_{min}, мкм	$s_к$, см²/см³	$r_{ср}$, мкм
0	0,958	0,919	14,4	5,7	4,3	2,2	5780	1,5
6	0,949	0,912	6,8	3,5	3,1	1,7	7420	1,2
11	0,941	0,910	5,0	3,0	2,7	1,3	9800	0,9
15	0,934	0,906	1,2	1,0	0,9	0,5	12100	0,7

группы. В этой связи придание пластичности волокнам путем их тонкой распушки рассматривается как фактор, способствующий росту уплотнения структуры. Однако ряд работ из области процессов и аппаратов химической технологии свидетельствуют о том, что сжимаемость влажных дисперсных осадков в большинстве случаев зависит от степени агрегации твердых частиц: чем она больше, т.е. чем выше дисперсность, а соответственно пластичность (гибкость) волокон, тем больше межволоконных контактов, оказывающих сопротивление сжатию структуры. С другой стороны, уплотняемость отфильтрованных асбестовых и асбестоцементных паст в значительной степени зависит от содержания капиллярной влаги (а также защемленного воздуха), особенно

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 31 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/31

находящейся в тонких капиллярах, что, как было показано выше, также зависит от структуры паст и ее связи с дисперсностью волокон.

Одним из методов усиления коагуляционного структурообразования в асбестоцементных суспензиях с целью улучшения их фильтрационных свойств в последние годы в СССР и за рубежом является введение химических добавок — флокулянтов (К.Н.Николаев и Т.И.Погарская [58], Е.Е.Сегалова, Ж.Курманбаев и др.). На основе изучения влияния функционального состава полимерных добавок на процессы структурообразования в цементных суспензиях установлено, что наиболее перспективными для этой цели являются амидосодержащие высокомолекулярные поверхностно-активные вещества. К их числу относятся полиакриламид (ПАА), полиакрилнитрил, а также водорастворимые полимеры (ВРП), полученные в Институте химии АН Узбекской ССР на основе полиакрилонитрила (К-4 и др.).

Полиакриламид является высокомолекулярным синтетическим веществом, молекулы которого содержат весьма большое число элементарных молекул мономера акриламида ($CH_2 = CHCONH_2$). Технический продукт представляет собой сополимер полиакриламида и солей акриловой кислоты с разным соотношением амидных ($-NH_2$) и карбоксильных ($-COOH$) групп, различным строением молекул и различной степенью полимеризации. Адсорбция указанных добавок на поверхности зерен цемента приводит к их флокуляции и соответственно к уменьшению количества "свободного" цемента в системе. Оптимальные концентрации рассматриваемых добавок находятся в пределах 0,002–0,005% массы твердой фазы суспензии. Как показали опыты, лучшие результаты наблюдаются в том случае, когда такие добавки вводят при использовании низкосортных коротковолокнистых асбестов, а также цементов, обладающих пониженными технологическими свойствами, например вследствие повышенного содержания C_3A, высокой дисперсности.

Положительные результаты были достигнуты в ЧССР, где проведены опыты с использованием флокулянтов для ускорения фильтрации асбестоцементных суспензий, в том числе с добавкой диатомита и вспученного перлита (применительно к технологии тепло- и звукоизоляционных изделий).

При выборе эффективных режимов и дозировок рассматриваемых добавок необходимо учитывать следующее. Добавки следует вводить в асбестоцементные, а не в асбестовые суспензии, поскольку в последнем случае это приведет к нежелательному изменению соотношения между наружными поверхностями асбеста и цемента, а также увеличению микронеоднородности структуры асбестоцемента, вызываемой неполным насыщением асбестовых флокул зернами цемента. Дозировки добавок должны быть минимальными, поскольку их адсорбция на зернах цемента

может сопровождаться образованием более рыхлых и влагоемких структур и торможением процесса гидратации, что неблагоприятно влияет на процессы твердения и физико-механические свойства изделий.

2.2. СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Все дисперсные системы могут быть разделены на две основные группы: 1) бесструктурные и 2) структурированные. Бесструктурные системы проявляют свойства истинно вязких жидкостей и не обладают механической прочностью. Для указанных систем вязкость определяется по формуле Эйнштейна:

$$\eta_c = \eta_{cp} (1 + \kappa c_V), \qquad (2.5)$$

где η_c — вязкость дисперсной системы, пз;
η_{cp} — вязкость дисперсионной среды, пз;
c_V — объемная концентрация дисперсной фазы, $см^3/см^3$;
κ — коэффициент, зависящий от формы частиц.

Для структурированных дисперсных систем, к которым относятся и асбестоцементные суспензии, характерным является развитие упругопластичных свойств, связанных с образованием структуры и возможностью изменения агрегатного состояния системы. Изменение вязкости структурированных дисперсных систем не подчиняется уравнению Эйнштейна, вязкость этих систем возрастает с концентрацией больше, чем следует из линейного закона.

Как было отмечено выше, одним из основных направлений в техническом развитии асбестоцементной промышленности является создание формовочных машин, работающих на асбестоцементных смесях с повышенной концентрацией (II, III, IV группа смесей), для которых процессы структурообразования приобретают особое значение.

В соответствии с представлениями П.А.Ребиндера, будем при этом различать два основных типа структур — коагуляционные и кристаллизационные. Коагуляционные структуры представляют собой подвижные пространственные сетки. После разрыва под действием приложенного напряжения связи в узлах этих сеток тиксотропно восстанавливаются в тепловом (броуновском) движении. Подвижность, восстанавливаемость и сравнительно низкая прочность коагуляционных контактов частиц в тиксотропных структурах связаны с сохранением между частицами в местах сцепления тончайших остаточных прослоек жидкой дисперсной среды. Чем тоньше эта прослойка, тем меньше ослабление молекулярных сил взаимодействия, тем прочнее структура, больше

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 32 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/32

значение вязкости и условный предел текучести. При достаточно толстых прослойках между частицами жидкой дисперсионной среды образуются слабые структуры. Другой тип структур — кристаллизационный, связан с образованием контактов вследствие прочных химических связей (главных валентностей). Такие структуры, в отличие от коагуляционных, не обнаруживают после приложения напряжений остаточных деформаций (ползучести).

Асбестоцементные суспензии и пасты образуют обширную промежуточную группу коагуляционно-кристаллизационных структур, причем кристаллизационный характер этих структур усиливается по мере гидратации цемента и выкристаллизовывания гидратных новообразований.

Наиболее важными характеристиками дисперсных систем являются те их структурно-механические свойства, которые определяют характер деформационных процессов и процессов разрушения, протекающих в этих системах при действии внешних сил, и поэтому наиболее полно характеризуют свойства материалов. К их числу относятся следующие характеристики структурированных систем по П.А.Ребиндеру и Н.В.Михайлову (рис.2.5) *:

1) наибольшая ньютоновская вязкость практически неразрушенной структуры $\eta_0 = \frac{P}{\dot{\epsilon}}$;

2) наибольшая пластическая вязкость по Шведову $\eta_0^* = \frac{P-\Theta_s}{\dot{\epsilon}}$;

3) наименьшая пластическая вязкость по Бигаму $\eta_m^* = -\frac{P-\Theta_d}{\dot{\epsilon}}$;

4) условная граница практически неразрушенной структуры P_r';

5) условная граница предельно разрушенной структуры P_m';

6) наибольшая ньютоновская вязкость практически разрушенной структуры η_m;

7) условный статический предел текучести Θ_s;

8) условный динамический предел текучести Θ_d;

9) условно-мгновенный модуль упругости $E_1 = \frac{P}{\epsilon_0}$;

10) модуль эластичности $E_2 = \frac{P}{\epsilon_э}$ или равновесный $E = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2}$.

---

* Здесь и далее приняты обозначения: P — усилие; ϵ — деформация; $\dot{\epsilon}$ — градиент скорости деформации.

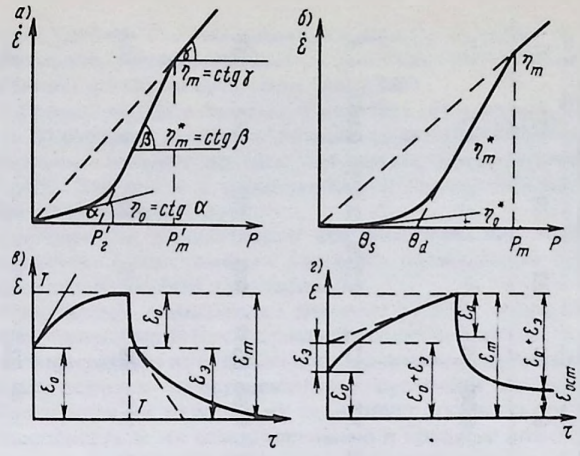


Рис.2.5. Типовые реологические кривые структурированных жидкообразных (а, в) и твердообразных (б, г) систем (по П.А.Ребиндеру и Н.В.Михайлову)
ϵ_0, $\epsilon_э$, ϵ_m — *соответственно начальная, эластическая и максимальная деформации системы*

Исследованию структуры и реологических свойств асбестоцементных суспензий и паст посвящено небольшое число работ.

Свойства разбавленных асбестоцементных суспензий при концентрациях от 4 до 15% на ротационном вискозиметре М.П.Воларовича изучал И.И.Берней [9]. Было показано, что эти суспензии являются структурированными, причем установленные опытом их пластичновязкие свойства объясняются сцеплением между частицами (флокулами) асбестоцемента. В последующих опытах С.И.Якубова, К.Ф.Пауса и Т.П.Седневой было установлено, что при использовании портландцемента Белгородского цементного завода и асбеста марки БП-5-65 увеличение концентрации асбестоцементной суспензии с 8 до 18% приводит к росту Θ_s с 36 до 69 дин/см² при 20° С и с 33 до 55 дин/см² — при 40° С.

Изучение реологических свойств концентрированных суспензий проводилось нами совместно с В.А.Комаровым, И.И.Лиштваном [5] по методу тангенциального смещения пластинки, предложенному С.Я.Вейлером и П.А.Ребиндером. Влияние степени распушки асбеста изучалось на суспензиях с концентрацией 42% и температурой 30° С, влияние концентрации — на суспензиях со степенью распушки асбеста — 50% и той же температурой, влияние температуры: при степени распушки — 50% и концентрации — 42%.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 33 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/33

Таблица 2.6. Реологические характеристики концентрированных асбестоцементных суспензий

Показатель	Степень распушки асбеста, %						Концентрация суспензии, %						Температура суспензии, %					
	14	30	50	70	94		30	42	50	60	70		22	30	40	50		
$\eta_0 \cdot 10^{-6}$, пз	6,25	2,5	1,94	1,4	1,31		2,5	1,94	4,3	6,66	15		4	2,4	1,7	0,8		
$\eta_0^* \cdot 10^{-5}$, пз	0,175	0,235	0,25	0,45	0,775		0,2	0,25	0,35	1,4	4,23		0,325	0,475	0,587	1,3		
Θ_s, дин/см^2	165	297	320	397	690		120	320	770	1560	3350		500	402	372	216		
$\Theta_s/\eta_0^* \cdot 10^4$, 1/с	94,4	126	128	88	89		60	128	220	112	79		154	85	63,3	16,6		
$E_2 \cdot 10^3$, кгс/см^2	3,9	2,8	2,4	2,5	5,9		0,7	2,4	5,3	10,4	32,0		2,2	2,4	3,0	9,5		

С увеличением степени распушки асбеста значения η_0^* и Θ_s возрастают, что связано, очевидно, с развитием прочности и пространственной структуры суспензии (табл.2.6).

Если проанализировать изменение пластичности Θ_s/η_0^* в зависимости от степени распушки асбеста, то можно обнаружить, что максимальные значения достигаются при степени распушки асбеста 30–50%. Это связано с различиями в изменениях сдвиговой и объемной прочности структур.

С увеличением концентрации все реологические параметры увеличиваются, а пластичность достигает оптимальной при концентрации суспензии 50% (см. табл.2.6.)

С повышением температуры значения η_0 и Θ_s уменьшаются, а η_0^* и E — увеличиваются. Различный характер влияния концентрации и температуры на отдельные реологические характеристики концентрированных асбестоцементных суспензий также связан с особенностями их влияния на сдвиговую прочность суспензий и на способность к их самоупрочнению в процессе вязкого течения.

Следует отметить, что, в отличие от рассмотренного выше, у разбавленных асбестоцементных суспензий (смесей 1 группы) с повышением температуры пластическая вязкость уменьшается. Такое поведение разбавленных суспензий, вероятно, вызвано тем, что повышение кинетической энергии частиц (асбестоцементных флокул) и увеличение (до определенного предела) количества гидратных новообразований не могут в них привести к заметному коагуляционному структурообразованию и к самоупрочнению, ибо для того, чтобы произошло взаимодействие, частицы должны преодолеть несравнимо большие расстояния, чем в концентрированных суспензиях (смесях второй, третьей и четвертой групп). В связи с этим пластическая вязкость смесей первой группы будет, в основном, зависеть от вязкости дисперсионной среды (воды), в то время как в смесях II, III и IV группы она будет определяться скоростью коагуляционного структурообразования при самоупрочнении.

Реологические свойства концентрированных асбестоцементных паст с влажностью 20–30%, используемых при экструзионной технологии формования, характеризуются, по данным И.З.Волчека и М.М.Пономарева, следующим. Увеличение содержания асбеста (с 16 до 22%) повышает степень "твердофазности" системы, что подтверждается увеличением условного предела текучести (Θ_s), а также $\eta_{эф}$ и η_m^*. Величина Θ_s зависит от влажности и содержания пластификатора, причем при пониженных значениях влажности роль пластификатора в снижении Θ_s возрастает. Значение $\eta_{эф}$ снижается с повышением влажности и добавки пластификатора, а также с увеличением скорости экструзии, при котором уменьшается возможность тиксотропного упрочнения массы.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 34 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/34

2.3. ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУХИХ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЕЙ И ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПАСТ

Силы, возникающие при внешнем и внутреннем трении, характеризуются фрикционными свойствами. По закону Амонтона-Кулона, коэффициент трения μ определяется следующим отношением:

$$\mu = P_{тр}/P, \qquad (2.6)$$

где P — нормальная нагрузка;
$P_{тр}$ — сила трения.

Исследования И.З.Волчека и др. показали, что статическое трение смесей с влажностью от 6 до 15% подчиняется указанному закону. Зависимость коэффициента μ от содержания асбеста (0–25%) и влажности (5–25%) смеси носит экстремальный характер, что связано с процессами образования, разрушения и восстановления структур в смесях и пастах. При этом следует отметить, что коэффициент внутреннего трения $\mu_в$ асбестоцементных смесей с 15% асбеста в 2–3 раза выше, чем у глинистых масс.

Зависимость касательного напряжения сдвига смесей τ от структурного сцепления частиц при отсутствии давления c_o, нормального напряжения σ, коэффициента структурного сцепления K и коэффициента внутреннего трения $\mu_в$ выражается следующим образом:

$$\tau = c_o + K\sigma + \mu_в\sigma. \qquad (2.7)$$

Для снижения величины $\mu_в$ используют специальные вещества — пластификаторы.

Глава 3

АСБЕСТОЦЕМЕНТ КАК КОМПОЗИТ

Асбестоцемент — цементный камень, дисперсно армированный волокнами асбеста — это композит, прочность которого определяется в принципе прочностными свойствами обоих компонентов, а также прочностью их сцепления и характером распределения волокон в матрице (цементном камне).

Одна из особенностей асбестоцемента как композита заключается в активном влиянии хризотил-асбеста на кинетику гидратации цемента. Во-первых, асбест, будучи гетерополярным адсорбентом, поглощает из жидкой фазы, в первую очередь в результате хемосорбции, гидрат окиси кальция, выделяющийся при гидратации C_3S. Так, при использовании стандартного метода, принятого для определения активности гидравлических добавок, распушенный хризотил-асбест марки П-5-67 поглотил из известково-гипсового раствора через 10 сут — 51,2; через 20 сут — 69,5 и через 30 сут — 74 $\cdot \frac{\text{мг Ca(OH)}_2}{\text{на 1 г асбеста}}$. Во-вторых, асбест способен адсорбировать и вообще удерживать на своей поверхности слой гидросиликатов кальция и других новообразований. Это обстоятельство должно приводить к уменьшению толщины гидратированных оболочек на зернах цемента и, учитывая гетерогенно-диффузионный характер процесса гидратации цемента, к ее ускорению (см. гл.6). В-третьих, полагая, что энергия связи влаги с хризотил-асбестом существенно ниже, чем с цементным камнем, можно считать, что в твердеющем асбестоцементе, так же, как и в керамзитобетоне (данные Л.С.Пивня, В.Э.Лейриха), происходит медленное обратное движение влаги от волокон асбеста к цементу, что также интенсифицирует его гидратацию. Экспериментально интенсифицирующее влияние хризотил-асбеста наблюдалось при изучении коагуляционно-кристаллизационного структурообразования цементной пасты (С.Р.Ясовский), в работах по изучению теплот растворения цементного камня и асбестоцемента (Е.Н.Китаев), при снятии кривых температурного подъема при гидратации цемента и асбестоцемента (Т.М.Беркович), рентгенографическом сравнительном изучении степени гидратации моно- и полиминеральных цементов без добавки и с добавкой асбеста (П.Н.Соколов, О.С.Волков) и в других работах. В соответствии с этими

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 35 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/35

данными, введение 15% товарного хризотил-асбеста (в распушенном состоянии) сокращает индукционный период (см. гл.6) и ускоряет истинный конец схватывания в среднем в 1,2—1,5 раза. По данным К.Викера и др. [102], активизация гидратации C_3S и C_2S связана с активной ролью аморфного вещества, заполняющего фибриллы хризотил-асбеста, которая проявляется тем больше, чем выше степень его распушки. Однако вопрос о связи степени интенсифицирующего влияния добавки хризотил-асбеста с минералогическим составом клинкера требует дальнейшего уточнения.

3.1. ОСНОВЫ АРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ВОЛОКНАМИ ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА

Основы теории прочности асбестоцемента как композита были разработаны в 30-х годах П.Н.Соколовым. В дальнейшем работы в этом направлении велись М.Ю.Харитом, А.С.Добровольским, И.И.Бернеем, К.Э.Горяйновым, Х.Г.Алленом, Л.де-Майе, Г.Клозом и другими исследователями. В последние годы в институте ВНИИПроектасбестцемент работы в этом направлении были проведены коллективом научных работников (Э.С.Долинская, Л.Н.Ткачев, В.П.Парыгин, Я.Т.Беркович и др.) [7, 82, 87]. Они велись в соответствии с современными представлениями о прочности и механизме разрушения волокнистых композитов.

Рассмотрим вначале известные данные о прочностных и деформативных свойствах при растяжении (модуль деформативности E, предел прочности $\sigma_и$, максимальная деформация $\epsilon_и$) компонентов асбестоцемента (табл.3.1).

Если сравнить модули упругости при растяжении $E_р$ недеформированного волокна (''иголки'') хризотил-асбеста и портландцементного камня, легко придти к известному выводу, что введение асбеста должно повышать модуль упругости композиции и при достаточно прочном закреплении волокон асбеста в цементном камне и прочность его при растяжении. Роль цементного камня при изгибе асбестоцемента сводится к восприятию напряжений сжатия (в сжатой зоне) и в меньшей мере — напряжений растяжения. Однако проведенными в этой связи опытами, выполненными в СССР (М.Ю.Харит, А.С.Добровольский, Т.М.Беркович и Л.Н.Ткачев) [7] и Англии (Х.Аллен) [88], было показано, что в действительности, хотя введение асбеста и повышает прочность цементного камня при растяжении, тем не менее модуль деформативности его при этом не увеличивается, а понижается, что свидетельствует о более сложном механизме дисперсного армирования волокнами асбеста цементного камня, приводящего к повышению предела его прочности при разрыве в 2—3 раза и ударной вязкости в 3—4 раза.

Таблица 3.1. Прочностные и деформативные свойства хризотил-асбеста и портландцементного камня при растяжении

Материал	E, кгс/мм²	$\sigma_и$, кгс/мм²	$\epsilon_и$
Хризотил-асбест:			
а) ''иголка''	$(1,7–1,8)\,10^4$	350—400	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$
б) распушенный	$(0,7–0,8)\,10^4$	70—80	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$
Цементный камень	$(1,4–2,6)\,10^3$	0,7—1,1	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$

Так, например, по данным [7], при напряжениях, соответствующих $\sigma_р$, зависимость от содержания асбеста α модуля деформативности E асбестоцемента имеет вид:

$$E = 2{,}72 - 7\alpha . \qquad (3.1)$$

При этом увеличение дозировки асбеста, его длины и степени распушки повышает максимальные деформации асбестоцемента (табл.3.2) [88].

При воздействии на асбестоцемент растягивающих усилий P цементный камень, как это следует из модели, представленной на рис.3.1,а, передает их волокну благодаря сцеплению с последним. При этом касательные напряжения, возникающие при передаче нагрузки от матрицы к волокну диаметром d_f, концентрируются на концевых частях волокон, характеризуемых критической длиной $l_{кр}$. Соответственно и возникающие в волокне растягивающие напряжения σ_f распределяются по длине волокна неравномерно. Характер распределения касательных τ и нормальных (растягивающих) напряжений σ_f в волокне зависит от свойств матрицы. Для того чтобы передать волокну максимальную нагрузку и создать в нем, следовательно, максимальные средние растягивающие напряжения $(\sigma_f)_{max}$, необходимо, чтобы его длина l была больше $l_{кр}$ (рис.3.1,б).

При постоянном τ максимальное напряжение в волокне $(\sigma_f)_{max}$ будет равно:

$$(\sigma_f)_{max} = \frac{l_{кр}}{d_f}\, 2\tau . \qquad (3.2)$$

Расчет нормальных напряжений в волокне и касательных напряжений на поверхности раздела волокна и матрицы показывает, что совместные деформации асбестовых волокон и цементного камня, вплоть до разрушения асбестоцемента, невозможны. Действительно, предельная растяжимость асбестоцемента при $V_f = 0{,}06$ составляет $(1{,}5–2{,}3)\,10^{-3}$. При указанной деформации в волокнах распушенного асбеста могут возникнуть растягива-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 36 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/36

Таблица 3.2. Влияние содержания V_f, длины и степени распушки хризотил-асбеста на пористость и физико-механические свойства асбестоцемента при растяжении

Характеристика волокон асбеста		V_f, % (объемн.)	П, %	E, 10^{-4} кгс/см^2		$\sigma_и$, кгс/см^2		$\epsilon_и \cdot 10^3$	
длина	распушка			а	б	а	б	а	б
средняя	распушенные	2,91	14,3	17,3	17,5	146	108	0,95	0,70
,,	,,	5,10	26,7	16,1	13,5	203	123	2,32	1,54
,,	,,	7,32	32,3	14,7	13,8	254	134	3,70	2,28
,,	,,	14,85	60,4	8,5	8,8	213	185	5,06	4,0
короткие	распушенные	5,70	17,9	16,9	16,6	178	150	1,28	1,19
средней длины	,,	5,10	26,7	16,1	13,5	203	123	2,32	1,54
повышенной длины	,,	4,72	32,6	13,0	—	161	—	2,54	—
средней длины	нераспушенные	6,02	12,8	20,4	18,8	145	113	0,86	0,79
То же	распушенные	5,10	26,7	16,1	13,5	203	123	2,32	1,54

Примечание. а — показатели при испытании "поперек" преимущественно направления волокон, б — то же, вдоль волокон.

Рис.3.1. Модель работы волокна в матрице (первая стадия)
а — распределение напряжений сдвига τ и растягивающих σ_f; б — зависимость растягивающих напряжений от длины волокна; 1 — упругая матрица; 2 — упругопластическая матрица

ющие напряжения (200—400) кгс/см^2, в то время как их предел прочности (см. табл.3.1) составляет (70—80) 10^2 кгс/см^2. Для полученного уровня напряжений касательные напряжения на границе раздела составляют порядка 5 кгс/см^2, в то время как средняя прочность сцепления на границе раздела поверхности нераспушенного волокна ("иголки") имеет величину (40—80) кгс/см^2. Неизбежность трещинообразования в цементном камне задолго до разрушения асбестоцемента также вытекает из приведенных выше различий в предельных деформациях цементного камня ($3 \cdot 10^{-4}$) и асбестоцемента (1,5—2,5) 10^{-3}.

Разрушение цементного камня и обычного асбестоцемента носит в целом хрупкий характер и заключается в образовании и развитии острых трещин, прорастающих в магистральную тре-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 37 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/37

щину. Напряжения в вершинах острых трещин (σ) в простейшем случае могут быть выражены в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_{ср} K, \qquad (3.3)$$

где $\sigma_{ср}$ — среднее напряжение по всему сечению материала;
K — коэффициент концентрации напряжений, который в свою очередь равен $2\sqrt{1/r_т}$, где $r_т$ — радиус закругления в вершине трещины. Для того чтобы оценить роль острых трещин, укажем, что при $r_т = 0{,}2$ мм значение $K = 100–200$.

Условием хрупкого разрушения материала (по Гриффитсу) является самопроизвольный рост острой трещины. С энергетической точки зрения это условие заключается в равенстве скорости освобождения, запасенной в нагруженном материале энергии упругой деформации ($\partial u/\partial h$) со скоростью поглощения энергии, затрачиваемой на образование новых поверхностей ($\partial A/\partial h$):

$$\frac{\partial u}{\partial h} > \frac{\partial A}{\partial h}. \qquad (3.4)$$

При плоской деформации выражение (3.4) принимает вид

$$R = \sqrt{\frac{4\sigma' E}{h\pi\,[1 + (\mu')^2]}}, \qquad (3.5)$$

где R — практическая прочность материала;
σ' — поверхностное натяжение;
E — модуль упругости;
μ' — коэффициент Пуассона;
h — глубина трещины.

Прочность возрастает при уменьшении размера трещин, что следует из уравнения (3.5), а также более общего выражения предложенного Орованом и Ирвиным

$$R = \frac{K}{\sqrt{\pi\, h/2}}, \qquad (3.6)$$

где $h/2$ — полудлина трещины (опасного дефекта);
K — константа, зависящая от структуры материала.

Уменьшение размеров опасного дефекта в асбестоцементе связано с тем, что они определяются расстоянием между соседними волокнами асбеста, т.е. толщиной прослойки цементного камня δ. Последняя в свою очередь зависит от объемной доли асбеста V_f и диаметра волокон d_f. При $V_f = \text{const}$ величина δ, а следовательно, и размер трещин пропорциональны d_f.

С учетом изложенного армирующая роль волокон асбеста в цементном камне в значительной мере связана с торможением процесса развития в нем трещин, которое осуществляется путем снижения концентрации напряжений в результате уменьшения кривизны краев трещин в цементном камне и его частичной разгрузки и уменьшения размера трещин.

Торможение развития микротрещин при дисперсном армировании цементного камня волокнами асбеста подтверждается наблюдениями за поверхностью его излома. При отсутствии или низком содержании асбеста она имеет типичную для хрупких материалов форму гладкой поверхности, нормальной к растягивающим напряжениям. По мере насыщения асбестом форма поверхности становится менее определенной, возрастают ее шероховатость и количество сколов. Это обусловлено усложнением пути развития разрушающего дефекта в результате увеличения числа препятствий и образования более густой сети микроразрывов к моменту разрушения.

На основании изложенного механизм дисперсного армирования цементного камня волокнами асбеста следует рассматривать с учетом двух последовательных стадий поведения асбестоцемента под растягивающими (изгибающими) нагрузками. Первая стадия — совместная деформация компонентов; вторая стадия — несовместная деформация компонентов, наступающая после того, как в цементном камне растягивающие напряжения вызовут предельные деформации и в нем с достаточной интенсивностью будут происходить процессы зарождения и развития трещин.

На первой стадии отношение нагрузки, воспринимаемой волокнами, к нагрузке, воспринимаемой цементным камнем, составляет $\frac{E_f V_f}{E_m V_m}$. Высокую прочность асбестоцемента на этой стадии могут обеспечивать волокна, обладающие большими модулями упругости и пределом прочности при растяжении, имеющие длину, значительно превосходящую критическую. При этом среднее напряжение в них приближается к пределу их прочности. Прочность на сдвиг поверхности раздела (контактного слоя) должна быть не ниже прочности на сдвиг матрицы.

На второй стадии волокна асбеста в трещинах цементного камня несут дополнительную нагрузку (рис.3.2) и тем самым повышают предельную деформацию материала. Действительно, предельная деформация при растяжении асбестоцемента $\epsilon_{cu} = (1{,}5–2{,}3)\,10^{-3}$; цементного камня $\epsilon_{mu} = 3 \cdot 10^{-4}$ и асбеста $\epsilon_{fu} = 1 \cdot 10^{-2}$.

При росте трещин цементный камень будет разгружаться, а волокна асбеста в полостях трещин — догружаться; максимальная нагрузка, которую дополнительно должны воспринять волокна асбеста после полного растрескивания цементного камня, бу-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 38 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/38

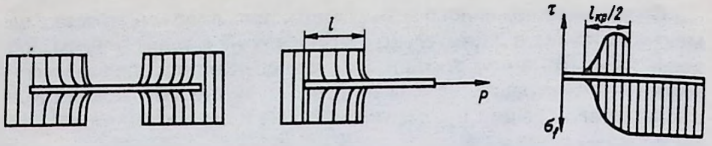


Рис.3.2. Модель работы волокна в матрице (вторая стадия)

дет равна $\sigma_{mu} \cdot V_m$, где σ_{mu} — предел прочности цементного камня при растяжении. Такую максимальную дополнительную нагрузку волокна асбеста не выдерживают, так как они или вырываются (адгезионный механизм разрушения: $\tau \geqslant \tau_u$, где τ_u — предельное напряжение сдвига на поверхности раздела компонентов), или разрываются (когезионный механизм разрушения: $\sigma_f \geqslant \sigma_{fu}$, где σ_{fu} — предел прочности волокон при растяжении).

При $l < l_{кр}$ (см. рис.3.2), где l — длина меньшей из частей, на которые делит трещина волокно, разрушение асбестоцемента будет носить адгезионный характер.

Статическая прочность асбестоцемента при растяжении σ_{cu} при этом составляет:

$$\sigma_{cu} = \frac{l_f \tau_u}{d_f}. \qquad (3.7)$$

При $l > l_{кр}$ разрушение асбестоцемента будет носить когезионный характер, статическая прочность на растяжение будет достигать максимального значения $(\sigma_{cu})_{max}$ и выражаться уравнением

$$(\sigma_{cu})_{max} = \frac{\sigma_{fu} V_f}{2}. \qquad (3.8)$$

Экспериментально установлено, что при когезионном механизме разрушения зрелого асбестоцемента, когда достигается его максимальная статическая прочность при разрыве (изгибе), $l_{кр}/d_f$ должно быть не менее 50—100. Иными словами, для волокон распушенного хризотил-асбеста со средним весодиаметром d_f = 40—60 мкм (см. ниже) $l_{кр}$ = (2—6) мм. Однако фактическая средняя длина волокон хризотил-асбеста 3—6-го сортов ниже $l_{кр}$; доля волокон, имеющих $l > l_{кр}$, составляет, в среднем от 35% для асбеста П-3 до 8% для асбеста М-6 (см. табл.1.7). Это свидетельствует о том, что при реальном разрушении асбестоцемента при статических нагрузках преобладает адгезионный механизм. Такой вывод подтвержден непосредственными наблюдениями под микроскопом, которые показали, что при разрушении зрелого асбестоцемента выдергивается около 70% волокон.

Рассмотрим теперь характер разрушения асбестоцемента при ударных нагрузках. Сопротивляемость им асбестоцемента обычно оценивается его удельной ударной вязкостью при испытании ударным способом на маятниковом копре (по Шарпи). При этом, по существу, определяется работа разрушения, необходимая для полного разделения двух частей образца. Схемы нагружения (центральный изгиб), а также характер разрушения асбестоцемента при статическом и ударном изгибе не имеют принципиальных различий, поскольку скорость распространения и роста трещин на два—три порядка превышает скорость деформирования асбестоцемента даже при ударном изгибе. Это позволяет судить об удельной ударной вязкости асбестоцемента по работе разрушения при его статическом изгибе $A_{ст}$ сосредоточенной силой P. Как следует из рис.3.3, величина $A_{ст}$ равна площади OBCE под диаграммой "$P - \delta$":

$$A_{ст} = \int_0^{\delta_{max}} P d\delta, \qquad (3.9)$$

где δ — прогиб.

Площадь OAB определяет энергию, затраченную на трещинообразование до момента спонтанного разрушения $A_{от}$; площадь OBД характеризует упругую энергию, запасенную в волокнах U_f и цементном камне U_m; площадь OBC — энергию, идущую на нарушение сцепления компонентов $A_{сц}$ и образование новых поверхностей A_s при спонтанном росте критических трещин и разрушении асбестоцемента, или, иными словами, работу A_1, необходимую для образования магистральной (разрушающей) трещины; OCE — энергию, затрачиваемую на вытягивание волокон из цементного камня $A_{тр}$, на которую тратится часть упругой энергии компонентов (площадь OCД) и часть дополнительной энергии $A_{доп}$ (площадь ДCE).

Таким образом, работа адгезионного разрушения асбестоцемента равна

$$A_a = A_{от} + U_m + U_f + A_{доп} = A_{от} + A_{сц} + A_{тр}. \qquad (3.10)$$

При когезионном разрушении величина $A_{доп} = 0$ и работа разрушения $A_к$ составляет:

$$A_к = A_{от} + U_m + U_f = A_{от} + A_{sm} + A_{sf}, \qquad (3.11)$$

где A_{sm} и A_{sf} — работа, затраченная на образование новых поверхностей при разрыве соответственно матрицы и волокон при спонтанном разрушении материала (выражается площадью OBД).

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 39 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/39

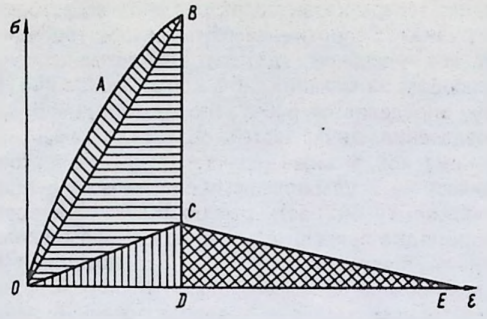


Рис.3.3. Диаграмма $\sigma - \epsilon$ при растяжении (изгибе) асбестоцемента: (по В.П.Парыгину)

Величина $A_к$, характеризующая работу при хрупком (когезионном) разрушении (см. рис.3.3), меньше A_a, что следует иметь в виду при проектировании состава асбестоцемента.

Средняя работа вытягивания, приходящаяся на одно волокно A_b, будет в самом общем случае при $l_f < l_{кр}^*$ равна

$$A_b = \frac{\pi}{24} \tau_{mp} l_f^2 d_f, \qquad (3.12)$$

где τ_{mp} — касательные напряжения, возникающие в результате сил трения при вытягивании волокна из матрицы и обеспечивающие достижение в нем растягивающих напряжений σ_{fu}.

Максимальная работа вытягивания, приходящаяся на единицу сечения асбестоцемента, при тех же условиях $l = l_{кр}^*$ составит

$$(A_{тр})_{max} = \frac{1}{12} V_f \sigma_{fu} l_{кр}^*. \qquad (3.13)$$

С учетом выражения (3.12), последнюю формулу можно представить в следующем виде:

$$(A_{тр})_{max} = \frac{1}{24} V_f \frac{\sigma^2 fu}{\tau_{mp}} d_f. \qquad (3.14)$$

Таким образом, при заданных значениях σ_{fu} и τ_{mp} работа вытягивания волокон и соответственно работа разрушения асбестоцемента (при адгезионном механизме) и, следовательно, ударная вязкость асбестоцемента пропорциональна диаметру волокон. Из приведенного следует, что оптимумы распушки асбеста, необходимые для того, чтобы обеспечить статическую прочность при разрыве (изгибе) и ударную вязкость асбестоцемента могут не совпадать и что во втором случае может потребоваться более грубая распушка асбеста, чем в первом.

Рассмотрим теперь подробнее фактическую картину разрушения асбестоцемента. Исследования под микроскопом [О.С.Волков, В.П.Парыгин] показали, что оно может носить различный характер: 1) разрыв матрицы; 2) разрыв волокна; 3) сдвиг по матрице; 4) сдвиг по поверхности раздела волокна и матрицы; 5) сдвиг по волокну. Вместе с тем исследования поверхности разрушения асбестоцемента методами оптической и растровой электронной микроскопии позволили установить, что разрушение происходит главным образом путем вырыва волокон, пучков и слоев асбеста из цементного камня; вырыв происходит в результате сдвига асбеста и цемента не только по поверхности их раздела, но и по контактным слоям, в основном со стороны асбеста. Физико-механические свойства контактных слоев в асбестоцементе изучены недостаточно. По данным А.Матвиенко, микротвердость цементного камня на границе с волокнами хризотил-асбеста существенно выше, чем на расстоянии от них.

Вследствие преимущественного адгезионного характера разрушения асбестоцемента особое значение приобретает прочность (агрегативная связность) контактных слоев компонентов в асбестоцементе на сдвиг и в первую очередь наружных. Агрегативная связность волокон значительно снижается при обогащении и распушке асбеста. Восстановление агрегативной связности волокон асбеста в асбестоцементе должно способствовать проникновению вяжущего в поры волокон. Микрорентгенографические, микроскопические и пикнометрические исследования волокон распушенного асбеста указывают на их высокую пористость, достигающую 60%. Размеры пор, расположенных внутри распушенных волокон асбеста, в основном значительно меньше размеров зерен цемента, поэтому проникать в эти поры могут только продукты гидратации цемента.

При равномерном (идеальном) распределении распушенного асбеста в объеме асбестоцемента, цементный камень образует тонкие прослойки толщиной ~ 300 мкм, из которых ~ $10^{-1.5}$ мкм занимают так называемые контактные слои. Контактная зона представляет собой пропитанные вяжущим наружные слои асбестовых волокон и прилегающие к ним слои цеметного камня, более плотные и закристаллизованные, чем массивный цементный камень. Сопоставление диаграмм распределения Mg, Ca, Al, полученных методом микрорентгеноспектрального анализа, показало, что наружные слои асбестовых волокон пропитываются Ca-содержащими продуктами гидратации цемента, проникающими в тонкие поры и трещины. Кристаллы новообразований на поверхности волокон, судя по их морфологии, представлены тобермо-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 40 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/40

ритоподобными гидросиликатами кальция. Наглядную картину реального распределения волокон асбеста в цементном камне можно получить при рентгеновском просвечивании тонких срезов асбестоцемента. На микрорентгенограммах асбестоцемента (рис.3.4) можно различить четыре основных структурных элемента: белые участки — негидратированные зерна цемента, темно-серые участки — волокна, пучки и флокулы распушенного асбеста, плохо пропитанные или непропитанные зернами цемента, черные участки — поры и трещины, светло-серый фон — смесь продуктов гидратации цемента с неразличимыми мелкими волокнами (< 15 мкм) (В.П.Парыгин).

В поперечных срезах асбестоцемента асбест распределен в виде крупных вытянутых флокул толщиной от 50 до 900 мкм, соединяющихся в почти непрерывные слои. В некоторых местах отдельные слои сливаются, образуя крупные (до нескольких мм) области, обедненные цементом. В продольных срезах также встречаются значительные по размерам области (0,1—1 мм), в которых сравнительно мало цемента. Размер таких слоев в поперечных срезах увеличивается с повышением длины волокон (сорта) асбеста, что связано с увеличением способности длинных волокон к флокулированию.

Рентгеновский микроанализ в лучах характеристического рентгеновского излучения элементов, входящих в состав компонентов асбестоцемента (Ca, Mg, Si, Al), подтвердил приведенные выше выводы: асбестовые флокулы действительно обеднены цементом и продуктами его гидратации, которые проникают, в основном, во внешние слои флокул; при этом в противоположность гидросиликатам кальция Al — содержащие гидратные новообразования почти не попадают в наиболее тонкие промежутки между волокнами, или поры в пучках и флокулах, что еще раз подтверждает целесообразность использования для изготовления асбестоцементных изделий цементов с высоким содержанием C_3S.

Таким образом, структура асбестоцемента относящаяся, по классификации И.А.Рыбьева, к конгломератной [72], в значительной мере повторяет структуру первоначально образующихся асбестовых суспензий и паст и обладает существенной неоднородностью, снижающей прочностные свойства композиции. В связи с этим сортамент асбеста, с учетом его эффективного использования, составы асбестоцементных суспензий, а также степень распушки асбеста l_f/d_f и параметры приготовления асбестоцементных суспензий и паст должны быть взаимосвязаны и обеспечивать получение асбестоцемента с максимально возможной степенью однородности.

Многие физико-технические свойства асбестоцемента определяются его пористостью (интегральной), в том числе фактическими размерами пор (дифференциальной пористостью). Общая

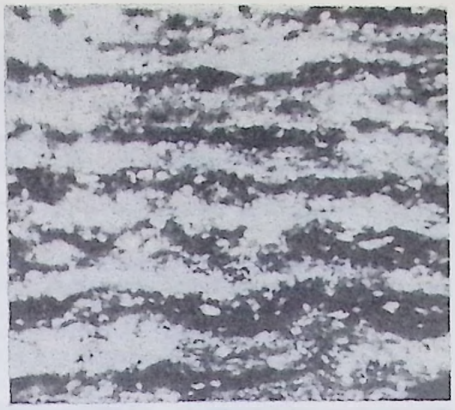


Рис.3.4. Структура асбестоцемента (х30)

пористость асбестоцемента (в объемном %) зависит от его объемной массы γ и составляет: при γ = 1,6—1,7 г/см³ — 37—34%; при γ = 1,7—1,8 г/см³ — 34—32% и при γ = 1,8—1,9 г/см³ — 32—28%.

В цементном камне и асбестоцементе, в соответствии с приведенной выше классификацией, различают микропоры и переходные макропоры. Микропоры содержатся в структуре гидратных новообразований (так называемом цементном геле), переходную пористость составляют контракционные поры, возникающие под действием капиллярной контракции в результате перехода в процессе гидратации влаги физико-механической связи во влагу физико-химической связи, а также вследствие потери межслоевой воды в пластинчатых микрокристаллах тоберморитоподобной фазы. К переходным относятся также поры в кристаллизационной структуре гидратов (гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов Ca и сростках гидросиликатов Ca), а также макропоры, формирующиеся на стадии коагуляционного структурообразования в цементном тесте и частично кольматированные цементным гелем. Поры в распушенных волокнах асбеста имеют преимущественный размер 100 Å, т.е. находятся на границе микро- и переходных пор.

Капиллярные макропоры размером 0,1—1 мкм включают поры, образующиеся главным образом в результате неплотной упаковки частиц асбеста и цемента и испарения свободной воды. К крупным порам (более 1 мкм) относятся поры между гидратированными частицами клинкера, пузырьки вовлеченного воздуха, а также поры между кристаллитами.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 41 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/41

Размер пор флокул асбеста лежит в интервале 0,01—1 мкм, т.е. соответствует переходным и макропорам. По данным Г.С.Блоха и Т.М.Славиной, доля крупных пор в обычном асбестоцементе составляет 12—15%, макропор — 40—60% и микропор — 30—40%.

Повышение объемной массы в результате уплотнения в процессе формования, уменьшая общую пористость, одновременно снижает средний диаметр пор асбестоцемента: при $\gamma = 1{,}65$ г/см³ он составляет 500 Å; при $\gamma = 1{,}71$ г/см³ — 350 Å и при $\gamma = 1{,}97$ г/см³ — 140 Å.

Зависимость предела прочности при изгибе $R_и$ от пористости П, % по Х.Аллену [88], выражается следующим образом:

$$R_и / V_f = a - b\,П, \qquad (3.15)$$

где V_f — объемная доля асбеста, %;
a и b — константы, зависящие от качества использованного сырья, условий и сроков твердения.

Наиболее часто зависимость прочности асбестоцемента от пористости выражают в виде зависимости от объемной массы асбестоцемента. По И.И.Бернею [9, 12], последняя зависимость применительно к асбестоцементным изделиям, получаемым при традиционной технологии формования на круглосеточных машинах, имеет вид:

$$R_и = \kappa_{пр}\,\gamma_1^{\,2}, \qquad (3.16)$$

где $\kappa_{пр}$ — так называемый коэффициент прочности, зависящий от качества сырья, состава асбестоцементной смеси, условий ее обработки, а также условий и сроков твердения.

Зависимость прочности асбестоцемента, изготовленного на коротковолокнистом низкосортном асбесте методом полусухого формования, от его объемной массы, согласно исследованиям И.З.Волчека и З.Ф.Круни, носит иной характер и выражается формулой

$$R_и = \kappa_1\,\gamma_1^{\,4}. \qquad (3.17)$$

Для использования асбестоцементных листов в конструкциях, кроме обычно нормируемых показателей предела прочности при изгибе и ударной вязкости, а также морозостойкости важны и другие физико-механические свойства, связанные с объемной массой асбестоцемента. Для клееных конструкций важным показателем является предел прочности при сдвиге (скалывании). Надежность работы асбестоцементных конструкций существенно зависит от деформационных свойств материалов. При жестком

креплении асбестоцемента к стальному каркасу важными показателями являются соотношения между предельными деформациями при растяжении и увлажнении. Надо считать, что в асбестоцементном листе не возникнут трещины, если его предельные удлинения при растяжении будут больше, чем удлинения, вызванные суммарным воздействием увлажнения и внешней нагрузки.

По данным Л.Н.Пицкеля [66], повышение γ с 1,50 до 1,65 г/см³ увеличило предел прочности при скалывании с 45 до 58 кгс/см²; повышение γ с 1,60 до 1,85 г/см³ повысило ударную вязкость с (1,4—1,6) до (2,8—3,2) кгс/см²; предельное удлинение при растяжении с $(220—300)\,10^{-5}$ до $(360—380)\,10^{-5}$ и при изгибе с $(350—400)\,10^{-5}$ до $(500—520)\,10^{-5}$, одновременно снизив предельные деформации при сушке-увлажнении со $(175—200)\,10^{-5}$ до $(90—80)\,10^{-5}$.

Следует иметь в виду, что обычно измерение прочности асбестоцемента относится, как правило, к сравнительно кратковременным механическим нагрузкам. Однако в условиях длительно прилагаемых нагрузок приходится учитывать, что, согласно современным взглядам, прочность твердых тел не является предельной величиной, имеющей постоянное значение. Разрушение материала представляет собой, по существу, кинетический процесс, зависящий от приложенного напряжения, длительности действия нагрузки, температурных условий. В соответствии с этими положениями (С.Н.Журков), время, необходимое для разрушения материала τ, зависит от действующего напряжения σ:

$$\tau = \kappa_1 e^{-\kappa_2 \sigma}, \qquad (3.18)$$

где κ_1 и κ_2 — постоянные коэффициенты, зависящие от свойств материалов.

Логарифмируя уравнение (3.18), получим

$$\ln\tau = \ln\kappa_1 - \kappa_2\,\sigma, \qquad (3.19)$$

выражаемое в координатах σ — $\ln\tau$ прямой линией.

Как следует из работы М.П.Логиновой [46], приведенное уравнение справедливо и для асбестоцемента, подвергаемого длительному изгибу, или растяжению (коэффициент корреляции — 0,82). При этом асбестоцементные изделия вследствие особенностей своей структуры характеризуются достаточно высокой степенью постоянства предела прочности при непрерывно действующем напряжении: за 10—50 лет ее величина может снизиться на 30—35%.

Следует указать также, что будучи, несмотря на дисперсное армирование сравнительно хрупким материалом, асбестоцемент при ударе способен образовывать невидимые микродефекты,

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 42 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/42

существенно ухудшающие его механические свойства. Так, по опытам А.В.Кондратьева, напорные трубы с внутренним диаметром 150 мм и толщиной стенки 15–16 мм после падения на бетонный пол с высоты 0,2–0,3 м теряют прочность (при испытании внутренним давлением) на 20–40%. У труб с внутренним диаметром 200 мм и толщиной стенки 16–18 мм при падении с высоты 0,4 м потеря прочности составила 61%; с высоты 0,5 м – 80%.

3.2. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ АСБЕСТА

При рассмотрении армирующих свойств асбеста следует отдельно остановиться на роли степени его ориентировки в материале и однородности распределения по толщине асбестоцементного слоя.

Эффективное использование волокон асбеста в асбестоцементе зависит от их расположения по отношению к возникающим напряжениям. В соответствии с исследованиями П.Н.Соколова и работами Г.С.Блоха и И.Н.Иорамашвили, коэффициент использования асбеста $K_и$ связан со степенью ориентации волокон следующей зависимостью:

$$K_и = Ф \left(0{,}22 + 0{,}41 \frac{1}{1 + n/m} \right), \qquad (3.20)$$

где Ф – коэффициент, учитывающий долю волокон (по массе), отклонившихся от плоскости первичного слоя;

m – доля волокон, ориентированных параллельно линии действия растягивающей силы;

n – доля волокон, ориентированных перпендикулярно к линии действия растягивающей силы.

Для труб n/m показывает долю волокон по массе, направленных параллельно образующей трубы, по отношению к доле волокон, ориентированных по касательной к окружности.

При совпадении растягивающих асбестоцемент сил с направлением преимущественной ориентации волокон асбеста $K_и$ составляет: для труб – 0,415 и для листов – 0,345. При отсутствии преимущественной ориентации в плоскости слоя указанные значения $K_и$ уменьшаются соответственно до 0,35 и 0,32. При хаотическом расположении волокон асбеста в цементном камне $K_и \geqslant 0{,}25$.

Г.Клоз [97] указывает, что оптимальная ориентация волокон зависит от требований к материалам и изделиям; она должна обеспечивать равную прочность во всех направлениях или возможно бóльшую прочность в фабрикационном направлении, или большую прочность в перпендикулярном к фабрикационному

направлению. Для напорных труб с малым диаметром, относительно малой толщиной и, соответственно, малой прочностью стенки главным является аксиальное воздействие при транспортировке и укладке, в связи с чем для них необходимо, чтобы волокна по возможности распределялись в аксиальном направлении. Для труб большего диаметра с высокой толщиной и, следовательно, прочностью стенок, для которых характерен большой момент сопротивлений аксиальным нагрузкам, опасными являются разрывающие напряжения в стенках. Для таких труб необходимо, чтобы преимущественная ориентация волокон совпадала с фабрикационным направлением, поперечным к оси трубы (повышенное значение m/n).

Ориентировка волокон асбеста в изделиях при традиционной технологии их формования определяется слоистой структурой изделий, а также условиями образования первичного слоя. Возникающий при обтекании волокна асбеста потоком суспензии момент сил стремится ориентировать его по потоку.

Угол разворота Θ, по Л.Г.Асснеру и Е.Е.Савицкому, равен:

$$\Theta = \frac{A^1 l_f \sin\varphi \, \omega^2 r}{d_f}, \qquad (3.21)$$

где ω – угловая скорость вращения сетчатого цилиндра;

r – радиус сетчатого цилиндра;

l_f и d_f – длина и диаметр волокна (точнее асбестоцементных флокул).

Следует отметить, что в результате неравномерного распределения волокон в плоскости "сильное" направление несколько смещено относительно продольной оси наката и угол Θ_1 между направлением движения сукна (продольной осью наката) и продольной осью прямоугольных асбестоцементных образцов (из наката) существенно влияет на физико-механические свойства образцов (табл.3.3).

Эти данные также подтверждают, что на листоформовочных машинах СМ-942 и СМ-943, не оснащенных специальными устрой-

Таблица 3.3. Влияние угла Θ_1 на физико-механические свойства асбестоцементных образцов

Показатели	Θ_1, град						
	0	15	30	45	60	75	90
Относительный предел прочности при изгибе, %	100	109	96	91	84	74	76
Относительная удельная ударная вязкость, %	100	112	104	96	94	88	88

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 43 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/43

ствами для дезориентации, волокна асбеста приобретают преимущественную ориентацию, совпадающую с направлением движения сукна.

С помощью специальной рентгеновской методики были определены коэффициенты Ф и n/m в уравнении (3.20). Было установлено, что при традиционном способе формования велика степень ориентации асбеста параллельно плоскости первичного слоя, характеризуемая коэффициентом Ф. Так, для 95% общего содержания волокон ось волокна составляет с плоскостью первичного слоя угол меньше 20°. При формовании методом экструзии в поверхностных слоях также наблюдается плоскостная ориентация волокон — ось волокон с плоскостью изделий составляет угол менее 40°. Ориентация в плоскости первичного слоя достигает максимальных значений при формовании на круглосеточных машинах труб (m/n = 2,2) (табл.3.4.).

При однослойном методе формования преимущественная ориентация в плоскости, параллельной поверхности изделий, как правило, отсутствует (m/n = 1), а ориентация волокон параллельно этой плоскости менее строгая. Преимущественная ориентация волокон асбеста в направлении формования наблюдается также при формовании изделий из концентрированных суспензий (за счет воздействия прокатки), а также при экструзионной технологии в результате относительного перемещения смеси и поверхностей трения узлов экструдера.

Таким образом, для асбестоцементных изделий, полученных различными способами, характерна преимущественная ориентация волокон асбеста в плоскостях, параллельных поверхности изделий. Как показали Ю.Н.Желдаков и Б.И.Колесников, это следствие их принудительной укладки в плоскостях, перпендикулярных к воздействию давления при уплотнении изделий.

Таблица 3.4. Степень преимущественной ориентации волокон асбеста в зависимости от способа формования асбестоцементных изделий

Тип асбестоцементных смесей	Способ формования	Тип формовочной машины	m/n
Разбавленные суспензии	На круглосеточных машинах	Листоформовочная	1,5
		Трубоформовочная	2,2
Концентрированные суспензии	На машине "Маньяни"	Листоформовочная	1,7
	На плоскосеточной машине	— " —	1
	Вакуумсиловой прокат	— " —	1
	Экструзия	— " —	1,4
Полусухие смеси	Прокат полусухих смесей	—	1

Не менее важным для оценки армирующей способности асбеста является степень однородности его распределения в поверхностных слоях материала. С помощью специальной методики количественного рентгенофазового анализа и подготовки к нему асбестоцементных образцов В.П.Парыгиным было установлено, что при традиционном методе формования изделий содержание асбеста в поверхностных слоях (в пробах 10x10 мм²) изменяется в 2–2,5 раза, что обусловлено в первую очередь процессом структурообразования в суспензиях и пастах (см. выше).

Было также найдено, что поверхностный слой (δ = 15 мкм) асбестоцементной пленки, обращенной к поверхности сетчатого цилиндра по сравнению с поверхностным слоем противоположной стороны пленки на 20–25% беднее цементом, хотя однородность распределения в нем асбеста сравнительно выше. Указанные обстоятельства связаны с уносом цемента с фильтратом при образовании слоя на сетчатом цилиндре и последующим его смывом потоками суспензии (И.И.Берней, И.З.Волчек и П.С.Мороз).

3.3. МЕТОДЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВА АСБЕСТОЦЕМЕНТА

При проектировании состава асбестоцемента выбирают необходимую смеску асбеста и ее количество в асбестоцементной смеси, применительно к изделиям с заданными физико-механическими свойствами. Это проводится обычно на основе технологических карт, предусматривающих использование определенных коэффициентов взаимозаменяемости отдельных сортов и марок асбеста. Наряду с этим основным методом используется, в том числе в странах СЭВ и некоторых других странах, ряд других методов, позволяющих оптимизировать состав асбестоцемента с учетом данных о реальных армирующих свойствах конкретных партий асбеста и их фракционного состава.

Таким образом, необходимо рассмотреть следующие методы проектирования состава асбестоцемента:

1) с использованием коэффициентов взаимозаменяемости отдельных сортов и марок асбеста;

2) на основе экспериментальной оценки армирующей способности отдельных партий асбеста по сравнению с асбестом условного качества (так называемый метод "strength units");

3) по экспериментальной оценке относительной армирующей способности отдельных партий в сравнении с "эталонным" асбестом;

4) с учетом данных о фракционном составе асбеста отдельных марок по гидроклассификатору.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 44 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/44

3.3.1. Метод, предусматривающий использование коэффициентов взаимозаменяемости отдельных марок асбеста

Коэффициенты взаимозаменяемости характеризуют сравнительную способность отдельных марок 3—6-го сортов хризотил-асбеста обеспечивать заданное значение предела прочности асбестоцемента при изгибе. Установленные вначале в работах П.Н.Соколова и А.В.Кондратьева, они затем неоднократно уточнялись Л.А.Лукошкиной и Ф.Л.Давыдовой и др. Эффективность асбеста марки П-5-65 принята за единицу. Более высокие марки имеют большую эффективность и должны вводиться соответственно в меньших количествах, а более низкие марки, наоборот. Это отражается на значении так называемого эквивалентного соотношения (см. ниже).

Марка асбеста	П-3-60	П-4-40	П-4-20	П-4-5	П-5-65
Эквивалентное соотношение	0,81	0,88	0,95	0,97	1

Продолжение

Марка асбеста	П-5-50	П-6-45	П-6-30	М-6-40	М-6-30
Эквивалентное соотношение	1,07	1,15	1,25	1,40	1,50

Для достижения определенных физико-механических свойств асбестоцемента состав смески асбеста и ее содержание в асбестоцементной смеси подбирают с учетом сравнительной эффективности отдельных марок асбеста, пользуясь их коэффициентами взаимозаменяемости (расходными коэффициентами). Эти коэффициенты нормируются в типовых технологических картах на производство определенных видов изделий. В качестве примера в табл.3.5 приведены эти коэффициенты для асбеста двух марок — П-3-50 и П-5-65.

Пользуясь утвержденными таблицами коэффициентов взаимозаменяемости, с учетом фактического наличия асбеста разных марок, расчет состава асбестоцементной смеси ведут по следующей формуле:

$$a = \frac{100}{П_1/a_1 + П_2/a_2 \ldots + П_n/a_n}, \qquad (3.22)$$

где a — содержание смески асбеста в асбестоцементной смеси, %;

Таблица 3.5. Расходные коэффициенты (в %) асбеста марок П-3-50 и П-5-65 в производстве различных видов асбестоцементных изделий

Наименование изделий	Расходные коэффициенты (в %) асбеста	
	П-3-50	П-5-65
Трубы:		
безнапорные	12,4	17,4
ВТ-6	14,1	19,8
ВТ-9	15,3	21,4
ВТ-12	16,1	22,5
Волнистые листы:		
ВО, УВ-6, СВ-1750	—	12,3
УВ-7,5; ВУ, СВ-2500	12,9	15,5
Крупноразмерные плоские листы (конструкционные, облицовочные и др.)	12,9	15,5

$П_1; П_2, \ldots, П_n$ — содержание в смеске асбеста каждой марки, %;

$a_1, a_2, \ldots, a_n$ — коэффициенты взаимозаменяемости асбеста каждой марки, %.

В странах СЭВ и в ряде других стран применяют разные марки советского, канадского и местного хризотил-асбеста, а также голубого, амозитового и тремолитового асбеста, причем для всех используемых марок рекомендуются соответствующие таблицы взаимозаменяемости.

В ПНР используют хризотиловый асбест, получаемый из многих стран (СССР, Канада, Австралия, Италия и др.), различных сортов и марок [98]. Сравнительную оценку их армирующих свойств можно получить на основе табл.3.6, в которой для установления эквивалентных соотношений использованы данные о пределе прочности при изгибе асбестоцементных образцов, из-

Таблица 3.6. Сравнительное армирующее действие хризотил-асбеста различных марок

Показатели . . .	П-3-70	П-3-60	П-4-40	П-6-45	ЭRT-40
Время распушки, с	15	15	15	4	15
Эквивалентное соотношение	0,94	1	1,29	3,26	0,73

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 45 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/45

Продолжение табл. 3.6

Показатели	PZ-4-110-41	1/80	4Z	5M
Время распушки, с	12	24	15	6
Эквивалентное соотношение	0,96	1,13	1,33	1,58

готовленных при содержании асбеста соответствующей марки в количестве 15% массы асбестоцементной смеси. При этом предварительно для каждой марки асбеста было подобрано оптимальное, по мнению польских специалистов, время распушки (с).

Представление о сравнительной технологической ценности отдельных марок советского и канадского хризотил-асбеста можно получить из следующих ориентировочных данных:

Марка асбеста по ГОСТ 12871-67	П-3-70, П-3-60	П-4-40	П-4-20	П-5-65	П-6-45	М-6-40
Марка асбеста по канадской спецификации	4А, 4Д	4К	4Т	5R	6Д	7Д

Во многих капиталистических странах нормативы технологической ценности основных сортов и марок асбеста, с учетом их влияния на производительность формовочных машин и качество изделий, выражают в условных единицах $(ТЦ)_а$. Некоторое представление о них можно получить из следующих данных Г.Клоза [97]: советский хризотил-асбест П-3 = 67; П-4 = 55; П-5 = 47; П-6 = 40. Технологическую ценность смески асбеста $(ТЦ)_{ас}$ подсчитывают по правилу аддитивности, пользуясь значениями $(ТЦ)_а$ и процентным содержанием каждой марки в смеске:

$$(ТЦ)_{ас} = П_1 (ТЦ)_а' + П_2 (ТЦ)_а'' + \ldots П_n (ТЦ)_а^n. \qquad (3.23)$$

Далее для определенных видов изделий устанавливают нормативные значения технологической ценности асбестоцементной смеси $(ТЦ)_{ац}$. Например, в США для напорных труб $(ТЦ)_{ац}$ = = 1000–1100, для асбестоцементных листов — 750 и для безнапорных труб 650–700.

Исходя из приведенного рассчитывают необходимое содержание смески асбеста в асбестоцементной смеси а, %:

$$а = \frac{(ТЦ)_{ац}}{(ТЦ)_{ас}} 100. \qquad (3.24)$$

3.3.2. Метод, основанный на сравнении испытываемого асбеста с асбестом условного качества [100]

При этом методе принимают, что асбест условного качества при 10% содержании в асбестоцементной смеси обеспечивает при объемной массе асбестоцемента 1,6 г/см^3 заданный предел прочности при изгибе (275 кгс/см^2), который принимают за 100. Далее на основе лабораторных испытаний данной партии асбеста, в условиях, исключающих влияние качества цемента и срока твердения, устанавливают его процентное содержание в асбестоцементной смеси $а'$, которое необходимо, чтобы обеспечить заданную прочность при изгибе, при "приведенной" (1,6 г/см^3) объемной массе асбестоцемента. При этом исходят из линейной корреляционной зависимости между процентным содержанием асбеста (в пределах от 3 до 15%) и пределом прочности при изгибе асбестоцемента, а также постоянством величины $К_{пр} = R_{изг}/\gamma_1^2$.

Армирующую способность испытываемого асбеста $К_а$ определяют по формуле

$$К_а = \frac{10 \cdot 100}{а'}. \qquad (3.25)$$

Например, при $а'$ = 12,9% $К_а = \frac{1000}{12,9} = 78$.

3.3.3. Метод, основанный на сравнении испытываемого асбеста с эталонным [100]

Метод оценки относительной армирующей способности отдельных партий по сравнению с "эталонным" асбестом в принципе аналогичен приведенному выше.

Для выбранного эталонного асбеста предварительно экспериментально устанавливают коэффициенты линейной корреляционной зависимости между процентным содержанием асбеста и грузом, ломающим стандартно приготовленные асбестоцементные образцы, принимая по специальной шкале дозировку эталонного асбеста в 3% — за 20; 9% — за 60 и 15% — за 100.

Обозначим через х — содержание асбеста (х = 20, 60, 100), а через у — ломающий груз. Тогда можно написать, что:

$$y = mx + b; \qquad (3.26)$$

$$m = \frac{\Sigma (x)(y) - M_x \Sigma (y)}{\Sigma (x^2) - M_x \Sigma (x)}; \qquad (3.27)$$

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 46 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/46

$$b = M_y - mM_x, \qquad (3.28)$$

где (x) и (y) — частные значения аргумента и функции;
M — средние значения.

На основе вычисленных коэффициентов m и b и определения груза, ломающего образцы P_1, содержащие 15% испытуемого асбеста, находят эквивалентное количество эталонного асбеста x_1, выражаемое в соответствии с приведенной выше "шкалой". Указанную величину принимают за относительную армирующую способность испытуемого асбеста K_a' и рассчитывают из выражения

$$K_a' = x_1 = \frac{y - b}{m} = \frac{P_1 - b}{m}. \qquad (3.29)$$

Так, например, при $P_1 = 96$ кгс $b = 25$ кгс и $m = 0{,}95$

$$K_a' = \frac{96 - 25}{0{,}96} = 82{,}9.$$

Армирующую способность смески асбеста подсчитывают с учетом аддитивности на основе данных о K_a' каждой марки асбеста и ее процентном содержании в смеске. Далее на основе данных о содержании смески асбеста в асбестоцементной смеси a, % и ее относительной армирующей способности K_a' находят эффективность смески $K_э$:

$$K_э = K_a' \, a. \qquad (3.30)$$

Так, если принять, что $K_a' = 81{,}6$, a = 12%, то $K_э = 81{,}6 \cdot 12 = 979$.

3.3.4. Метод, основанный на данных о фракционном составе отдельных марок асбеста по гидроклассификатору

Расчет по общему содержанию волокна. Существующая технология процесса обогащения асбестовых руд приводит к существенному колебанию фракционного состава отдельных партий товарного асбеста одной и той же марки: так, для асбеста 3–6-го сортов величины промыва при гидроклассификации отдельных партий максимально колеблется в 1,5–2 раза. В результате при использовании постоянных расходных коэффициентов асбеста определенных марок физико-механические свойства асбестоцементных изделий, а также производительность формовочных машин могут изменяться в недопустимых пределах. Установленный линейный характер зависимости коэффициента прочности при статическом изгибе асбестоцемента от фактического содержания волокна (суммы фракций + 0,147 или + 0,071 мм) в асбестоцементе позволил разработать более совершенный метод подбора состава асбестоцемента с заданными прочностными свойствами. Для получения равнопрочных асбестоцементных изделий коэффициенты взаимозаменяемости асбеста в разных марках будут определяться содержанием в данной марке "промыва" или, иначе, количеством волокна (суммы фракции + 0,147 или + 0,071 мм), выделенных при гидроклассификации, а дозировка асбеста будет зависеть от требуемого содержания этого волокна в асбестоцементной массе.

Необходимое содержание смески асбеста a, % в асбестоцементной смеси определяют [87] из выражения

$$a = \frac{x \cdot 100}{\frac{П_1 Г_1}{100} + \frac{П_2 Г_2}{100} + \ldots + \frac{П_n Г_n}{100}} \qquad (3.31)$$

где $П_1, П_2, \ldots, П_n$ — см. выше;
$Г_1, Г_2, \ldots, Г_n$ — содержание волокна (фракции + 0,071 мм) в асбесте каждой марки (партии), %;
x — заданное технологическими картами содержание волокна + 0,071 мм (по гидроклассификатору) в асбестоцементной смеси, %.

Для асбестоцементных крупноразмерных волнистых (СВ-1750; УВ-6) и плоских листов высшего качества значение x должно быть не менее 6,5%; для конструктивных волнистых листов (УВ-7,5; СВ-2500) — не менее 7%; для асбестоцементных труб марки ВТ-12 — не менее 10%; марки ВТ-9 — 8,5% и безнапорных труб — 7,5%.

Необходимо, однако, иметь в виду, что эти нормативы могут изменяться в случае использования марок асбеста, фракционный состав которых будет существенно отличаться от приведенных в табл.1.9 или при использовании шихт асбеста пониженного сортамента по сравнению с рекомендуемыми технологическими картами.

Расчет по данным о полном фракционном составе. Как уже указывалось, все приведенные выше методы основаны на зависимости статической прочности при изгибе от количества асбеста, или, точнее, от содержания волокна (по гидроклассификатору), без учета гранулометрического состава этого волокна. Однако влияние асбеста на статическую прочность и ударную вязкость асбестоцемента неоднозначно.

Кроме того, как следует из основ теории прочности, чтобы обеспечить ударную вязкость листовых изделий, а также требуемые физико-механические свойства напорных труб, важное значение имеет не только общее количество волокна, но и содержа-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 47 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/47

ние в нем крупных волокон (остатки на ситах 1 и 2 гидроклассификатора). В качестве примера можно привести данные Э.Вальтер (институт Бауфа, ГДР) [101] о том, что ударная вязкость асбестоцемента уменьшается с увеличением числа коротких волокон и повышается при наличии слабораспушенных пучков и длинных волокон асбеста. Помимо этого результаты производственных опытов ВНИИПроектасбестцемента показали, что для изготовления напорных труб марок ВТ-9 и ВТ-12 содержание в асбестоцементной смеси асбеста фракции + 1,168 мм должно быть не менее 50–55% общего содержания волокна + 0,071 мм.

Таким образом, оптимальное соотношение между качеством асбеста (фракционным составом) и количеством его в асбестоцементной массе связано не только с достижением определенной прочности при изгибе $R_и$ кгс/см², но и ряда других важных свойств: ударной вязкости $R_{уд}$, кгс · см/см², объемной массы γ, г/см³ асбестоцемента, прочности при растяжении полуфабриката ($R_р$, кгс/см²), фильтрационных свойств суспензий, оцениваемых по массе отфильтрованного асбестоцементного слоя G, г/(см² · с).

С помощью методов математического планирования лабораторного эксперимента нами с Э.С.Долинской были получены [87] математические модели зависимостей указанных свойств от следующих факторов: содержания в асбестоцементе волокна (суммы фракций крупнее 0,147 мм при гидроклассификации) x_1, %, количества асбеста в асбестоцементной смеси x_2, %, удельной поверхности цемента x_3, см²/г, времени обработки асбеста (в лабораторных бегунах) x_4, мин, определяющем степень его окончательной распушки:

$$R_{изг} = 293 + 62x_1 + 23{,}4\,x_2 + 16{,}6\,x_3 + 15{,}1\,x_4; \qquad (3.32)$$

$$R_{уд} = 2{,}18 + 0{,}76\,x_1 + 0{,}28\,x_2; \qquad (3.33)$$

$$\gamma = 1{,}81 - 0{,}05\,x_2 + 0{,}025\,x_3 - 0{,}04\,x_4. \qquad (3.34)$$

Из сравнения абсолютных значений коэффициентов регрессии в каждом из приведенных выше уравнений следует, что по влиянию на механические свойства факторы располагаются в следующем порядке:

для $R_{изг}$: $x_1 > x_2 > x_3 > x_4$;

для $R_{уд}$: $x_1 > x_2$;

для γ $x_2 > x_4 > x_3$.

Т.е., чтобы обеспечить $R_{изг}$ и $R_{уд}$, более важным фактором является качество асбеста, чем его количество в смеси.

Из сравнения приведенных к одинаковому масштабу коэффициентов регрессии (b_0 принимали равным единице) при соответствующих переменных в уравнениях (3.32) и (3.33) получили также, что сила влияния качества асбеста (суммы фракций крупнее 0,147 мм) и количества его в асбестоцементной массе на $R_{уд}$ в 1,6 раза больше, чем на $R_{изг}$.

Эти исследования далее показали, что полная взаимозаменяемость асбестов, если учесть их одновременное влияние на ряд свойств, не достигается. В связи с этим, чтобы обеспечить требуемые уровни технологических свойств асбестоцементных суспензий, полуфабриката и готовой продукции, асбестоцементные изделия целесообразно изготовлять на смесках асбеста оптимального фракционного состава, вводимых в определенных количествах.

Для определения области оптимальных фракционных составов асбеста были проведены эксперименты, которые планировались в соответствии с методом симплексных решеток Шеффе. На их основе графически решена компромиссная задача — найдены области оптимальных составов асбеста, обеспечивающие заданное сочетание рассматриваемых свойств асбестоцемента и суспензий (рис.3.5). Разумеется, что величина и положение на симплексе области оптимума могут измениться при ином заданном соотношении свойств.

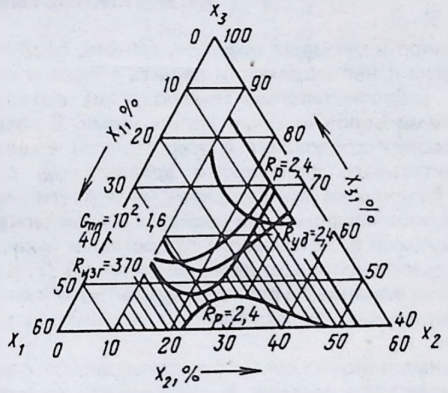


Рис.3.5. Оптимальная область фракционных составов смесок асбеста (заштрихована) при 15%-ном содержании их в асбестоцементной смеси

X_1 – доля крупных волокон (+4,699 мм и + 1,168 мм); X_2 – доля коротких волокон (+ 0,417 мм и + 0,147 мм); X_3 – промыв (– 0,147 мм)

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 48 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/48

Таким образом, оптимальный состав смески асбеста и ее содержание в асбестоцементной смеси должны обеспечивать необходимые показатели производительности основного технологического оборудования и качества изделий при минимальной стоимости использованного асбеста. Учитывая отсутствие постоянного сортамента асбеста на предприятиях, а также непостоянство фракционного состава, технологических и армирующих свойств отдельных партий асбеста данной марки, оптимальный состав смески асбеста и асбестоцементной смеси следует постоянно корректировать на основе регулярных испытаний поступающих партий асбеста на 4-ситном гидроклассификаторе. Полученные данные обрабатывают на основе специальных номограмм [29], учитывающих связи между фракционным составом и основными технологическими и армирующими свойствами асбеста, а также расходом сырья и стоимостью изделий. Для "перебора" многих вариантов, необходимых для оптимизации смески асбеста и состава асбестоцементной композиции, целесообразно использовать ЭВМ.

Внедрение метода расчета марочного состава оптимальной смески асбеста при заданном общем содержании его в асбестоцементной массе приведет к повышению эффективности использования асбеста и улучшению технико-экономических показателей работы предприятий.

3.4. ВОЛОКНИСТЫЕ ДОБАВКИ

Ограниченность мировых ресурсов асбеста, особенно высоких сортов, привела к необходимости решить вопрос о частичном использовании (дополнительном армировании) асбестоцементных изделий другими волокнистыми материалами. В последние годы ведутся большие исследования в этой области в связи с проблемой дополнительного дисперсного армирования строительных растворов и бетонов на основе цементов и других минеральных вяжущих. Физико-механические свойства и химическая стойкость различных волокон в зависимости от состава и технологии получения изменяются в широком диапазоне (табл.3.7). В наибольшей степени изучено влияние на свойства цементного камня и асбестоцемента минеральных, целлюлозных и полиамидных синтетических волокон.

Минеральные волокна состоят из стекловидного вещества различного химического состава. В зависимости от способа производства их получают в виде так называемой минеральной ваты, или непрерывных волокон (нитей). В минеральной вате волокна имеют средний диаметр 6–8 мкм и, как правило, содержат большое количество (до 60% и более) неволокнистых включений разных размеров (так называемых корольков). Непрерывные волокна получают из первичных волокон, их вытягиванием и скручиванием. Стеклянные волокна относятся к группе непрерывных

Таблица 3.7. Свойства различных волокнистых материалов

Волокна	d, мкм	ρ, г/см³	σ_p, кгс/мм²	E_p, кгс/мм²	ϵ, %	Устойчивость к щелочам
Неорганические – хризотил-асбест (распушенный)	5–20	2,5	50–70	5000–7000	1–2	Стойкие
Стеклянные:						
а) алюмоборосиликатные (бесщелочные)	18–20	2,2–2,8	110–130	~7000	1,5–2	Малостойкие
б) циркониевые	40	2,2–2,8	70–75	~7000	1	Стойкие
Базальтовые	15–20	2,6–3,2	100–140	6700	2	Сравнительно стойкие
Стальные	5–500	7,8	100–300	~20000	3–4	–
Углеродные	7–9	1,9	150–260	24000–41500	–	–
Борные	100	2,6	250–380	35500–44800	0,1–0,2	–
Органические, природные:						
хлопковые	–	1,47–1,55	40–50	1000–1200	7–8	–
льняные	14–18	–	70–130	2000–3000	–	Малостойкие
шерстяные	–	1,33	28	–	10–20	–
Органические, искусственные:						
Целлюлозные	–	0,7–0,8	2–10	100–1000	1–2	–

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 49 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/49

Продолжение табл. 3.7

Волокна	d, мкм	ρ, г/см³	$\sigma_{p'}$, кгс/мм²	$E_{p'}$, кгс/мм²	ϵ, %	Устойчивость к щелочам
Вискозные:						
а) обычные	—	—	20–30	440–900	20–30	Нестойкие
б) ориентированные	—	—	40–50	1200	12–20	
в) сильноориентированные	—	—	70–80	До 2400	5–9	
Органические синтетические:						
Полиамидные:						
а) нейловые обычные	25	—	46–57	230	26–32	Весьма стойкие
высокопрочные	— ″ —	—	48–62	340	20	
б) капроновые	20–28	1,14	46–88	170	12–28	
в) анидные	28–80	1,14	46–64	220	12–25	
Полизфирные — лавсановые	15–20	1,30–1,39	50–62	150	20–30	Недостаточно стойкие
Полиолефиновые — полипропиленовые	26–34	0,90	15–60	110	15–30	Стойкие
Поливинилспиртовые — виноловые	12	1,26–1,30	40–100	300–1400	7–15	Весьма стойкие
Поливинилхлоридные — хлориновые	16	1,38–1,40	30	130–150	20–24	Стойкие
″Кевлар″ (фирменное название)	10	1,45	360–380	6500–13300	2–4	—

минеральных волокон. При дисперсном армировании непрерывные волокна (неорганические и органические) заранее нарезают на короткие отрезки (так называемое штапельное волокно). Для сохранения эластичности поверхность минеральных волокон покрывают замасливателями.

Несмотря на многолетние исследования, до сих пор не получены химические волокна неорганического или органического происхождения, которые могли бы явиться полноценным заменителем обладающего уникальным сочетанием структуры и свойств хризотил-асбеста при существующих способах производства асбестоцементных изделий. Низкие армирующие свойства у многих изученных волокон, особенно при статическом испытании асбестоцемента на разрыв и изгиб, вызываются рядом факторов:

1) пониженной химической стойкостью (например, у большинства минеральных, а также льняных и вискозных волокон по отношению к $Ca(OH)_2$, выделяющейся при гидратации цемента);

2) повышенной хрупкостью некоторых минеральных волокон, приводящей к излому (укорачиванию) в процессе приготовления волокнисто-цементной суспензии;

3) нестабильностью во времени — значительным снижением прочности, особенно при попеременном замораживании и оттаивании, сопровождающимся разрушением (существенным укорочением) для минеральных базальтовых, особенно стеклянных волокон обычных составов;

4) чрезвычайно высокой деформативностью, не позволяющей существенно вовлечь их в работу в асбестоцементе (у большинства органических синтетических волокон);

5) наличием большого количества неволокнистых включений (в минеральной вате);

6) повышенной когезией многих волокон в суспензиях и пастах, затрудняющей их однородное распределение в асбестоцементе;

7) пониженной прочностью сцепления первичных волокон в нитях в результате затруднений, связанных с проникновением зерен цемента и продуктов его гидратации в структуру нитей;

8) пониженной (по сравнению с распушенным асбестом) адгезией к зернам цемента и продуктам его гидратации. Это обусловлено различиями в структуре рассматриваемых волокон и хризотил-асбеста, гладкостью и ослабленным сродством к цементу поверхности этих волокон, в том числе из-за наличия у некоторых из них замасливателей.

В связи с изложенным повышение армирующих свойств различных волокон в цементном камне и в асбестоцементе достигается различными путями. Повышение стойкости волокон минеральной ваты при воздействии $Ca(OH)_2$ осуществляется путем подбора их химического состава (СССР — К.Э.Горяйнов, Л.А.Лу-

7-211

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 50 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/50

кошкина, И.З.Волчек [16, 23]; Болгария — П.Брайкова). Существенные результаты в этом направлении получены при использовании базальтовых волокон оптимального химического состава, в том числе путем введения в их состав Ti, Zr или Zn (ЧССР). Получены также специальные стеклянные волокна, содержащие добавку Zr, обладающие повышенной стойкостью в твердеющем портландцементе (СССР, Англия). Для стеклянных и базальтовых волокон А.А.Пащенко с сотрудниками [61] предложены специальные защитные покрытия на основе кремнийорганических соединений. Они придают поверхности минеральных волокон шероховатость и улучшают адгезию к цементному камню. Для повышения химической стойкости может оказаться целесообразным некоторое увеличение диаметра (снижение удельной поверхности) минеральных волокон, которое, однако, ограничено из-за происходящего при этом повышения их хрупкости и снижения прочности.

Для предотвращения поломки (укорочения) минеральных, в частности базальтовых волокон (так называемые А — волокна), предлагают вводить их в готовую асбестоцементную суспензию, используя для этой цели в особых случаях специальное смесительное оборудование.

Повышение стабильности механических свойств минеральных (базальтовых) волокон достигается путем их термообработки при 600°С (В.А.Дубровский и др.); одновременно происходит выгорание (обугливание) замасливателя, что должно повышать адгезию волокон к цементу и цементному камню. Снижения деформативности синтетических волокон добиваются путем выбора специальных составов смол, обеспечивающих получение высокомодульных волокон. Некоторые из них (см.табл.3.7) приближаются по этим свойствам к хризотил-асбесту.

Резкое уменьшение числа корольков в минеральной вате вплоть до полного их отсутствия может быть достигнуто выбором для ее производства соответствующих методов (вертикально-фильерно-дутьевого, или фильерного).

Достаточно однородное распределение волокнистых материалов достигается при оптимальных значениях l и l/d. Наши опыты с В.И.Боровиком и А.И.Бирюковым показали, что для синтетических волокон l должна составлять 10–15 мм, а l/d — от 300 до 1000 в зависимости от вида волокон.

Повышение прочности сцепления первичных волокон в нитях (в том случае, если они предварительно не "распускаются" в асбестоцементной суспензии) достигается проклейкой нитей специальными полимерными составами. Увеличение адгезии волокнистых добавок к цементному камню — наиболее сложная задача, решение которой требует применения различных методов с учетом особенностей структуры и свойств отдельных волокон.

Основной эффект, достигаемый в настоящее время при введении наиболее изученных волокнистых добавок (минеральные, целлюлозные, синтетические волокна), заключается в возможности улучшить технологические свойства асбестоцементных суспензий и свежесформованного полуфабриката, что особенно необходимо при использовании повышенных количеств низкосортного асбеста. Так, при изготовлении листов СВ-1750 замена 5% асбеста целлюлозным волокном (продуктом размола мешков из сульфатной целлюлозы), имеющим повышенную по сравнению с асбестом 5–6-го сортов длину (суммарный остаток на сетках 1 и 2 гидроклассификатора превышает 50%), снижает возвратный брак в 2–3 раза, а производительность технологической линии и ударная вязкость асбестоцементных листов повышается примерно на 10% (Г.С.Блох с сотрудниками) [20]. Аналогичный эффект достигается при использовании синтетических волокон (анид, капрон) в количестве 0,5–1% массы асбестоцемента; ударная вязкость при этом повышается на 30% (В.И.Боровик).

Наряду с дополнительным дисперсным армированием предложены различные способы, предусматривающие для этой цели введение на различных стадиях изготовления асбестоцементных изделий, волокон в виде непрерывных нитей, полос, сеток (в том числе металлических), холстов.

Из указанных методов в соответствии с достигнутыми положительными результатами, заслуживает внимания введение непрерывных минеральных нитей при формовании крупноразмерных листов (И.З.Волчек, О.М.Сулейман), обеспечивающие при замене 10% асбеста повышение $R_{уд}$ в 2–3 раза. В случае предварительной обработки этих нитей полимерным составом, приводящей к повышению прочности сцепления элементарных волокон нитей и улучшению адгезии последних к цементному камню, обеспечивается одновременно и существенный рост статической прочности при изгибе.

Существенное упрочнение (в 2–3 раза) стенок асбестоцементных труб достигается при нанесении на их поверхность (после затвердевания) стеклопластиковой ленты. (М.Е.Чеченин, Г.А.Пугачев).

Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/51

Глава 4

ПРОЦЕССЫ РАСПУШКИ АСБЕСТА И ПРИГОТОВЛЕНИЯ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ И ПАСТ

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Распушка асбеста — важный процесс, обеспечивающий создание необходимой структуры асбестоцементных суспензий и паст, от которой зависят необходимая интенсивность процесса фильтрации суспензий, а также механические свойства свежесформованного полуфабриката и затвердевших изделий. В процессе распушки максимальные диаметры волокон в товарном асбесте снижаются в среднем с 400–500 до 80–120 мкм, а средний весодиаметр уменьшается до 30–40 мкм. Соответственно "кажущаяся" наружная удельная поверхность, определяемая методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ (Л.А.Лукошкина и Э.П.Медведева), возрастает в среднем с (0,4–0,9) до (1,5–2,4) м²/г, а по прибору Б.В.Дерягина (З.Н.Ракицкая, А.М.Столяр) — с 1,5–2 до 7–12 м²/г.

Процесс распушки тесно связан с особенностями микроструктуры волокна хризотил-асбеста. Товарный хризотил-асбест после обогащения содержит пористые волокна с большим числом дефектов и характеризуется объемной массой $\gamma \approx 1$ г/см³ (напомним, что у недеформированного кристалла хризотила $\rho = 2{,}5$ г/см³). В результате, как показал В.Д.Перлин (ВНИИПроектасбестоцемент) и еще ранее Ф.Ф.Сыромятников (ВИМС), прочность связи волокон (при сдвиге в плоскостях, параллельных оси волокнистости) τ зависит от их диаметра d_f.

Известно также, что тонкое измельчение твердых тел в различных аппаратах всегда замедляется при переходе к частицам порядка 1–0,1 мкм. Характер зависимости может быть понят, если исходить из общих представлений о теории прочности, согласно которой фактическая прочность твердых тел зависит не только от энергии σ' поверхностей, развивающихся при диспергировании, но и от наличия в реальных телах дефектов (трещин) в структуре, число которых возрастает с увеличением размеров твердого тела. В очень тонких волокнах число опасных дефектов значительно уменьшается, а прочность сцепления существенно повышается. В результате этого, а также упрочнения, вызванного возможной "аморфизацией" поверхностного слоя волокон, работа, затрачиваемая на диспергирование асбеста, возрастает не пропорционально размеру вновь образующейся поверхности, а при достаточно высокой дисперсности значительно быстрее, что, с учетом одновременного укорочения волокон, затрудняет тонкую распушку асбеста.

При наличии в плоскостях асбеста, параллельных оси волокнистости, трещин, соизмеримых с длиной волокон, в соответствии с основами механики сплошных сред расчет отрывных напряжений в направлении, поперечном его оси q, кгс/мм² можно, как это показал Е.Е.Савицкий, вести по уравнению

$$\frac{q\,(h/2)^2}{2} = \sqrt{\frac{E_\perp \delta_1^3 \sigma'}{6\,(1-\mu^2)}}, \qquad (4.1)$$

где h/2 — полудлина трещины, мм;
$E_\perp$ — модуль Юнга в нормальном к оси волокна направлении (ориентировочно принимается 0,01 E, где E — то же, вдоль оси волокна, кгс/мм²;
δ_1 — толщина отрываемой части, мм;
σ' — поверхностная энергия в плоскостях отрыва (ориентировочно 360–400 эрг/см²);
μ — коэффициент Пуассона.

Для приближенного подсчета отрывного напряжения рекомендовано выражение

$$q = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-2}}{(h/2)^2}\sqrt{10\,\delta_1^3}. \qquad (4.2)$$

Как следует из уравнений (4.1) и (4.2), меньшим отрывным напряжением будут характеризоваться пучки волокон, у которых продольные трещины имеют большую длину и от которых надо отщепить волокна меньшей толщины, т.е. при меньшем диспергировании исходных волокон.

Из представлений П.А.Ребиндера и Гриффитса о работе, затрачиваемой при разрушении твердых тел (см. выше), следует, что распушку асбеста можно значительно облегчить, если по плоскостям спайности образуются клиновидные и эллиптические трещины с достаточной длиной, которые могут рассматриваться, как зоны предразрушения. Из последних двух уравнений следует также, что распушку следует интенсифицировать, снижая поверхностную энергию, что достигается при увлажнении асбеста.

Понижение поверхностной энергии зависит от сродства молекулярной природы твердого тела и адсорбирующегося вещества. Чем ближе это сродство или чем меньше разница в полярностях молекул, тем сильнее уменьшается поверхностная энергия, т.е. облегчается работа образования новых поверхностей, возникновение и развитие микро- и ультрамикротрещин,

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 52 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/52

а также зародышей сдвигов. Одновременно должны уменьшаться силы прилипания, действующие между диспергированными частицами. Указанные общие физико-химические положения нашли необходимое подтверждение и в процессе распушки асбеста. В лабораторных опытах, проведенных нами совместно с А.И.Бирюковым и Г.В.Коновым, для распушки асбеста были использованы три жидкости, резко различающиеся по полярности (вода, ацетон и бензол) и соответственно сродством к поверхности волокон асбеста. Результаты этих опытов (табл.4.1) показали, что степень распушки асбеста закономерно и значительно повышается в ряду "бензол-ацетон-вода".

В соответствии с работами П.А.Ребиндера особое значение при воздействии сольватных (гидратных) слоев и молекул (ионов) других поверхностно-активных веществ имеют микротрещины клиновидного сечения, устья которых выходят наружу, а тупиковые части остаются внутри твердого тела. Эти трещины в первую очередь должны развиваться в процессе распушки, особенно со стороны торцов крупных волокон. Проникновение адсорбционно-сольватных слоев в такие трещины происходит под действием двумерного давления $(\Delta\sigma_h') = \sigma_h'(O) - \sigma_h'(Г)$, где $\sigma_h'(O)$ — поверхностная энергия (работа адгезии) поверхности, не покрытой адсорбционно-сольватным слоем, $\sigma_h'(Г)$ — то же, но покрытой указанным слоем. Двумерная миграция адсорбционно-сольватных слоев до препятствия, обусловленного собственными размерами адсорбирующихся молекул и критической толщиной зазора микрощели, приводит к раздвигающему — расклинивающему действию. Наличие адсорбционно-сольватных слоев приводит также к тому, что стенки раскрывающихся в процессе диспергирования трещин не смыкаются после снятия нагрузки. Эти общие физико-химические положения, относящиеся к процессам на межфазовых границах, хорошо согласуются с результатами непосредственных исследований по диспергированию асбеста. Так, еще в 1928 г. П.Н.Шаблыкин установил, что концы волокон хризотил-асбеста при увлажнении заметно набухают. Последующие опыты Е.Н.Китаева, Н.Н.Серб-Сербиной и К.Н.Шумихиной, С.К.Бучневой показали, что этот эффект может быть значительно усилен с помощью добавок-электролитов, в том числе входящих в состав оборотной технологической воды асбестоцементного производства, а также особенно при воздействии высокоактивных органических поверхностно-активных веществ. В последнем случае в результате адсорбции на так называемых зародышевых поверхностях понижение поверхностной энергии до очень низких значений может приводить к самопроизвольному диспергированию твердых тел (В.И.Лихтман и др.), что было обнаружено применительно к асбесту Новаком и другими исследователями. Для последующей отмывки органических пептизаторов асбеста рекомендуют применять водные растворы щелочных силикатов.

Таблица 4.1. Влияние физико-химических свойств среды на процесс распушки асбеста

Характеристика жидкости, использованной при обработке асбеста в бегунах			Удельная поверхность асбеста после обработки на бегунах (измерение на приборе ПСХ), $м^2/г$	Седиментационный осадок асбеста %, после окончательной распушки в суспензии на *	
жидкость	поверхностное натяжение, дин/см	диэлектрическая проницаемость		воде	ацетоне
Вода	72,8	80,08	2,175	95	15
Ацетон	–	21,04	1,094	50	18
Бензол	29	2,29	0,471	55	–

* Седиментационный осадок асбеста в бензоле нельзя было определить из-за усиленного слипания частиц.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 53 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/53

Приведенные теоретические положения указывают на научную обоснованность применяемой на большинстве предприятий асбестоцементной промышленности "мокрой" двухстадийной обработки асбеста. Первая стадия заключается в раздавливании крупных волокон, как правило, на бегунах и сопровождается ростом в основном внутренней поверхности и созданием клиновидных микротрещин. Это видно из того, что наружная поверхность (степень распушки), измеренная по седиментационному осадку (методом "цилиндров"), увеличивается сравнительно незначительно, в то время как намного возрастает полная удельная поверхность, измеренная по поглощению асбестом $Ca(OH)_2$ из водного раствора.

Эту стадию, как это было впервые установлено во ВНИИПроектасбестцементе Р.И.Грингауз, можно в значительной мере интенсифицировать путем увлажнения асбеста. Вторая стадия, или окончательная распушка, проходящая в различных аппаратах (голлендер, гидропушитель и др.), заключается в основном в разделении с помощью гидродинамических воздействий крупных волокон асбеста на тонкие по зонам предразрушения, созданным в процессе обогащения и на первой стадии обработки. Степень распушки асбеста при этом дополнительно возрастает на 600–700% (по методу "цилиндров"), удельная поверхность достигает (1,5–2,4) м²/г по прибору ПСХ и (7–12) м²/г по прибору Дерягина. Однако увеличение поглощения $Ca(OH)_2$, отнесенное к повышению степени распушки, составляет примерно 0,05, или в 100 раз меньше, чем при бегунной обработке. Полностью соответствует изложенному тот факт, что максимальная степень распушки, достигаемая на второй стадии, как было показано нами с Л.С.Боязным, в значительной мере определяется интенсивностью обработки асбеста на первой стадии (рис.4.1).

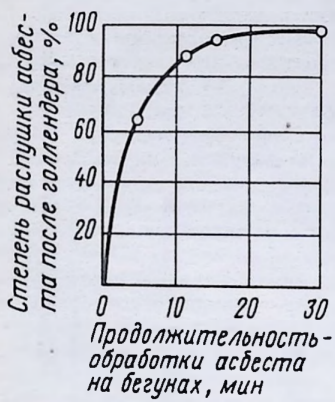


Рис.4.1. Влияние длительности обработки в бегунах смески 5–6-го сорта хризотил-асбеста на степень его окончательной распушки

4.1.1. Предварительная обработка

Предварительная обработка асбеста, способствующая разрушению агрегатов волокон вдоль плоскости спайности на отдельные, более тонкие волокна без укорочения или с минимальным их укорочением, происходит при раздавливании, комбинируемом с умеренным истиранием. Это наблюдается [74], когда одна из сжимающих поверхностей, помимо вертикального движения в осевом направлении к материалу, в момент его разрушения сжатием сделает поворот относительно собственной оси, или в общем виде, когда для соответствующих точек поверхностей, раздавливающих материал, характерна разность линейных скоростей движения. Возникающие при таком повороте силы трения, или касательные силы, разорвут по образовавшимся трещинам на большом протяжении оставшиеся между волокнами связи и, что не менее важно, в значительной степени уменьшат их агрегирование.

Приведенный выше эффект достигается при обработке асбеста на бегунах, где материал, как считал П.Н.Соколов, измельчается путем раздавливания и некоторого истирания, причем оба способа дополняют один другой. Пучки раздавливаются при набегании на них катков, а истирание обусловливается постоянством их вращения относительно вертикальной оси, при котором точки по ширине катка будут иметь относительно центрального вала разные линейные скорости в зависимости от радиуса их движения. По мнению И.И.Бернея, существенное значение в этом процессе имеет разламывание пучков (иголок) асбеста.

Производительность бегунов Q, т/ч, зависит от числа катков z, расстояния между осями катков h, м, ширины обода катка b, м, скорости вращения катков относительно оси центрального вала u, об/мин, а также от насыпной плотности материала γ_1, кг/м³, и крупности обработанного продукта $d_к$, м:

$$Q = 188{,}4\ \kappa h b u z d_к \gamma_1 . \qquad (4.3)$$

Приведенное выражение, как указывает П.М.Сиденко [74], получено в предположении, что питание бегунов сырьем осуществляется равномерно, а готовый продукт непрерывно выводится из зоны измельчения. Однако в бегунах периодического действия, к числу которых относятся и работающие на асбестоцементных предприятиях, обработанный продукт выводится лишь по окончании цикла обработки, что по мере возрастания содержания измельченного продукта должно снижать эффективность их воздействия. Таким образом, при заданных конструкции бегунов, количестве и размере катков, а также размере пода, определяющего h, их производительность будет зависеть от скорости

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 54 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/54

вращения катков или, иначе, скорости вращения вертикального вала бегунов и насыпной плотности, величина которой в первом приближении может быть принята пропорциональной массе катков.

Закономерности обработки асбеста на бегунах могут быть легче представлены, если условно принять, как это сделал Е.Е.Савицкий, что при этом основное число пучков асбеста теряет связность в результате действия отрывных усилий при раздавливании, в связи с чем расщепляющий эффект зависит от максимального давления в зоне контакта слоя асбеста с катками (рис.4.2). Длина зоны уплотнения l_0 может быть приблизительно оценена следующим образом:

$$l_0 \approx \sqrt{(\delta_0 - \delta_{min})\, D}, \qquad (4.4)$$

где δ_0 — толщина слоя асбеста в начале зоны уплотнения, см;
δ_{min} — то же, в точке максимального сжатия.

С учетом слабых упругих свойств слоя асбеста можно полагать, что все давление катка распределяется лишь на площади зоны уплотнения с длиной l_0 и шириной, равной ширине катка b, в связи с чем можно принять:

$$l_0 = \sqrt{\delta_0\, \epsilon_m\, D}, \qquad (4.5)$$

где ϵ_m — максимальное значение относительной деформации слоя асбеста.

Процесс сжатия слоя асбеста при обминании его на бегунах может быть рассмотрен с привлечением общих закономерностей уплотнения дисперсных систем, в том числе асбеста, цемента, асбестоцементных смесей и паст [9].

С учетом этого распределение сжимающего напряжения (удельного давления сжатия σ, кгс/см²) в зоне уплотнения, по Е.Е.Савицкому, может быть записано следующим образом:

$$\sigma = e^{K_ж\,(\epsilon - \epsilon')} = e^{K_ж\,(\epsilon_m - \frac{\epsilon_m}{l_0^2} l^2 - E')}, \qquad (4.6)$$

где ϵ и ϵ' — соответственно полная и единичная относительные деформации уплотнения;
$K_ж$ — коэффициент жесткости, характеризующий способность системы к уплотнению.

С учетом фактических изменений ϵ_m при циклическом уплотнении увлажненного асбеста (от 0,2 до 0,8 при $K_ж$ = 20 и от 0,2 до 0,5 при $K_ж$ = 10), после соответствующих преобразований формулы (4.6) Е.Е.Савицким для расчета максимального давления в зоне уплотнения σ_m, кгс/см², предложено выражение

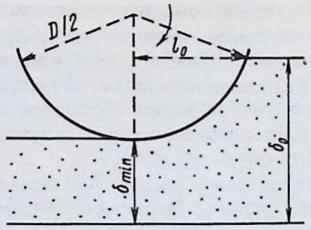


Рис.4.2. Схема воздействия катка бегунов на слой асбеста

$$\sigma_m = 1{,}13\, P_к / b \sqrt{\frac{K_ж}{D\,\delta_0}}, \qquad (4.7)$$

где $P_к$ — вес катка, кгс;
b — его ширина, см;
D — диаметр, см.

Как следует из уравнения (4.7) значение σ_m возрастает с увеличением давления катков $P_к/b$ и коэффициента жесткости $K_ж$, т.е. по мере удлинения процесса обминания и связанного с ним увеличения числа прокаток. Увеличение δ_0, которое наблюдается при возрастании порционной загрузки асбеста в бегуны, наоборот, снижает максимальное давление в зоне уплотнения. Примем с некоторым приближением, что давление сжатия слоя создает в пучках асбеста напряжения, направленные исключительно против действия сил агрегативной связности, характеризующейся пределом прочности пучков асбеста при растяжении поперек оси волокнистости σ_f', причем зависимость σ_f' от d_f принимается почти аналогичной зависимости τ от d_f [см. уравнение (1.5)]. Это позволяет далее вместо последней величины подставить значение σ_m из уравнения (4.7).

С учетом изложенного Е.Е.Савицкий получил следующее выражение:

$$d_f = \frac{b_1}{\sigma_m} - c_1 = \frac{b_1}{1{,}13\, P_к / b \sqrt{\frac{K_ж}{\delta_0 \cdot D}}} - c_1. \qquad (4.8)$$

Из формулы (4.8) следует, что минимальный (критический) диаметр волокон (пучков) асбеста, которые могут быть раздавлены с образованием микро- и макротрещин, снижается по мере роста максимального давления в зоне уплотнения.

Выше отмечалось, что увлажнение асбеста, особенно растворами электролитов и других поверхностно-активных веществ в ре-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 55 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/55

зультате их адсорбции на стенках развивающихся трещин, снижает поверхностное натяжение, оказывает расклинивающее действие, а также затрудняет смыкание микротрещин после снятия механических напряжений. Вместе с тем увлажнение, особенно до высоких степеней (влажность более 30–35%), вызывает агрегирование пучков и распушенных волокон, которое в значительной степени связано с образованием так называемых коагуляционно-капиллярных структур [84].

Исследования, проведенные нами с А.И.Бирюковым и Г.В.Коновым, показали, что эффект агрегации достигает максимума в первые 1–3 мин обработки асбеста на бегунах; он соответствует максимальным скоростям нарушения структуры пучков и иголок асбеста и соответственно его распушки (после их дезагрегирования).

Приходится также считаться с тем, что при превышении влажности выше критического значения (примерно 36–40% в зависимости от сортамента обрабатываемого асбеста и конструкции бегунов) катки начинают скользить (а не вращаться) по поверхности асбеста, что резко снижает их воздействие. Следовательно, оптимальную степень увлажнения асбеста при его предварительной обработке следует устанавливать с учетом приведенных явлений.

Поскольку асбест после первой стадии обработки находится, как правило, в виде агрегированных комков, для его окончательной распушки, осуществляемой в основном в разбавленных суспензиях концентрацией 3–5%, необходима специальная промежуточная обработка. Эта обработка выполняется в так называемых мешалочках, устанавливаемых после бегунов, в которых "распускают" агрегированные комки увлажненного асбеста, проводят дополнительную гомогенизацию, поскольку в составе смески содержится асбест различных сортов и марок, а также ведут подготовку к перекачке суспензии в аппараты окончательной распушки.

4.1.2. Окончательная распушка асбеста

Окончательная распушка асбеста происходит под воздействием турбулентного, пульсирующего потока жидкости, а также при столкновении с твердыми препятствиями (соседние частицы, части конструкции аппаратов).

Распушка асбеста в пульсирующем потоке жидкости. Инерционность пучков асбеста в переменном поле скоростей жидкости приводит к тому, что при обтекании пучков асбеста завихренным пульсирующим (вихревым) потоком на поверхности развиваются значительные гидродинамические усилия, способные оторвать отдельные волокна от пучков, т.е. распушить их. Если поверхность пучка принять за плоскость, то на обтекаемое турбулентным потоком отдельно выступающее волокно (тонкий пучок), которое можно принять за полуцилиндр, действуют силы (рис.4.3), зависящие от градиента скорости и частоты пульсации.

Отрывное усилие P_y, кгс, действующее на все волокно в пульсирующем вихревом потоке при натяжении под углом 90° к оси волокнистости, может быть оценено, по Е.Е.Савицкому, из следующего выражения:

$$P_y = 2r_1 (u')^2 \left[\frac{4}{3} + \left(\frac{4}{\pi} + \frac{3}{4}\pi\right) \frac{\lambda r_1}{2u'} + \left(-\frac{8}{3\pi^2} + \frac{106}{45}\right) \frac{\lambda^2 r_1^2}{(u')^2}\right], \quad (4.9)$$

где r_1 – радиус отдельно выступающего волокна (тонкого пучка асбеста, см;

u' – относительная скорость потока и асбеста, см/с;

λ – вихрь (градиент) скорости жидкости, $с^{-1}$ (на рис. показана функция λ от $y - \lambda_y$).

В упрощенном виде величину P_y Е.Е.Савицкий предлагает определять из следующего уравнения:

$$P_y = 11{,}54\, r_1 \rho H^2 l_f, \quad (4.10)$$

где ρ – плотность жидкости, $г/см^3$;

l_f – длина волокна, см;

H – амплитуда колебаний значения скорости.

Таким образом, создаваемое отрывное усилие P_y зависит от относительной скорости потока и пучков асбеста u', частоты и амплитуды пульсации H. Следует отметить, что пульсации эффективны при скоростях потока, которые обеспечивают образование завихрений. При этом на более крупные, "выступающие" волокна с большими значениями r_1 и l_f действуют при прочих равных условиях большие отрывные усилия, что облегчает их отрыв (распушку). С учетом этой закономерности, а также зависимости от масштабного фактора, распушка более тонких волокон затрудняется.

Следует также отметить, что величина отрывного усилия зависит от угла натекания потока на частицы. Минимальная скорость, при которой обеспечивается распушка в случае натекания под углом 90° к оси волокнистости, на порядок меньше необходимой минимальной скорости натекания параллельно оси волокнистости. Ориентировочные расчеты, выполненные Е.Е.Савицким, показали, что минимальные скорости пульсации жидкой среды, необходимые для расщепления пучков волокон вдоль продольных трещин, составляют 1,5–8,8 м/с при напряжениях расщепления 0,1–0,3 $кгс/см^2$.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 56 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/56

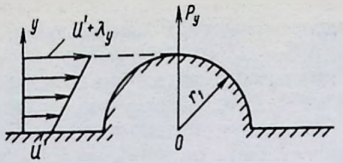


Рис.4.3. Схема воздействия потока жидкости на пучок асбеста

Таким образом, на частицы асбеста, движущегося в потоке, действуют расщепляющие усилия, возникающие при обтекании волокон потоками как в продольном, так и в поперечном направлении. При этом из уравнения неразрывности струи следует, что если есть продольный градиент скорости движения за счет сужений и расширений каналов, то существует и градиент поперечной скорости движения. В таком случае, как уже отмечалось выше, пучки асбеста, обладающие инерционностью, попадают в сложное поле течения суспензии и расщепляются под действием гидродинамических, а также ударных нагрузок. Примерная величина гидродинамических сил может быть, по Е.Е.Савицкому, оценена следующим образом. Пусть u_1 — скорость движения суспензии до подхода к каналу, а в момент расширения канала — u_2. Тогда

$$u_2 = u_1 \frac{h_1}{h_2}, \qquad (4.11)$$

где h_1 и h_2 — зазоры (сечений) до подхода к каналу и в самом канале, мм. Если принять, например, h_1 = 3 мм, h_2 = 20 мм, что характерно для дезентегратора радиального типа, то u_2 = 0,15 u_1 и соответственный перепад продольной скорости Δu составит 0,85 u_1. Если далее принять u_1 = 15 м/с, то Δu = 12,7 м/с, что в соответствии с формулой (4.10) приведет к тому, что на пучок асбеста будет действовать максимальная отрывающая сила 15 кгс/см², намного превышающая необходимые для отрыва усилия 0,1—0,4 кгс/см².

Распушка асбеста в результате удара о препятствие. При ударе о препятствие сдвиговые напряжения τ, приводящие к отрыву волокон, могут быть, по Е.Е.Савицкому, ориентировочно оценены по следующему уравнению:

$$\tau = \frac{m\,u}{\tau_b\, d_f\, l_f}, \qquad (4.12)$$

где m — масса пучка;
u — скорость соударения;

τ_b — время сближения пучка с препятствием;
d_f и l_f — размеры пучка.

Как видно из этого выражения, при ударе о препятствие интенсивность распушки возрастает при росте скорости соударения, причем, как и в ранее рассмотренных случаях, в первую очередь будут распушиваться более крупные пучки асбеста.

В заключение следует отметить, что существующие агрегаты для окончательной распушки асбеста изготовлены таким образом, чтобы в наибольшей степени обеспечить воздействие рассмотренных гидродинамических процессов. Так, суспензия асбеста проходит через сужающиеся и расширяющиеся каналы, образующиеся при вращении ножевого колеса голлендера, ротора насоса гидропушителя, дезинтегратора мокрого действия, центробежно-пульсационного аппарата, гидроосциллятора и др., в которых наряду с изменением скорости потока резко меняются его направления. Известны аппараты (турбоспирали), предназначенные для преимущественного использования последнего эффекта. В применяемых в отечественной асбестоцементной промышленности гидропушителях используется также эффект удара при взаимодействии потока асбестовой суспензии с отбойной плитой.

4.2. ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РАСПУШКИ АСБЕСТА

4.2.1. Распушка хризотил-асбеста

Институт строительных и волокнистых материалов (ГДР) провел исследование влияния различных способов распушки хризотил-асбеста П-3-60 и П-5-50 на длину волокон и предел их прочности при разрыве [101]. Изучение фракционного состава асбеста на пятиситном гидроклассификаторе Бауэр-Мак-Нетта показало, что кратковременная (2 мин) ультразвуковая распушка асбеста заметно не повлияла на длину волокон. Однако распушка асбеста в турбомиксере (3 мин) и длительная ультразвуковая распушка (5 мин) вызвали существенное укорочение волокон асбеста и увеличение доли промыва (— 0,071 мм) на 12—5% (относительных). Что касается прочности волокон, то все опробованные методы и аппараты привели к ее снижению.

Так, у волокон хризотил-асбеста диаметром 70—50 мкм, имевших σ_p = 45—50 кгс/см² при использовании бегунов и турбомиксера прочность снизилась до 35—45 кгс/мм², а в случае воздействия бегунов и относительно длительной ультразвуковой распушки (5 мин) — до 10—18 кгс/мм². Адсорбция $Ca(OH)_2$ — понизителя твердости, в соответствии с результатами исследований Л.А.Лукошкиной, тоже уменьшает прочность во-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 57 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/57

локон. Из всех опробованных аппаратов и методов максимальная сохранность прочности волокна наблюдалась в случае их обработки на бегунах. Четкой зависимости между укорочением волокон и снижением их прочности в этой работе установлено не было.

Возвращаясь к вопросу о влиянии режима работы основного аппарата — бегунов, следует указать, что увеличение длительности обработки увлажненного асбеста на заводских бегунах приводит, как показали анализы на гидроклассификаторе, к заметному укорочению волокон (рис.4.4). При этом уменьшается содержание длинноволокнистых фракций (+ 1,168 мм) и увеличивается промыв (— 0,147 мм) [87].

Повышение длительности обработки асбеста на бегунах, сопровождающееся увеличением степени его окончательной распушки и одновременным укорочением волокон (см. выше), различно влияет на технологические свойства асбестоцементных суспензий, свежесформованного полуфабриката и затвердевшего асбестоцемента. Из результатов лабораторных опытов, выполненных под нашим руководством А.И.Бирюковым и приведенных на рис. 4.5, следует, что это приводило к повышению влажности W и снижению объемной массы γ свежесформованных асбестоцементных образцов, при одновременном улучшении показателей предела их прочности при разрыве $R_р$, предельного удлинения Δl и гибкости K_ε.

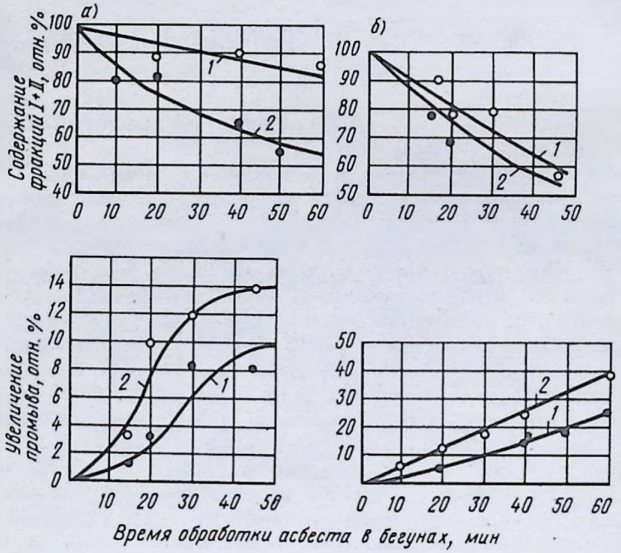


Рис.4.4. Изменение фракционного состава асбеста П-5 после обработки на бегунах (СМ-139)
а — 1-я серия опытов; б — 2-я серия опытов; 1 — асбест 1-й группы; 2 — асбест 2-й группы

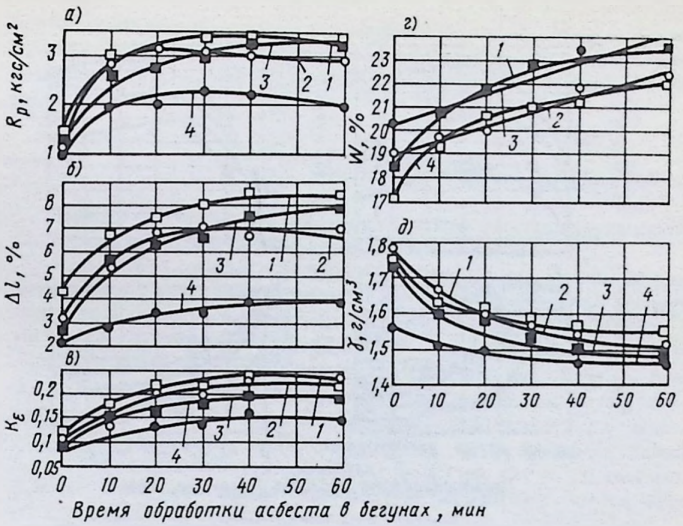


Рис.4.5. Физико-механические показатели свежесформованных асбестоцементных образцов в зависимости от длительности обработки асбеста на лабораторных бегунах
а — предел прочности при разрыве; б — удлинение при разрыве; в — коэффициент гибкости; г — влажность; д — объемная масса; 1, 2 — асбест 1-й группы (1 — П-5-65 и 2 — М-6-40); 3, 4 — асбест 2-й группы (3 — II-5-65 4 — М-6-40)

Для показателей физико-механических свойств затвердевшего асбестоцемента (рис.4.6) характерно следующее [87]. Объемная масса затвердевшего асбестоцемента γ непрерывно снижается по мере увеличения длительности бегунной обработки, а остальные физико-механические свойства приобретают максимальные значения при определенных и часто не совпадающих по продолжительности циклах обработки. Так, при использовании асбеста обеих технологических групп наибольшая длительность необходима для достижения максимальных значений коэффициента прочности асбестоцемента; в 1,5—2 раза меньше времени требуется для получения максимальных значений $R_и$ и еще в 2—4 раза меньше длительность, при которой приобретает максимальные значения $R_{уд}$. На полужестком асбесте 5—6-го сортов второй

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 58 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/58

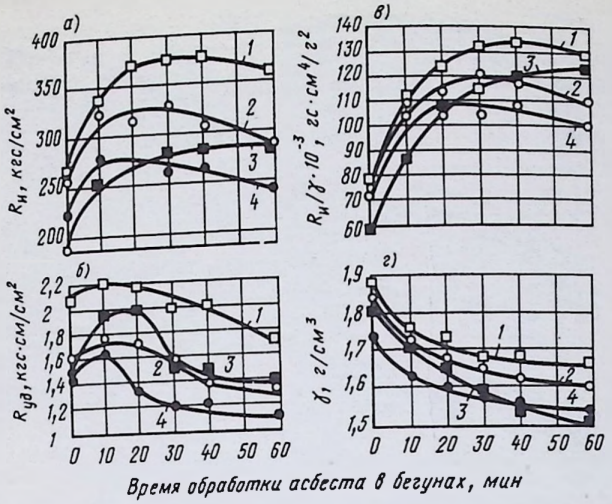


Рис.4.6. Физико-механические показатели затвердевших образцов в зависимости от длительности обработки асбеста на лабораторных бегунах
а – предел прочности при изгибе; б – ударная вязкость; в – коэффициент прочности; г – объемная масса (остальные обозначения такие же, как и на рис.4.5.)

группы максимальные физико-механические показатели свежесформованных и затвердевших асбестоцементных образцов достигались при увеличенной длительности бегунной обработки по сравнению с той, которая необходима при использовании аналогичных марок асбеста первой группы.

Рекомендации по распушке асбеста. Соответствующие нормативы содержатся в технологических картах и обычно составляют 80–90% (метод "цилиндров", 0,5% асбестовая суспензия.).

Средний весодиаметр смески асбеста 5–6-го сортов после распушки должен быть в пределах 30–40 мкм (измерения на микропроекционной установке, х 340). Как показали наши исследования с Л.Н.Ткачевым, лучшие результаты получаются при снижении полидисперсности, при отсутствии или существенном ограничении содержания волокон с диаметром более 80–100 и менее 5–10 мкм, что достигается сепарацией.

В целом оптимальную степень распушки асбеста следует устанавливать и корректировать с учетом получения необходимой структуры асбестоцементных суспензий и паст на внутрифлокулярном и межфлокулярном уровнях. Это требует учета особенностей физических и физико-химических свойств применяемого асбеста, конкретных видов основного технологического оборудования и требований к конкретным физико-техническим свойствам изделий.

4.2.2. Распушка амфиболовых асбестов

Режим распушки амфиболовых асбестов зависит от конкретных физико-механических свойств этих асбестов.

Голубой (крокидолит-асбест), обладающий высокими показателями $\sigma_р$ и τ, обычно подвергают обработке на тех же аппаратах, что и хризотил-асбест, но сравнительно большее время. Так, на ряде зарубежных предприятий, где используется добавка голубого асбеста в количестве 15–25%, его загружают в бегуны в первую очередь (вместе с хризотил-асбестом 3–4-го сорта) и обрабатывают на 5–10 мин дольше, чем хризотил-асбест 5–6-го сорта. В производстве асбестоцементных труб введение голубого асбеста с удельной поверхностью 6–8 тыс. см²/г не требует существенного изменения технологии обработки смеси асбеста и приготовления асбестоцементной массы.

Что касается волокон тремолит- и антофиллит-асбеста, обладающих пониженной прочностью, то, поскольку при распушке в обычных аппаратах (бегуны, дезинтегратор, голлендер и др.) они сильно укорачиваются, индийскими специалистами предложен способ их распушки в водной суспензии сжатым воздухом при введении 0,1% специального поверхностно-активного вещества.

4.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Для получения однородных асбестоцементных суспензий большое значение имеют адгезия и аутогезия в системе асбест-цемент-вода (водный раствор), которые были рассмотрены выше (2.1).

Рассмотрим с этих позиций требования к сырью и технологии приготовления суспензий. Поскольку сила прилипания зерен цемента к волокнам асбеста будет при прочих равных условиях уменьшаться по мере увеличения диаметра и соответственно массы этих зерен, то крупные фракции цемента выше 80–100 мкм плохо удерживаются на волокнах асбеста и осаждаются из суспензии. В то же время, учитывая, что зерна цемента удерживаются, как указывалось выше, лишь преимущественно в ячейках, образующихся в процессе структурообразования асбеста (так называемый многоточечный контакт, по И.И.Бернею [9, 12], превышение тонкости помола цемента сверх определенного предела (обычно выше 3000 см²/г) может привести к накоплению в сус-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 59 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/59

пензии "свободного" цемента, что вызывает усиленный унос твердой фазы с фильтратом. Увеличение дисперсности обоих компонентов требует для достижения необходимой однородности суспензии, интенсификации процесса перемешивания компонентов.

Химико-минералогический состав порошкообразного компонента (портландцемент, песчанистый цемент, песок, шлак), как это следует из наших опытов с А.И.Васильевой по фильтрации асбесто-порошковых суспензий [3], существенно не влияет на их адгезию к волокнам хризотил-асбеста. Однако повышение содержания C_3A в цементах ухудшает их адгезию к асбесту. Ряд минеральных добавок, к числу которых относятся трепел и некоторые другие, обладают высокой размалываемостью и образуют порошки с высоким содержанием воздуха (Н.А.Мощанский).

В цементной суспензии пузырьки воздуха, как показал В.В.Стольников, стабилизируются вследствие адсорбции на разделе фаз $Ca(OH)_2$ и бронируются прилипшими в результате адгезии тонкими минеральными частицами. В соответствии с указанным, как показали наши опыты, пенообразующая способность асбестоцементных суспензий на пуццолановом цементе в несколько раз выше, чем на портландцементе, что затрудняет процесс производства асбестоцементных изделий. В том же направлении действуют малые добавки некоторых поверхностно-активных веществ, содержащихся в отходах химических производств, способных к омылению и обладающих сильным вспенивающим действием, а также увеличение содержания щелочей (NaOH, KOH), количество которых зависит от содержания R_2O в цементе (клинкере).

Процессы распушки асбеста и перемешивание асбеста с цементом взаимосвязаны, так как в зависимости от режимов их проведения может изменяться структура асбестоцементных флокул — их размеры и степень однородности. И.И.Берней и С.И.Якубов опробовали три режима распушки асбеста (5–6-го сорта) и приготовления асбестоцементной суспензии: 1 — распушка и последующее смешение с цементом в голлендере; 2 — распушка в голлендере, смешение с цементом в лопастном смесителе; 3 — распушка асбеста в цементной суспензии в голлендере.

Результаты показали, что наибольший коэффициент прочности ($R_{изг}/\gamma_1^2$) имел асбестоцемент, полученный по первому режиму, а наилучшие показатели фильтрационных свойств и объемной массы достигались при втором режиме. Худшие показатели всех изученных свойств (фильтрационные характеристики, прочность, объемная масса) были получены при третьем режиме. Данные подтверждают также отсутствие простой корреляции между фильтрационными свойствами асбестоцементных суспензий и физико-механическими показателями затвердевшего асбестоцемента.

Качество смешения основных компонентов суспензии может быть оценено по степени ее гомогенности. Под гомогенностью смесей обычно понимают такое распределение компонентов, при котором их содержание в любом микрообъеме перемешиваемой системы равно или близко к заданному соотношению. Степень гомогенности можно характеризовать распределением одного из компонентов, содержание которого в смеси наименьшее; для асбестоцементных суспензий таким компонентом является асбест. В работе, проведенной В.А.Комаровым, Н.И.Гамаюновым и Ю.В.Баевым, гомогенность асбестоцементных суспензий оценивали с помощью радиометрического анализа, для чего предварительно "метили" асбест изотопом Ca-45 с периодом полураспада 145 сут и энергией излучения 0,25 мэВ. Этот изотоп в $CaCl_2$ интенсивно поглощается асбестом и, как показали опыты, десорбция Ca-45 технологической водой, насыщенной известью и гипсом, весьма незначительна. Исследования проводили на турбинной лабораторной мешалке. Равномерность распределения меченого асбеста (степень гомогенности суспензии) оценивали коэффициентом вариации и числом отклонений единичных скоростей счета $\Delta\bar{U}$, превышающих заданный предел, от среднего значения $\bar{U}$.

Как показали измерения, при перемешивании асбестоцементной суспензии невысокой 10% концентрации ее гомогенизация с увеличением длительности процесса до 30 мин не только не улучшается, но ухудшается. Это, как выявили дополнительные исследования, связано с повышенными окружными скоростями, приводящими к сепарации твердой фазы. С повышением концентрации до 20% окружная скорость суспензии снижается в 1,8 раза, сепарация твердой фазы, по-видимому, отсутствует, а процесс гомогенизации заканчивается после 10 мин перемешивания. В аналогичных условиях для 30% суспензии гомогенизация наступает при длительности перемешивания 20 мин.

Необходимость увеличения времени гомогенизации, вероятно, вызвана дальнейшим повышением эффективной вязкости и соответственно снижением скорости движения суспензии. Приведенные данные свидетельствуют о наличии оптимальных скоростей движения суспензии при ее перемешивании, при которых обеспечиваются максимально достигаемые для данной конструкции мешалки и составов асбестоцементной суспензии показатели однородности за минимальное время перемешивания.

Степень однородности асбестоцементной суспензии непосредственно влияет на структуру и физико-механические свойства изделий (см. гл.2 и 3). Для изучения этой зависимости степень однородности суспензии предварительно изменяли путем регулирования длительности ее перемешивания в пропеллерной мешалке от 0,5 до 5 мин, и для оценки степени однородности использовали нерастворимую люминесцирующую добавку, вводимую в количестве 0,005–0,01% от массы сухих компонентов, и специальную

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 60 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/60

фотоэлектронную установку. Результаты исследований, проведенные во ВНИИПроектасбестцементе и МИСИ им. В.В.Куйбышева, показали, что в диапазоне изменения коэффициента однородности асбестоцементной суспензии (K_0) от 45 до 80% наблюдается линейная корреляционная зависимость между пределом прочности при изгибе лабораторных образцов ($R_и$), кгс/см² и K_0:

$$R_и = 198 + 1{,}5\,K_0. \qquad (4.13)$$

Фактические показатели K_0 для асбестоцементной суспензии на 5–6-м сорте асбеста, используемой для производства волнистых листов, в зависимости от технического состояния и режима смешивающих агрегатов (голлендер, турбосмеситель) находятся в пределах 65–85%. Разбавление асбестоцементной суспензии (уменьшение концентрации с 26–21 до 15–5%) приводит к снижению величины K_0 на 7–10% (отн.), а дополнительное их перемешивание в гомогенизаторе повышает K_0 на 5–6% (отн). Величины K_0 суспензии, поступающей в ванны сетчатых цилиндров, и свежесформованного полуфабриката существенно не различаются. Экспериментально показано, что повышение K_0 исходной суспензии с 70,5 до 84%, соответственно с 70 до 80% в полуфабрикате привело к увеличению предела прочности при изгибе затвердевших асбестоцементных листов со 175 до 200 кгс/см² и объемной массы с 1,62 до 1,65 г/см³.

Исследования Ю.Н.Желдакова и Ю.Н.Новака [31] показали перспективность улучшения качества асбестоцементных суспензий путем их деаэрации. Значение этого процесса связано с улучшением уплотняемости полуфабриката при его формовании, в том числе за счет снижения его упругого последействия. Основная роль в проявлении упругого последействия уплотненного свежесформованного асбестоцемента принадлежит макро- и микропузырькам воздуха, удержанным на волокнах асбеста, зернах цемента и защемленных пленками воды. Экспериментально установлено, что цемент удерживает в суспензии 1,9–2,2, а асбест 3,9–12% воздуха (по объему). Деаэрация асбестовой суспензии в слое до 5–10 мм при совместном воздействии вакуума (остаточное давление 0,1 кгс/см²) и вибрации [(частота 16,8–50 кол/с, амплитуда (0,4–0,014) см] приводит к снижению воздухосодержания с 9 до 1,5–2%.

Вакуумирование асбестоцементной суспензии в слое толщиной до 40 мм при остаточном давлении 0,05 кгс/см² в течение 2–3 мин привело, по лабораторным данным, к повышению объемной массы затвердевших образцов на 8,5–11,7%, предела прочности при изгибе на 12,5–17% и ударной вязкости на 11–30%. При этом более низкие значения относятся к эффекту, полученному при использовании асбеста первой группы, а высокие — второй.

Глава 5

ПРОЦЕССЫ ФОРМОВАНИЯ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Общепринятая технология формования асбестоцементных изделий из разбавленных суспензий имеет ряд неоспоримых достоинств, которые определили ее широкое распространение. Она позволяет достаточно эффективно использовать армирующие свойства асбеста благодаря возможности тщательно диспергировать его в водной среде. Смешение хорошо распушенного асбеста с цементом обеспечивает относительно равномерное распределение вяжущего и его быстрое осаждение на волокнах. Это способствует получению изделий с необходимыми физико-механическими показателями и с относительно высоким коэффициентом однородности. Используемые в настоящее время конструкции машин для формования изделий обеспечивают как ориентацию волокон в плоскости элементарных слоев, так и общую их направленность.

Однако при существующей технологии необходимо использование большого количества воды (~ 180 м³/ч), нужной лишь для распушки асбеста, смешения его с цементом и для формования на круглосеточных машинах. В последующем весь технологический процесс в значительной мере сводится к тому, чтобы "убрать" эту воду.

Это осуществляется с помощью фильтрации, вакуумирования отфильтрованного слоя и уплотнения его прокаткой. Наличие в исходной смеси большого количества воды вызывает таким образом необходимость в проведении ряда последующих технологических операций, затрудняет уплотнение материала и в определенной степени ограничивает возможность получения изделий, обладающих высокой плотностью и прочностью. В связи с этим большое значение имеет разработка новых методов формования изделий из смесей с пониженным количеством воды.

Различные способы формования изделий в зависимости от количества содержащегося в них сухого вещества могут быть разделены на четыре группы: 1-я группа характеризуется содержанием сухих веществ в асбестоцементной суспензии в пределах примерно 4–15% (Т/Ж=0,04–0,17); 2-я группа — содержанием сухих

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 61 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/61

веществ 35–45% (Т/Ж=0,54–0,82); 3-я группа – содержанием сухих веществ 75–80% (Т/Ж=3–4); 4-я группа – содержанием сухих веществ 85–90% (Т/Ж=5,6–9).

Первую группу смесей используют при обычной технологии изделий, изготовляемых на круглосеточных листоформовочных и трубоформовочных машинах. Вторую группу используют для изготовления крупноразмерных листов периодического профиля и безнапорных труб на линиях типа "Маньяни" и для выпуска фасонных изделий на машинах типа "Испра", а также в случае формования методом вакуумсилового проката. Однако поскольку общее количество воды, содержащейся в исходной смеси, в 5–6 раз меньше, чем в первой группе смесей, то последующая рекуперация отработанной технологической воды сводится к минимуму. На формовочных агрегатах системы "Маньяни" обезвоживание осуществляется главным образом путем вакуумирования с прокаткой. На агрегатах же системы "Испра" для обезвоживания используют инжекцию (нагнетание) или вакуумфильтрацию (насасывание) с последующим упругим прессованием. Третью группу смесей применяют при формовании изделий методом экструзии, а четвертую группу – при использовании прокатки сухих (полусухих) смесей.

Разрабатываются и внедряются смешанные способы формования изделий, в которых сочетается использование различных групп смесей (получение так называемого трехслойного асбестоцемента).

Таким образом, работы в области создания новых технологических процессов и оборудования для изготовления асбестоцемента сводятся к изысканию таких способов, при которых удалось бы интенсифицировать формование в результате резкого сокращения содержания воды в исходных сырьевых смесях, а также обеспечить непрерывный и полностью автоматизированный цикл производства.

5.2. ФОРМОВАНИЕ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ СУСПЕНЗИЙ НА КРУГЛОСЕТОЧНЫХ МАШИНАХ

5.2.1. Фильтрация асбестоцементных суспензий на сетчатом цилиндре

Общие закономерности. Основное уравнение фильтрации асбестоцементных суспензий на сетчатом цилиндре, по И.И.Бернею [9], может быть выражено в следующем виде:

$$\frac{P_c \tau}{\eta} = (\xi_н - \xi_y) V + \frac{\kappa_1}{3} V^3. \qquad (5.1)$$

В этих уравнениях P_c – среднее гидростатическое давление за один оборот сетчатого цилиндра, гс/см²; τ – общая длительность цикла фильтрации, с; V – общий объем фильтрата, см³/см²; $\xi_н$ – начальное сопротивление сетки с частицами асбестоцемента, откладывающимися на ее поверхности в момент погружения в суспензию, см/г; ξ_y – сопротивление, которое могли бы оказать потоку частицы, унесенные с фильтратом, если бы они находились в слое, см/г; κ_1 – константа; η – вязкость фильтрата, гс/см².

Уравнением (5.1) удобнее далее пользоваться в форме

$$\frac{\tau}{V} = \eta \frac{\kappa_1}{3 P_c} V^2 + \eta \frac{\xi_н \cdot \xi_y}{P_c} = A_ф V^2 + B_ф, \qquad (5.2)$$

где

$$A_ф = \eta \frac{\kappa_1}{3 P_c} = \frac{12}{\rho_{ац}^2 d_э^2} \cdot \frac{\eta \kappa^2 c^2}{P_c \varphi(n) \delta_н} \qquad (5.3)$$

и

$$B_ф = \frac{(\xi_н - \xi_y) \eta}{P_c}. \qquad (5.4)$$

В уравнениях (5.3) и (5.4) κ_1 – коэффициент (пропорциональности); с – концентрация суспензии, г/см³; $\rho_{ац}$ – плотность частиц асбестоцемента, г/см³; $d_э$ – эквивалентный диаметр частиц асбестоцемента; $\varphi(n)$ – функция пористости слоя; $\delta_н$ – толщина слоя в период насыщения, см.

Значения $A_ф$ и $B_ф$, с/см, как видно из уравнений (5.3) и (5.4), включают ряд величин, зависящих от свойств сырьевых материалов и условий фильтрации. Для определенных сырьевых материалов и условий фильтрации на основе экспериментальных данных по фильтрации асбестоцементных суспензий [установление зависимости $V = f(\tau)$] можно, используя уравнение (5.2), найти значения $A_ф$ и $B_ф$ методом наименьших квадратов или графическим путем. В последнем случае $A_ф$ будет представлять собой угловой коэффициент прямой в координатах $\frac{\tau}{V} - V^2$, а $B_ф$ – отрезок, отсекаемый на оси $\frac{\tau}{V}$.

Физический смысл величины $A_ф$ (с/см³) может быть раскрыт из уравнения

$$A_ф = \frac{\eta K_y c}{3 P_c} \cdot \frac{\xi_ф}{V}, \qquad (5.5)$$

где K_y – коэффициент улавливания (см. ниже);
$\xi_ф$ – удельное сопротивление фильтрации, см/г.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 62 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/62

Следовательно, $A_ф$ пропорционально отношению удельного сопротивления к объему фильтрата. Из уравнения (5.5) также следует, что удельное сопротивление непостоянно и растет пропорционально объему фильтрата, что характерно для фильтрации с насыщением слоя.

Для определения величины $A_ф$, если предположить, что температура и химический состав жидкой фазы не влияют на свойства твердой фазы суспензии, можно применить [9] другое выражение:

$$A_ф = \frac{K_c \eta^i c^m P_c^n}{P_c}, \qquad (5.6)$$

где K_c — постоянная, не зависящая от параметров режима фильтрации, а только от свойств суспензии, точнее от дисперсности и физико-химических свойств твердой фазы суспензии.

В первом приближении, при использовании портландцементов с ограниченным содержанием C_3A (< 8%), принимают [9] i, равной 1, а n — показатель сжимаемости слоя, зависящий в первую очередь от содержания и фракционного состава смески асбеста, принимают равным 2/3. Коэффициент m, по данным И.И.Бернея, равен 2, хотя последующие исследования этого автора показали, что в случае использования 3—4 (''трубных'') сортов коэффициент n значительно изменяется по сравнению с его значением для слоя, полученного с применением 5—6 (''шиферных'') сортов асбеста; это же характерно для асбеста разных технологических групп.

Подставляя приведенные значения i, m и n в уравнение (5.6), можно написать далее формулу для расчета коэффициента сопротивления (K_c, $см^3/г^2$) фильтрации с насыщением сжимаемого слоя [9]:

$$K_c = \frac{A_ф P_c}{\eta c^2 P_c^{2/3}}. \qquad (5.7)$$

Если принять n = 0, то можно вычислить [9] коэффициент сопротивления фильтрации с насыщением несжимаемого слоя $K_ф$:

$$K_ф = K_c P_c^{2/3} = A_ф \frac{P_c}{\eta c^2}. \qquad (5.8)$$

При обычных составах асбестоцементных суспензий величина K_c находится в пределах 3500—4500 $см^3/г^2$. Второй член уравнения (5.2) $B_ф$ зависит как от свойств сырья, так и от режима фильтрации. В связи с этим для оценки влияния сырья на значение $B_ф$ процесс фильтрации должен идти при постоянных режимах, а для оценки влияния условий фильтрации нужно использовать одинаковое сырье. Среднее значение указанной величины при фильтрации на сетчатом цилиндре принимают равным 3,5 с/см.

Ориентировочный характер величин K_c и $K_ф$, определяемых по формулам (5.7) и (5.8), связанный с рядом допущений, указывает на то, что при установлении влияния качества сырьевых компонентов и состава суспензии, а также ее температуры на фильтрационные свойства суспензий целесообразно получить непосредственные показатели — массу отфильтрованного слоя (и ее влажность), а также унос твердой фазы с фильтратом.

Производительность сетчатого цилиндра $Q_{сц}$, г/с в общем виде выражается уравнением

$$Q_{сц} = K_{ин} K_г' K_у c V u_c B_{сц}', \qquad (5.9)$$

где $K_{ин}$ — коэффициент использования наката с учетом обрезков по длине и ширине и возвратного брака, в долях единицы;

$K_г'$ — коэффициент гидратации, представляющий собой отношение массы гидратированного затвердевшего асбестоцемента к массе исходной негидратированной смеси асбеста и цемента;

$K_у$ — коэффициент улавливания;

V — объем фильтрата, полученный с единицы поверхности сетчатого цилиндра, погруженного в суспензию, в единицу времени, $см^3/см^2$;

u_c, — скорость движения сукна, см/с;

$B_{сц}$, — рабочая длина сетчатого цилиндра, см.

Время фильтрации (одного цикла) τ, с при вращении сетчатого цилиндра связано со скоростью движения сукна u_c:

$$\tau = Z/u_c, \qquad (5.10)$$

где L — длина погруженной в суспензию окружности цилиндра, см.

С учетом уравнения (5.9), а также принимая во внимание, что произведение $lB_{сц}$ представляет собой площадь поверхности сетки, погруженной в суспензию, F_c, $см^2$, выражение для производительности сетчатого цилиндра можно представить в следующем виде:

$$Q_{сц} = K_{ин} K_г' K_у c F_c \frac{V}{\tau} = K_{ин} K_г' K_у c F_c u_ф, \qquad (5.11)$$

где $u_ф$ — скорость фильтрации.

Объем фильтрата V находят из уравнения (5.12), вытекающего из формулы (5.2):

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 63 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/63

$$V^3 + \frac{B_ф}{A_ф} V - \frac{\tau}{A_ф} = 0. \qquad (5.12)$$

При расчете принимают, что $K_{ин} = 0{,}83$; при коэффициенте погружения сетчатого цилиндра, равном 0,7 $P_c = 0{,}4D$, $L = 2D$ и $\tau = \frac{2D}{u_c}$.

М.С.Нейфельд и П.С.Мороз предложили при расчете производительности сетчатого цилиндра вместо величины K_y пользоваться так называемым коэффициентом потерь (K_β):

$$K_\beta = K_y' K_2 K_3 K_4, \qquad (5.13)$$

где K_y' – учитывает смыв части слоя, отфильтрованного на поверхности сетчатого цилиндра в верхней зоне выхода из ванны;

K_2 – потери, вызываемые колебаниями уровня суспензии в ванне, концентрации и температуры суспензии;

K_3 – потери, определяемые колебаниями в качестве сырья (асбеста, цемента, технологической воды), степени распушки асбеста и однородности асбестоцементной суспензии;

K_4 – потери, связанные с колебанием состояния технического сукна и сетчатого цилиндра. По мнению указанных авторов, $K_\beta \approx 0{,}71$.

Отметим некоторые особенности образования асбестоцементного слоя на сетчатом цилиндре, влияющие на его производительность. Гидростатическое давление P_c, под действием которого осуществляется фильтрация, увеличивается по мере роста глубины погружения рассматриваемого участка сетки в ванну с суспензией. Однако при этом в результате сжатия слоя возрастает его сопротивление фильтрации, а также, как указывают П.С.Мороз и Л.Н.Ткачев, при этом повышаются гравитационное и центробежное давление фильтрата в полости вращающегося сетчатого цилиндра. Указанное обстоятельство с учетом усиления структурирования суспензии в верхней части ванны ограничивает в определенной мере диаметр сетчатого цилиндра.

Повышение скорости вращения сетчатого цилиндра способно приводить к увеличению его производительности в том случае, если оно не сопровождается усилением смыва отфильтрованного слоя. Повышение в определенных пределах концентрации суспензии, как установлено И.И.Бернеем, повышает плотность и прочность (предельное напряжение сдвига Θ) отфильтрованного слоя и тем самым способствует решению этой задачи. Однако поскольку процесс фильтрации – это лишь один из процессов формования, то его интенсификация за счет повышения скорости

вращения цилиндра, или соответственно скорости движения технического сукна, в значительной мере ограничивается последующими процессами вакуумобезвоживания и уплотнения прокаткой (см. ниже).

Влияние сырья и технологических факторов. Фильтрация асбестоцементной суспензии зависит от размера крупных пор, появляющихся при агрегировании асбестоцементных флокул в образуемом слое. Усиление первичного структурообразования в суспензиях в результате повышения содержания асбеста в асбестоцементной смеси и его длины (улучшение сортамента), а также в результате снижения абсолютного значения электрокинетического потенциала волокон хризотил-асбеста увеличивает размеры флокул и пор между ними. Влияние содержания волокна в асбестоцементной смеси на фильтрационные свойства суспензий было показано в табл.1.12.

Если качество асбеста, оцениваемое по содержанию волокна с помощью гидроклассификатора x_1, %, и количество асбеста в смеси x_2, % положительно влияют на фильтрацию суспензий G, г/см^2, то дисперсность цемента x_3, см^2/г, оказывает отрицательное воздействие, что подтверждается следующим уравнением регрессии (Т.М.Беркович и Э.С.Долинская) [87]:

$$G = 0{,}98 + 0{,}16\, x_1 + 0{,}05\, x_2 - 0{,}05\, x_3. \qquad (5.14)$$

По данным И.И.Бернея, кривая зависимости $K_ф = f(S_ц)$ в интервале 1500–5500 см^2/г имеет перегибы.

Фильтрация на сетчатом цилиндре приводит (И.И.Берней, И.З.Волчек и П.С.Мороз) к образованию слоя с неоднородной структурой как в результате повышенного уноса с фильтратом свободного цемента в начале этого процесса, так и разрушения отфильтрованного асбестоцементного слоя в результате его смыва. При этом рост концентрации суспензии и степени распушки (после определенных значений) способны оказывать противоположное влияние на указанные факторы, что должно учитываться при выборе их оптимальных значений.

Повышение температуры суспензий, снижая вязкость отфильтровываемой воды, оказывает положительное влияние на процесс до тех пор, пока оно не сопровождается существенным ускорением гидратации цемента и накоплением гидратных новообразований, оказывающих противоположное влияние на вязкость жидкой фазы суспензии и кольматирующих поры в слое.

Существенно влияет на фильтрационные свойства суспензий, как показано нами с Е.С.Михалевской [81], содержание в цементе быстрогидратирующихся тонких фракций (0–10 мкм) (рис.5.1): при увеличении содержания этой фракции от 10 до 20% масса отфильтрованной пленки снижается на 20%. Аналогичные результаты были получены Р.Музжинским (ПНР), который счи-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 64 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/64

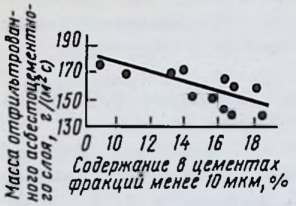


Рис.5.1. Зависимость фильтрационных свойств асбестоцементных суспензий от содержания в цементе фракций менее 10 мкм

тает необходимым ограничивать содержание фракций 0—20 мкм 50%. Об отрицательном влиянии C_3A на фильтрацию уже говорилось.

При использовании низкосортных коротковолокнистых асбестов, обладающих пониженной цементоудерживающей способностью, возникает необходимость дополнительного агрегирования зерен цемента в суспензии. Это достигается с помощью флокулирующих поверхностно-активных веществ, в первую очередь полиакриламида, положительно влияющих на фильтрацию суспензий. Наряду с химико-минералогическими составом клинкера и дисперсностью цемента на фильтрационные свойства суспензий может существенно влиять содержащаяся в цементе добавка гипса.

Как установлено рентгенографическими исследованиями ВНИИПроектасбестцемента, в заводских цементах введенный гипс находится в форме полугидрата β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. При приготовлении асбестоцементной суспензии полуводный гипс гидратируется с образованием двуводного гипса, растворимость которого в среднем в 5 раз более низкая. Важно, чтобы кристаллизация из суспензии двуводного гипса протекала бы до момента фильтрации суспензии на сетчатом цилиндре. В противном случае эти кристаллы, выделяясь на подложке из проволок сетки, "забивают" ее отверстия, что отрицательно сказывается на скорости фильтрации суспензии и производительности формовочных машин в целом. Зарастание сеток кристаллами гипса, по-видимому, также связано с определенными изменениями в солевом составе оборотной технологической воды.

У.Аяповым и Д.Абишевым показано [2], что введение добавки дисперсного двуводного гипса, частицы которого являются готовыми центрами кристаллизации, резко ускоряет выкристаллизовывание из раствора продукта гидратации полуводного гипса (двуводного гипса) и тем самым в значительной мере устраняет нежелательные явления.

Способ питания асбестоцементной суспензией ванн сетчатых цилиндров имеет существенное влияние на фильтрацию. Известные различные схемы питания ванн листоформовочных машин

можно разделить на две основные группы — параллельного и каскадного питания. Каскадный способ был применен в 1965—1966 гг. на заводе Пунане-Кунда и далее с различными модификациями использован на многих предприятиях асбестоцементной промышленности, в том числе на оборудованных листоформовочными машинами СМ-942 и СМ-943.

Обычно ванны устанавливают на одном уровне, а суспензию подают в ванны без избытка, вследствие чего отсутствуют возврат массы и необходимые для этого устройства (дополнительная ванна и насос); этот вариант, предложенный новаторами Белгородского комбината асбестоцементных изделий, нашел широкое распространение. В производственных условиях, освобождая машиниста от трудоемких операций по регулированию концентрации и уровня суспензии в каждой ванне, каскадный метод позволяет ему обеспечивать более стабильную и высокопроизводительную работу листоформовочной машины.

При этом следует иметь в виду, что концентрация суспензии в каждой ванне со стороны выхода сетчатого цилиндра из суспензии выше, чем со стороны входа, вследствие смыва верхней, наиболее рыхлой части отфильтрованного на сетке слоя. Кроме того, при каскадном питании, особенно при работе без избытка асбестоцементной суспензии (без перелива ее в дополнительную ванну), в первой ванне накапливается суспензия повышенной концентрации, вследствие чего соотношение концентраций в первой и второй ваннах достигает 1,3—1,5, а во второй и третьей ваннах — соответственно 1,1—1,15.

Проведенное в этой связи И.З.Волчеком, И.М.Фишером и П.С.Морозом исследование на специальной экспериментальной листоформовочной машине, оборудованной ванной с прозрачными стенками, показало следующее: при обычной схеме вращения лопастных мешалок и цилиндра в одну сторону между ее торцовыми стенками и цилиндром образуются два вертикально замкнутых потока суспензии, вращающихся в противоположные стороны. В нижней части ванны между мешалками вместе с ними вращается циркуляционный поток в форме горизонтально расположенной восьмерки. Режим движения в указанных потоках турбулентный с наличием между ними массообмена вихревого характера. Скорость движения вертикальных потоков составляет около 150 м/мин, а в верхних зонах уменьшается в зависимости от концентрации от 25 до 0 м/мин.

Аналогичные исследования, проведенные в ГДР [90], показали, что из-за потоков наблюдается неодинаковый уровень суспензии по ширине ванны, а также различная степень ориентации волокна асбеста у стенок ванны и в средней зоне. Все перечисленные причины, в том числе смыв слоя сетчатого цилиндра приводят к разнотолщинности, разной плотности (до 0,1 г/см^3) и разной прочности (до 15% в слабом направлении) затвердевших

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 65 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/65

листов. Это указывает на необходимость тщательного выбора профиля ванн, а также конструкции, направления и скорости вращения перемешивающих устройств.

При питании ванны без избытка в широком диапазоне режимов ее работы (скорость движения сетчатого цилиндра от 40 до 80 м/мин) концентрация суспензии вдоль смоченного периметра сетчатого цилиндра неоднородна, возрастает в направлении его вращения и достигает наибольшего значения в зоне выхода. Повышение окружной скорости цилиндра приводит к увеличению максимальной разности концентрации в ванне. Так, например, для ванн листоформовочных машин СМ-942 при изменении скорости сетчатых цилиндров от 40 до 80 м/мин разность между средней концентрацией в ванне и концентрацией питания возросла с 1,5—1,8 до 2,7—2,8%, а разность между концентрацией в верхней части ванны на выходе цилиндра из суспензии и средней концентрацией в ванне возрастает с 1,7—1,9 до 2,2—3%.

В результате при питании без избытка и возрастании концентрации в верхней части ванны до 16—16,5% циркуляция суспензии практически прекращается и ее работа становится неустойчивой. С применением небольших объемов перелива через заднюю торцовую стенку ванны разнородность концентрации в ванне существенно уменьшается и создается возможность работы сеточной части листоформовочной машины на повышенных скоростях.

Исследования, проведенные в разное время И.И.Бернеем, И.З.Волчеком, Т.М.Славиной, И.М.Фишером, и П.С.Морозом, показали, что при вращении сетчатого цилиндра и мешалок в одном направлении вследствие меньшего взаимодействия циркуляционных потоков в ванне смыв отфильтрованного слоя с цилиндра уменьшается. Масса же слоя, полученного с единицы поверхности сетки, существенно возрастает по сравнению с вариантом, когда цилиндр и мешалка вращаются в разные стороны. При этом в последнем случае влажность слоя повышается, что свидетельствует о разрыхлении его структуры.

Наряду с направлением движения важно также обеспечить необходимую скорость вращения мешалок в ваннах сетчатых цилиндров. На Сухоложском комбинате асбестоцементных изделий в привод мешалок ванн трубоформовочных машин АТМ-3 и АТМ-4 внесены изменения, позволяющие плавно регулировать скорость их вращения от 1,9 до 2,58 об/с в зависимости от качества сырья, состояния технических сукон, сетчатых цилиндров, температуры асбестоцементной массы, а также от диаметра формуемых труб.

Влияние концентрации и температуры асбестоцементных суспензий, полученных на "трубной" смеске асбеста (П-3-50 = 50%, П-4-40 = 40%, П-5-65 = 10%), а также некоторых других технологических факторов, связанных с режимом работы асботрубных

машин, изучалось М.Е.Чечениным и В.Я.Масликовым [50] с помощью камерного фильтра с использованием математического метода планирования эксперимента.

Концентрация суспензии x_1 менялась в пределах 6—10%, длительность процесса фильтрации x_2 от 3,2 до 4,2 с, высота гидростатического напора x_3 от 15 до 23 см, температура суспензии x_4 от 30 до 40°С, скорость вращения мешалок x_5 от 194 до 238 об/мин и остановки (соответствующие остановкам вращения сетчатых цилиндров при смене скалок) от 0 до 10 с (x_6). С учетом значимости перечисленных факторов были получены следующие уравнения регрессии для скорости фильтрации y_1, см/с, содержания осадка в фильтрате y_2, %, и толщины отфильтрованного слоя y_3, мм:

$$y_1 = 0{,}184 - 0{,}24x_1 + 0{,}09x_2 + 0{,}011x_4 + 0{,}008x_5 - 0{,}058x_6; \quad (5.15)$$

$$y_2 = 0{,}36 - 0{,}037x_1 - 0{,}026x_2 + 0{,}042x_5; \quad (5.16)$$

$$y_3 = 0{,}22 + 0{,}66x_1 + 0{,}15x_4 + 0{,}56x_6. \quad (5.17)$$

Влияние перечисленных факторов на качество отфильтрованного слоя — его влажность (y_4, %) и объемную массу (y_5, г/см^3) видно из следующих уравнений:

$$y_4 = 66{,}8 + 1{,}39x_1 + 1{,}35x_2 - 2{,}2x_5; \quad (5.18)$$

$$y_5 = 0{,}422 - 0{,}24x_1 - 0{,}13x_2 + 0{,}022x_3 + 0{,}022x_5 + 0{,}013x_6. \quad (5.19)$$

Таким образом, ведущими факторами образования слоя в процессе фильтрации асбестоцементной суспензии с учетом их влияния являются концентрация суспензии и затем ее температура. Однако, как следует из уравнений [5.18, 5.19], увеличение концентрации неблагоприятно влияет на структуру слоя — повышает влажность и снижает объемную массу; в том же направлении воздействует и увеличение скорости фильтрации. Эти выводы были подтверждены опытами, проведенными на трубоформовочной машине (АТМ-3); зависимость толщины слоя (в стенке сформованной трубы y_3') от концентрации и температуры имеет вид:

$$y_3' = 0{,}0179x_1 + 0{,}012x_4 - 0{,}303. \quad (5.20)$$

Следовательно, в производственных условиях, когда необходимо обеспечить надлежащее качество труб и, следовательно, слоя, влияние на его толщину концентрации суспензии примерно

9-211

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 66 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/66

в три раза меньше, чем в лабораторных опытах, когда получался слой переменного качества. Таким образом, оптимальные значения концентрации и температуры асбестоцементной суспензии, а также скорости фильтрации необходимо выбирать с учетом различий в их влиянии на толщину слоя и на его структуру. При формовании асбестоцементных труб с использованием сравнительно высоких (3–4-й) сортов асбеста, а также листов на машинах с повышенной шириной следует учитывать степень неоднородности (СН) концентрации суспензии по ширине ванны сетчатого цилиндра, которая может быть оценена с помощью следующего выражения:

$$CH = \frac{a - b}{d} 100\%, \qquad (5.21)$$

где a, b, d – соответственно максимальное, минимальное и среднее значения изучаемого показателя.

Колебания концентрации асбестоцементной суспензии, если ее среднее значение повышенное, могут быть достаточно велики и, как показывают опыты В.И.Калинина [36], существенно влияют на качество труб. Это связано с тем, что поступающая в ванну свежая асбестоцементная суспензия распространяется (перемешивается) по ширине сетчатого цилиндра (в машинах обычной конструкции) с невысокой скоростью (3–5 м/мин).

В результате при повышении средней концентрации суспензии до 8–9% степень неоднородности концентрации суспензии по ширине цилиндра трубоформовочной машины АТМ-3 $(CH)_c$ достигает 25–30%. Соответственно с учетом зависимости от концентрации коэффициента сопротивления фильтрации K_c [см. (5.7)] и неоднородности фильтрационных свойств поверхности сетчатых цилиндров степень неоднородности массы отфильтрованного слоя по ширине цилиндра (сукна) $CH_{сл}$ составляет 40–45%; после уплотнения прокаткой степень неоднородности массы слоя в трубе хотя и снижается, но достигает в среднем 25%, приводя к разнотолщинности стенок трубы. Разнотолщинность же вызывает местные нарушения структуры асбестоцементных слоев (см. ниже) и в результате весьма существенно снижает прочность затвердевших труб.

Регулирование процессов фильтрации суспензий может осложняться явлениями пенообразования, которые могут вызываться не только повышенным содержанием в цементе щелочей или наличием различных добавок (см. выше). Исследования, проведенные в бумажной промышленности, показали, что основная причина образования пены в ваннах сетчатых цилиндров – скопление воздуха и повышение его давления во внутренней полости сетчатого цилиндра. При этом колосники каркасных цилиндров, имеющие прямоугольное сечение, работают как лопасти центробежного вентилятора. Наряду с этим наблюдается нежелательный

захват воздуха при завихрении асбестоцементной суспензии и оборотной технологической воды. Это свидетельствует о целесообразности подбора оптимального профиля колосников (так, при круглом сечении отверстий в цилиндре количество захватываемого воздуха уменьшается в 7–10 раз), а также изучения эффективности принудительного удаления воздуха из внутренней полости с помощью вакуумирования.

5.2.2. Вакуум-обезвоживание отфильтрованных асбестоцементных слоев

С помощью вакуум-обезвоживания в основном удаляется влага физико-механической связи и в первую очередь находящаяся в макрокапиллярах (межфлокулярных порах), вследствие чего указанный процесс, как правило, зависит от капиллярных сил, величина которых изменяется с изменением диаметра капилляров. Отсюда следует, что необходимая разность давлений в процессе обезвоживания возрастает при уменьшении размера пор и снижается при уменьшении поверхностного натяжения.

Вакуумирование широко применяется в химической, бумажной, асбестоцементной и других областях промышленности. При обезвоживании вакуумированием содержание влаги в осадке может быть уменьшено до некоторой предельной величины w_0, называемой остаточной влажностью, или остаточным насыщением осадка влагой. Эту величину в химической технологии [35] рассчитывают по уравнению

$$\frac{\tau_{об}}{K_{об}} \left[\frac{(1 - w_0)^2 + 1}{2} \right] \frac{w_э^{1-y} - 1}{y - 1}, \qquad (5.22)$$

где $\tau_{об}$ – продолжительность вакуумирования, с;

$K_{об} = \frac{\Pi \eta \xi_b \delta^2}{\Delta P}$ – фактор обезвоживания, с;

w_0 – остаточное насыщение влагой, равное отношению объема влаги в конце обезвоживания к объему пор;

$w_э$ – эффективное насыщение осадка влагой, равное отношению объема движущейся жидкости к общему объему той же жидкости и воздуха;

y – показатель степени, изменяющейся от 2 до 3 в зависимости от размеров частиц;

Π – пористость (отношение объема пор к объему осадка);

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 67 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/67

η — динамический коэффициент вязкости жидкой фазы или фильтрата, кгс/м^2;
δ — толщина осадка, м;
ΔP — перепад давления, кгс/м^2;
ξ_b — удельное сопротивление осадка, 1/м^2.

Процесс вакуум-обезвоживания асбестоцементных суспензий изучал И.И.Берней [9, 12], который установил следующие характерные его черты. Вакуум-обезвоживание сопровождается сжатием слоев, но сокращение объема за счет сжатия меньше объема удаляемой за это время воды. Поэтому в слое появляются поры, не заполненные водой. Образующиеся в слое свободные поры пронизывают его по всей толщине, после чего в слое происходит сквозной просос воды в капиллярах. Капиллярное обезвоживание наблюдается до влажности слоя 30—32%. Далее вода удаляется медленно только за счет уноса ее воздухом с поверхности частиц. После того как действие вакуума прекращается, между сукном и слоем начинается интенсивный влагообмен. Таким образом, при вакуум-обезвоживании асбестоцементной суспензии наблюдаются три стадии:

капиллярное обезвоживание; движение воды и воздуха в капиллярах; впитывание осадком влаги из сукна. Среднее условное сопротивление движению жидкости в начале процесса (τ_2/V_2) равно начальному сопротивлению (b_2), а затем увеличивается пропорционально продолжительности вакуум-обезвоживания ($a_2\,\tau_2$) [9,12]:

$$\tau_2/V_2 = a_2\tau_2 + b_2, \qquad (5.23)$$

где τ_2 — время вакуумирования, с;
V_2 — объем фильтрата, см^3/см^2, удаляемого на стадии вакуум-обезвоживания;

$$a_2 = 1/B_0,$$

где B_0 — объем свободной воды в слое в начале стадии вакуум-обезвоживания, см^3/см^2;

$$b_2 = \frac{24\,\eta\,G^3}{\Delta P\,B_0^{\,2}\,\gamma_{oc}^{\,2}} = \frac{\eta\,q^3\,\xi_в}{\Delta P\,\gamma_н^{\,3}\,B_0^{\,2}}, \qquad (5.24)$$

где η — динамический коэффициент вязкости, гс · с/см^2;
G — масса сухого осадка в г на 1 см^2 фильтрующей поверхности;
$\xi_в$ — удельное вакуум-сопротивление, 1/см^2;
ΔP — разрежение в системе;
γ_{oc} — объемная масса осадка, г/см^3.

Подставив в уравнение (5.23) значения a_2 и b_2 и сделав необходимые преобразования, можно найти продолжительность процесса вакуум-обезвоживания (τ_2, с):

$$\tau_2 = \frac{\eta\,G^3\,\xi_в}{\Delta P\,\gamma_н^{\,2}\,B_0^{\,2}} \cdot \frac{V_2}{1 - \frac{V_2}{B_0}}. \qquad (5.25)$$

5.2.3. Уплотнение отфильтрованных и вакуумированных асбестоцементных слоев прокаткой на техническом сукне

Общие закономерности. Уплотнение асбестоцементного слоя прокаткой на техническом сукне является, как указывалось выше, одним из трех основных процессов формования полуфабриката на круглосеточных формовочных машинах, оказывающих существенное влияние на их производительность и качество изделий. Эффективность уплотнения слоя в значительной мере зависит от давления в прессовой части формовочной машины и характера его изменения, деформативных свойств слоя и технического сукна, скорости движения сукна и других факторов, связанных как со свойствами использованного сырья (асбест, цемент, вода) и особенностями его подготовки, так и с конструктивными особенностями формовочных машин и параметрами их работы. Исследования, проведенные советскими учеными (И.И.Бернеем, И.З.Волчеком и И.М.Фишером, Е.Е.Савицким, С.И.Якубовым, Л.Г.Асснером и др.), позволили установить основные закономерности процесса уплотнения асбестоцементного слоя прокаткой на техническом сукне, сформулировать понятия о критических режимах и определить научно-обоснованные пути управления указанным процессом.

Слой, находящийся на пористой сжимаемой ленте (техническом сукне), в процессе уплотнения прокаткой подвергается различным воздействиям: на участке от сечения О—О до сечения М—М (рис.5.2,а). Объем, ограниченный поверхностями валов и сечениями О—О и $О_к$—$О_к$, будем в соответствии с принятой терминологией [9, 12] называть зоной прокатки, которая состоит из зоны уплотнения Ш между сечениями О—О и М—М и зоны расширения 1У между сечениями М—М и $О_к$—$О_к$. Под длинами зон прокатки $l_п$, уплотнения $l_у$ и расширения $l_р$ понимают длины их проекций на горизонтальную плоскость. Величина $l_п$ в несколько десятков раз превышает толщину уплотненного элементарного слоя.

Цилиндрическая форма уплотняющих поверхностей приводит к тому, что интенсивность давления в каком-либо сечении зоны

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 68 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/68

прокатки (удельное давление, выражаемое в кгс/см²) неодинаково. Максимальная величина удельного давления (в сечении М–М) достигает 25–40 кгс/см² на листоформовочных машинах.

Прокатка водонасыщенного слоя сопровождается его отжатием, в процессе которого вода движется из слоя к техническому сукну, имеющему более крупные поры и соответственно меньшее гидравлическое сопротивление, а затем вытекает из сукна наружу. Отжатие воды создает в зоне прокатки гидродинамическое давление, которое зависит от толщины и влажности слоя, скорости прокатки и её удельного давления, сопротивления слоя фильтрации и особенно от фильтрационных свойств технического сукна. Эпюра гидравлических давлений в сукне приведена на рис.5.2.

Рассмотрим полученные И.И.Бернеем основные зависимости уплотнения асбестоцемента при однократном или циклическом сжатии на плоском основании плоским штампом [9].

Зависимость между напряжением σ, кгс/см² и деформацией ϵ, в долях единицы, при уплотнении асбестоцементных и других дисперсных систем в общем виде выражается так:

$$\ln \sigma = K_{ж} (\epsilon - \epsilon_1), \qquad (5.26)$$

где ϵ – относительная деформация уплотнения;

ϵ' – то же, при σ = 1 кгс/см². Входящая в формулу (5.26) безразмерная величина $K_{ж}$ – коэффициент жесткости.

Уравнение сжатия асбестоцемента, выраженное через объемную массу негидратированного слоя в момент уплотнения, имеет следующий вид:

$$\ln \sigma = K_{ж} \gamma_{н.о} \left(\frac{1}{\gamma_{н.н}'} - \frac{1}{\gamma_{н.н}} \right) = \frac{1}{K_{уп}} \left(\frac{1}{\gamma_{н.н}'} - \frac{1}{\gamma_{нн}} \right), \qquad (5.27)$$

где $\gamma_{н.о}$ – объемная масса негидратированного асбестоцемента до сжатия, г/см³;

$\gamma_{н.н}$ – то же, в момент сжатия, г/см³;

$\gamma_{н.н}'$ – то же, под давлением 1 кгс/см² (так называемая единичная объемная масса).

Коэффициент уплотнения $K_{уп}$, см³/г, как видно из формулы (5.27), равен $\frac{1}{K_{ж} \gamma_{н.о}}$. Величины $K_{уп}$ и $\gamma_{н.н}'$ определяются свойствами асбестоцементной смеси и могут быть определены с помощью дефометра по специальной методике.

В уравнение (5.26) входит величина объемной массы в момент уплотнения ($\gamma_{н.н}$), однако фактическая объемная масса

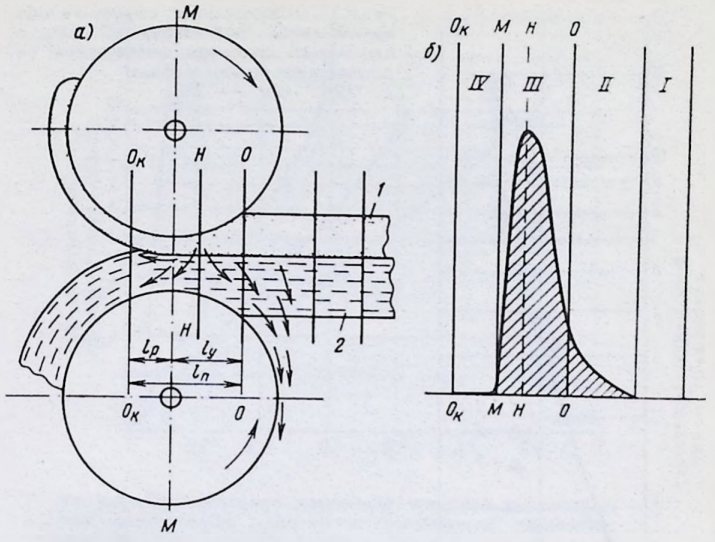


Рис.5.2. Уплотнение прокаткой асбестоцементного слоя на сукне
а – схема уплотнения; б – эпюра гидравлических давлений в сукне; 1 – асбестоцементный слой; 2 – техническое сукно; I – зона, предшествующая прокатке; II – зона насыщения сукна и слоя водой и удаления ее избытка; III – зона уплотнения сукна со слоем; IУ – зона расширения сукна со слоем

после уплотнения $\gamma_н$ будет ниже вследствие упругого расширения слоя. Величина упругого расширения $\epsilon_р$, см³/г, равна:

$$\frac{1}{\gamma_н} - \frac{1}{\gamma_{н.н}} = \epsilon_р = \text{const}. \qquad (5.28)$$

При циклическом применении давления одинаковой величины в течение $n_ц$ на прямолинейном участке зависимости $n_ц - \frac{\gamma_{н.н}^{ц}}{\gamma_{н.н}}$ (рис.5.3) закономерность уплотнения выражается уравнением

$$\left(\frac{\gamma_{н.н}^{ц}}{\gamma_{н.н}} - 1 \right) \frac{1}{K_ц} = \ln n_ц. \qquad (5.29)$$

где $\gamma_{н.н}^{ц}$ – объемная масса, г/см³ в момент сжатия после количества циклов $n_ц$;

$K_ц$ – коэффициент циклического уплотнения, равный от-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 69 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/69

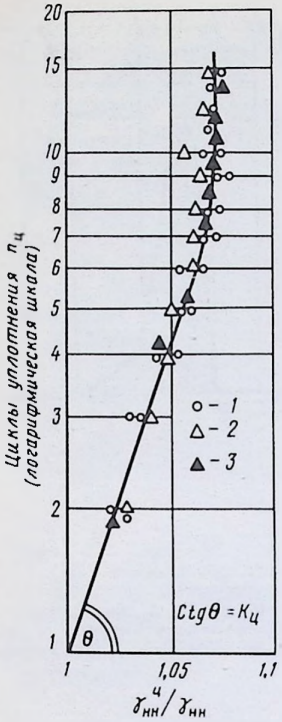


Рис.5.3. Относительное изменение объемной массы (под нагрузкой) асбестоцементного слоя при циклическом уплотнении давлением, кгс/см²
1 – 10; 2 – 20; 3 – 200

носительному увеличению объемной массы под нагрузкой, прикладываемой е раз (е — основание натуральных логарифмов).

Упругое расширение в процессе циклического уплотнения снижается, что характеризуется следующей зависимостью:

$$\left(1 - \frac{\epsilon_{р.ц}}{\epsilon_р}\right) \frac{1}{K_{ус}} = \ln n_ц, \qquad (5.30)$$

где $\epsilon_{р.ц}$ — упругое расширение асбестоцемента в рассматриваемом цикле, см³/г;

$K_{ус}$ — коэффициент усталости, равный относительному уменьшению $\epsilon_р$ в результате приложения одинакового давления е раз.

Как видно из рис.5.4, со снижением давления при циклическом уплотнении величина $K_{ус} = ctg\ \Theta$ возрастает. Для асбестоцементных слоев, полученных на круглосеточной машине, с использованием асбеста определенного сортамента зависимости $K_{ус} = f(\sigma)$ имеют следующий вид:

без вакуумирования $K_{ус} = 0{,}19 - 0{,}001\sigma$;

после вакуумирования $K_{ус} = 0{,}3 - 0{,}006\sigma$.

Известно, что асбестоцемент с одинаковой объемной массой можно получить при повышенном давлении в течение малого числа циклов, или, наоборот, при пониженном давлении, но при большем числе циклов (рис.5.5). При этом важно отметить, что при циклическом сжатии с постоянным давлением абсолютная и относительная величины упругого расширения (отнесенные к толщине асбестоцемента после снятия нагрузки) постепенно уменьшаются. В случае же циклического сжатия с возрастающим давлением (рис.5.6) увеличивается относительная величина упругого расширения, в то время как его абсолютная величина почти не меняется. Таким образом, объем пор, образовавшихся вследствие упругого расширения, существенно зависит от режимов циклического сжатия. Упругое расширение полуфабриката после снятия нагрузки, достигающее 10% и более по отношению к исходной его толщине, сопровождается микроразрывами, что не может не оказывать отрицательного влияния на физико-меха-

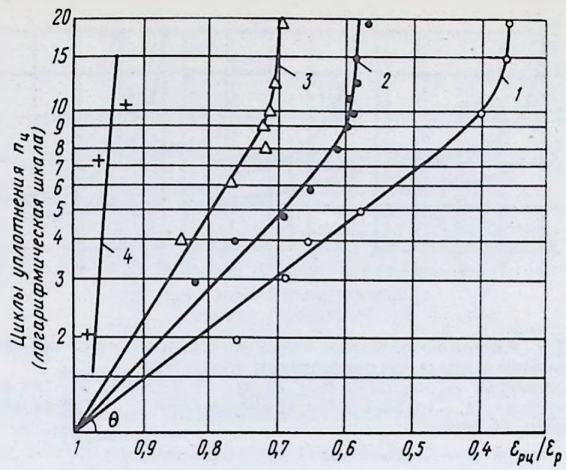


Рис.5.4. Относительное изменение упругого расширения при циклическом уплотнении одинаковым давлением, кгс/см²
1 – 5; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 70 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/70

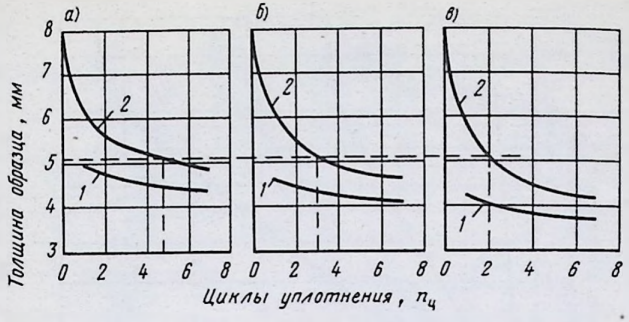


Рис.5.5. Изменение толщины вакуумотфильтрованного асбестоцементного образца при циклическом уплотнении
а – давление 20 кгс/см²; б – то же, 50 кгс/см²; в – то же, 100 кгс/см²; 1 – толщина образца под давлением; 2 – то же после снятия давления

нические свойства свежесформованного и затвердевшего асбестоцемента. По данным И.И.Бернея, для распушенной обычным образом (бегуны, голлендер) влажной смески асбеста 5–6-го сорта $\epsilon_р$ = 0,23 см³/г, а для цементного теста определенного состава и дисперсности оно составило 0,03 см³/г, или в 7–8 раз меньше. С учетом принятых соотношений в составе асбестоцементных изделий можно ориентировочно полагать, что 50–60% упругого расширения свежесформованного асбестоцемента связано с $\epsilon_р$ асбеста, а 40 50% – с $\epsilon_р$ цемента. Таким образом, $\epsilon_р$ асбестоцемента в значительной степени зависит от $\epsilon_р$ обоих его компонентов. Основным фактором, обуславливающим роль асбеста и цемента при упругом расширении уплотняемого отфильтрованного слоя, следует считать их воздухоудерживающую способность в условиях достаточно высокой начальной влажности слоя (35–40%) и его водонасыщения в зоне уплотнения. Различия в упругих свойствах товарного асбеста с учетом его последующей тонкой распушки играют, по-видимому, второстепенную роль.

Уравнение уплотнения асбестоцементных паст, по И.И.Бернею, имеет вид

$$\ln \sigma = \frac{1}{K_{уп}} \left\{ \frac{1}{\gamma_{н.н}'} - \frac{[K_г' - \gamma_0 \epsilon_р (1 - \ldots \rightarrow}{\gamma_0} \right.$$

$$\left. \leftarrow \ldots \frac{K_{ус} \ln n_ц)] (1 + K_{упц} \ln n_ц)}{\gamma_0} \right\}. \qquad (5.31)$$

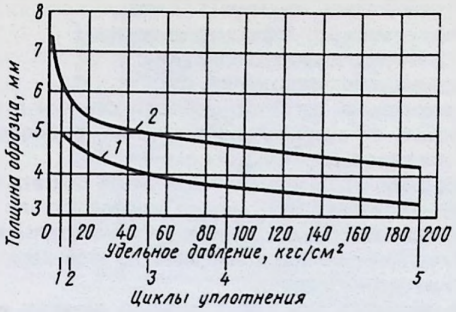


Рис.5.6. Изменение толщины вакуумотфильтрованного асбестоцементного образца при циклическом уплотнении в условиях возрастающего давления
1 – толщина образца под давлением; 2 – то же после снятия давления

При условии предварительного определения входящих в него коэффициентов оно может быть использовано для расчетов как при однократном, так и при циклическом применении давления.

Как следует из формулы (5.31), лучшей способностью к уплотнению обладают пасты, характеризующиеся повышенными коэффициентами уплотнения $K_{уп}$, циклического уплотнения $K_{уп.ц}$ и усталости ($K_{ус}$), а также пониженными величинами упругого расширения $\epsilon_р$ и коэффициента жесткости $K_ж$.

Повышение требований к объемной массе асбестоцемента γ_0 затрудняет уплотнение, так как обуславливает необходимость повышенных значений сжимающего напряжения σ. Повышение коэффициента гидратации $K_г'$ за счет применения цементов повышенной активности и интенсифицированных режимов твердения косвенно позволяет облегчить указанный процесс. Следовательно, величины $K_{уп}$, $\gamma_{н.н}'$, $\epsilon_р$, $K_{уп.ц}$, $K_{ус}$ являются деформативными характеристиками уплотняемой пасты.

Рассмотрим теперь, как изменяются удельные и линейные давления в процессе уплотнения прокаткой, при котором асбестоцементный слой и сукно сжимаются не под действием плоских, а цилиндрических вращающихся поверхностей (в условиях прокатки без удлинения). При бесконечно малой скорости прокатки для подсчета удельного давления в зоне уплотнения И.И.Берней, используя формулу (5.26), получил выражение

$$\ln \sigma_0 = K_{ж.с} \left(\epsilon_{см} - \epsilon_с' - \frac{\epsilon_{см}}{l_у^2} x^2\right), \qquad (5.32)$$

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 71 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/71

где $K_{ж.с}$ — коэффициент жесткости сукна;
$\epsilon_{см}$ — максимальная деформация сукна;
ϵ_c' — единичная деформация сукна;
l_y — длина зоны уплотнения, см;
x — расстояния рассматриваемого сечения в зоне уплотнения от вертикального сечения, проходящего через оси валов, см.

Таким образом, удельное давление (если считать его равным вертикальной составляющей) можно определить по уравнению (5.32), если подставить в него значения относительной деформации сукна (учитывая бо́льшее постоянство этой характеристики, чем у асбестоцементного слоя).

Скорость прокатки оказывает бо́льшое влияние на величину удельных давлений, необходимых для сжатия сукна или слоя (рис.5.7).

Зависимость напряжения сжатия в материале σ, которое необходимо обеспечить в процессе уплотнения прокаткой для достижения его заданной деформации ϵ, от величины и скорости деформации описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 + K_в \frac{d\epsilon_c}{d\tau} = e^{K_{ж.с}(\epsilon_c - \epsilon_c')} + \varphi(\epsilon_c) \frac{d\epsilon_c}{d\tau}, \quad (5.33)$$

где σ — напряжение сжатия при скорости деформации $\frac{d\epsilon_c}{d\tau}$;
σ_0 — напряжение сжатия при той же величине деформации в статических условиях загружения [см. (5.32)];
$K_в$ — эмпирический коэффициент, называемый коэффициентом вязкости или внутреннего трения, кгс · с/см²;
$K_{ж.с}$ и ϵ_c — соответственно коэффициент жесткости сукна и его деформация.

Для иллюстрации укажем, что в опытах, проведенных И.И.Бернеем на обычном сукне, после его начальной "приработки" было показано, что для того, чтобы сжать сукно до относительной деформации ϵ_c = 0,2 при статическом испытании, требуется применить давление σ = 7,5 кгс/см², при скорости движения сукна 0,78 м/с 18 кгс/см², а при 1,02 м/с 26,5 кгс/см², т.е. в 3,5 раза больше, чем в статических условиях.

В практических условиях вместо удельных давлений приходится пользоваться значениями линейных давлений, которые равны вертикальной проекции равнодействующей сил, приложенных к прокатываемому материалу, отнесенных к 0,01 м длины этого материала.

Величина линейного давления $P_л$ зависит от многих факторов: она повышается с ростом максимального удельного давления

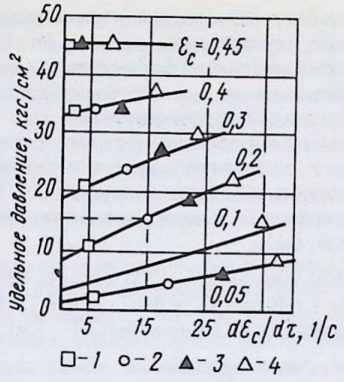


Рис.5.7. Зависимость удельного давления от скорости прокатки U_c, м/мин
1 – 8,6; 2 – 33; 3 – 47; 4 – 62,4

$\sigma_м$, диаметров и жесткости поверхности валов пресса и уменьшается с возрастанием максимального сжатия сукна $\epsilon_{см}$ и его скорости u_c.

Эти факторы требуют учета при установлении давления, которое требуется для формования на круглосеточных машинах асбестоцемента с заданной объемной массой. Однако возможность использования полученных результатов ограничивается существованием так называемых критических режимов формования, превышение которых может привести к понижению производительности формовочных машин и качества изделий. Различают два критических режима уплотнения асбестоцементного слоя в прессовой части круглосеточных машин.

Первый критический режим наступает при превышении фактического гидродинамического давления в слое над допустимым, что приводит к нарушению структуры асбестоцементного слоя, сопровождающемуся ухудшением показателей физико-механических свойств изделий вплоть до появления явного брака и связанного с ним понижения производительности формовочных машин.

Перепад давлений в слое ΔP, кгс/см², (в сечении x, см. рис.5.2), если предположить, что он полностью насыщен водой перед прокаткой, может быть, по Е.Е.Савицкому [73], подсчитан по уравнению

$$\Delta P = \frac{\delta_0 \epsilon_m (l_y - x) u_c}{l_y^2 K_{ф.с}} \left[\delta_m + \frac{\delta_0 \epsilon_m (l_y - x)^2}{l_y^2}\right], \quad (5.34)$$

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 72 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/72

где δ_0 и δ_m — толщина асбестоцементного слоя соответственно перед уплотнением прокаткой (см. рис.5.2), см, и при максимальном сжатии;

ϵ_m — максимальная относительная деформация слоя;

l_y — длина зоны уплотнения слоя, см;

$(l_y - x)$ — расстояние сечения, см, для которого определяется ΔP, от сечения максимального сжатия (М—М);

u_c — скорость движения сукна, см/с;

$K_{ф.с}$ — коэффициент сопротивления фильтрации через слой, см/с.

Ниже приведены результаты [73] расчета ΔP при формовании асбестоцементных труб при $u_c = 66{,}7$ см/с, $\delta_0 = 0{,}05$ см и $\epsilon_m = 0{,}5$ при $l_y = 2$ см в зависимости от величины $(l_y - x)$.

Таблица 5.1. Характеристика зоны уплотнения при формовании асбестоцементных труб

Показатель	Значение показателей				
Расстояние от сечения максимального сжатия, см	0	0,5	1	1,5	1,9
Коэффициент фильтрации через асбестоцементный слой, (см/с) · 10^5	1,7	1,8	2	2,4	3
Толщина слоя, см	0,025	0,026	0,03	0,039	0,048
Перепад давлений при фильтрации через слой, кгс/см^2	0	0,3	0,3	0,6	1,3

Из этих данных следует, что максимального значения ΔP достигает в начале зоны прокатки и что для ее снижения следует уменьшать высоту слоя δ_0, т.е. осуществлять предварительное сжатие слоя.

Рассмотрим далее в соответствии с данными И.З.Волчека и И.М.Фишера [25] в целях анализа факторов, влияющих на первое критическое состояние, более детально процесс обезвоживания в прессовой части круглосеточных машин. В процессе обезвоживания прокаткой техническое сукно с находящимся на нем асбестоцементным слоем проходит несколько зон (см. рис.5.2). Зона I, как известно, предшествует началу процесса уплотнения прокаткой. Скорость движения воды в сукне в этой зоне принимается равной нулю. В зоне II происходит насыщение сукна и слоя водой, а также отжатие из них всей "лишней" воды, образовавшейся в результате последующего резкого уменьшения объема пор в сукне и слое в зоне III. Удаление воды из сукна быстро ускоряется по длине этой зоны по мере приближения к сечению, где

начинается сжатие сукна со слоем (0—0). По длине зоны II непрерывно возрастает и градиент давления между поверхностью сукна, на котором лежит слой, и открытой поверхностью сукна (где давление воды равно нулю). По толщине асбестоцементного слоя тоже возникает гидравлический градиент напора, заставляющий воду двигаться из сукна в слой. Вместе с тем слой испытывает действие горизонтального градиента напора воды по длине зоны II. Последний, а также, по-видимому, и градиент по толщине слоя имеют максимальную величину при входе сукна со слоем в зону III.

В зоне III происходит сжатие сукна со слоем, причем вследствие большего сопротивления движению воды вдоль слоя, чем вдоль сукна, вода отжимается из слоя в сукно. Скорость движения воды в сукне относительно пресса быстро возрастает и в сечении максимального сжатия (М—М) превышает скорость движения сукна. В сечении Н—Н скорость движения воды равна скорости движения сукна, а гидравлическое давление в сукне достигает максимума. Однако горизонтальный градиент напора воды, влияющий на поведение асбестоцементного слоя при прокатке, равен нулю. В зоне 1У вода быстро теряет скорость за счет увеличения объема пор сукна, и в конце этой зоны скорость воды относительно пресса равна скорости движения сукна. Вода входит в зону III с сукном и слоем через сечение 0—0 и выходит из зоны со слоем и сукном через сечение М—М. При прокатке происходит фильтрация воды вдоль сукна через сечение 0—0, причем скорость этого процесса не может быть выше u_c. Рост гидравлического давления по длине зоны II, особенно при входе в зону III, вызывает опасность разрушения структуры слоя (запрессовки). Увеличение количества "лишней" воды и связанная с ним опасность запрессовки возможны в результате большего ее притока с поступающим в зону II сукном и асбестоцементным слоем, когда они недостаточно предварительно обезвожены в процессе вакуумирования.

Количество воды, удаляемое при прокатке Q, зависит от исходной влажности материалов (сукно, асбестоцементный слой), давления P, скорости движения сукна u_c.

Аналитическая зависимость Q от основных параметров начального состояния сукна и асбестоцементного слоя и параметров прокатки выражается, по И.З.Волчеку и И.М.Фишеру, следующим образом:

$$Q = \kappa_1 \kappa_2 u_c \epsilon_{см} - \kappa_2 u_c \epsilon_{нс}, \qquad (5.35)$$

где $$\kappa_1 = \frac{\epsilon_{сн}}{\epsilon_{см}}; \quad \kappa_2 = \delta_c + \delta_0 \frac{K_{жс}}{K_{ж}},$$

где $\epsilon_{сн}$ — относительная деформация сукна в сечении водораздела Н—Н;

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 73 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/73

δ_c — начальная толщина сукна;

$\epsilon_{нс}$ — относительная деформация сукна, при которой сукно и асбестоцементный слой при их исходной влажности становятся водонасыщенными (остальные обозначения — см. выше).

Первый член уравнения (5.35) показывает, какое количество воды было бы удалено, если бы сукно и слой до прокатки были насыщены водой. Второй член характеризует количество воды, удаляемое из сукна и слоя перед прокаткой с помощью вакуумирования. При хорошем вакуум-обезвоживании слоя и сукна перед прессом могут быть приняты более высокие скорости фильтрации воды в сукне при входе в пресс, т.е. можно применять большие давления прессования или высокие скорости движения сукна и асбестоцементный слой большей толщины. Таким образом, интенсивное вакуум-обезвоживание, само по себе мало влияя на окончательную влажность сырого полуфабриката, позволяет повысить производительность и качество продукции.

Другая возможность заключается в увеличении расхода воды в сечении 0—0 пресса, т.е. в уменьшении фильтрации воды в сукне в этом сечении за счет дополнительного выхода воды из зоны III. Этот путь возможен при использовании малосжимаемых сукон, подкладных сеток на опорном валу, пресс-валов с канавками и т.п.

Важным путем интенсификации процесса обезвоживания и уплотнения асбестоцементного слоя и сукна в прессе является улучшение фильтрационных свойств технических сукон как поперек (сквозь сукно), так и вдоль его нитей. Это позволяет увеличить количество воды, которое можно удалить в прессе при невысоких градиентах напора воды в сукне и слое на входе в зону сжатия и поэтому без структурных нарушений слоя.

Все приведенное выше свидетельсвует о взаимосвязанности режимов вакуумирования и уплотнения прокаткой при формовании асбестоцемента на круглосеточных машинах. Опыты И.З.Волчека и И.М.Фишера, направленные на выяснение сравнительной роли вакуумной и прессовой части в обезвоживании слоя и сукна (артикул 114) на листоформовочной машине СМ-943 (скорость сукна 49 м/мин, разрежение в вакуум-коробке 350—400 мм рт. ст.), дали следующие результаты. Количество воды, удаляемое на 1 м ширины машины л/с, составляет: при вакуумировании 1,28, в том числе из слоя 0,33 и из сукна 0,95; при прокатке в прессовой части 0,36, в том числе из слоя 0,25 и из сукна 0,11.

Таким образом, количество воды, удаляемой на листоформовочной машине СМ-943 вакуум-системой при указанном разрежении, в 3,5—4 раза больше количества воды, удаляемой тремя пресс-валами. Из общего количества воды, удаляемой при вакуумировании, около 75% составляет вода, извлеченная из сукна,

и 25% из асбестоцементного слоя. В то же время из общего количества воды, отжатой в прессовой части, вода из слоя составляет примерно 70%, а из сукна — 30%.

Следовательно, при вакуумировании обезвоживается главным образом техническое сукно, а при прокатке в прессовой части — асбестоцементный слой. Вместе с тем и из слоя при вакуумировании удаляется примерно на 30% больше воды, чем в прессовой части.

Роль основного и дополнительных пресс-валов в обезвоживании слоя и сукна может быть проиллюстрирована следующими экспериментальными данными: при скорости сукна порядка 50 м/мин соотношение количеств воды, удаляемых основным пресс-валом, первым дополнительным пресс-валом и вторым дополнительным пресс-валом, составляет примерно 1:2:2. Все эти данные убедительно свидетельствуют о том, что интенсификация процессов обезвоживания и уплотнения асбестоцементного слоя в прессе связана также с качеством технических сукон.

Коэффициенты фильтрации воды вдоль и поперек поверхности сукон (K_1, K_2) находятся в обратной зависимости от их деформации ϵ_c, причем сукна лучшего качества отличаются не только большими значениями K_1 и K_2 при $\epsilon_c = 0$. На них, кроме того, меньше влияют указанные зависимости. Как показали наши исследования с Л.П.Булановой и В.В.Пошехновым, для сукон улучшенного качества отношение $\Delta K/\Delta\epsilon_c$ в среднем в два раза ниже, чем для сукон среднего качества.

Тканые сукна улучшенного качества должны при толщине 5—6 мм и развесе около 1600 г/м^2 иметь разрывную прочность (по утку) для полоски 50х200 мм не менее 600 кгс и прочность при истирании (на приборе ИТ-3М) не менее 1300 циклов. Фильтрационные свойства сукон должны иметь следующие показатели: водоупорность не более 20 мм вод.ст., коэффициент фильтрации в сжатом состоянии (относительная деформация 50%) не менее $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ см/с, воздухопроницаемость (при перепаде давления 5 мм вод.ст) не менее 200 л/(м^2 · с). Удлинение сукна за время работы на листоформовочной машине должно быть не более 6—8%, а усадка по ширине не более 3—5%.

Лучшими фильтрационными свойствами, высокой прочностью, эластичностью и долговечностью обладают современные иглопробивные сукна. Чтобы предотвратить нарушение структуры асбестоцементного слоя при прокатке, они имеют на поверхности участки "повышенного давления" — узелки, которые способствуют увеличению сцепления первичных слоев. Применение вибрационных игольчатых спринклеров, работающих под большим давлением, обеспечивает не только хорошую очистку сукна, но и восстановление структуры его уплотненных (забитых) участков.

I0-2II

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 74 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/74

При эксплуатации технических сукон важно, чтобы размеры пор не уменьшались бы вследствие его искривления, фиксируемого по искривлению контрольной линии. Так, по данным Ноулза, искривление контрольной линии на 8—16% вызывает уменьшение пористости сукна на 4—6%. Это приводит к ухудшению фильтрационных свойств сукон и одновременно создает условия для нежелательной разнотолщинности асбестоцементного ската (трубы).

Второй критический режим также приводит к нарушению целостности слоя, характеризуется значительным удлинением уплотненного материала и наступает, когда максимальное давление в зоне уплотнения превышает некоторую величину [9, 12]. В этом случае при достижении навиваемым на форматную скалку (барабан) слоем достаточной толщины увеличивается суммарное растягивающее напряжение в слое, что следует учитывать. Начало удлинения характеризуется потерей связности навитого на скалку уплотненного асбестоцемента с поверхностью сукна и скалки. После потери связности общее растягивающее усилие, действующее на слой при практически применяемых режимах прокатки, не должно превышать 0,8—0,5 R_p. Условие уплотнения асбестоцементного слоя, при котором отсутствует его удлинение, выражается, по Е.Е.Савицкому, [73] в следующем виде:

$$\sigma \left(\frac{2\mu_c'}{\delta_x} - \frac{2x\epsilon_{см}}{l_y^2} K_{жс} \right) + \frac{1{,}5\mu_b' P_0}{\delta_x} - \frac{2{,}3\delta_0 \epsilon_м R_p K}{l_y^2 \delta_x} \geq 0, \qquad (5.36)$$

где σ — нормальное давление, действующее на слой;

μ_c', и

μ_b — коэффициенты трения покоя слоя о сталь и сукно;

δ_x — толщина слоя в рассматриваемом сечении x зоны уплотнения;

P_0 — сила прилипания слоя к стали;

R_p — прочность слоя на разрыв;

$K_{ж.с}$ — коэффициент жесткости сукна;

x — координата сечения.

Наиболее вероятно, как это видно из формулы (5.36), значительное удлинение слоя в начале зоны уплотнения, где $\sigma = 0$; поэтому во избежание удлинения слоя при повышении уплотняющего воздействия σ необходимо применять сукна с повышенной жесткостью (пониженные значения $\epsilon_{см}$); способствовать увеличению силы прилипания слоя к стали, что, в частности, достигается при нанесении на поверхность стальных форматных скалок и барабанов рифления (насечки); повышать прочность слоя R_p за счет правильного подбора и стабильности состава смески асбеста, условий ее распушки и приготовления асбестоцементной суспензии, а также ограничения толщины слоя δ_0.

Особое значение второй критический режим имеет при выборе режима работы прессовой части трубоформовочных машин. Зависимость линейного давления прессования $P_{лин}$ от толщины навиваемого слоя δ_0 (принимая приближенно, что $\delta_0 \approx \delta_{max} \approx \delta_x$), выведенная из условия второго критического режима, имеет, по Е.Е.Савицкому, вид

$$P_{лин} = \frac{\kappa R_p}{\frac{A}{l_y} - \frac{\mu_b^D + \mu_c^D}{\delta_0}}, \qquad (5.37)$$

где μ_c^D и

μ_b^D — коэффициенты трения скольжения слоя о сталь и сукно;

к — коэффициент (к = 0,8 — 0,9);

A — коэффициент, зависящий от δ_0.

Как следует из уравнения (5.37), по мере увеличения суммарной толщины навитого на форматную скалку асбестоцемента δ_0, линейное давление прессования $P_{лин}$ необходимо уменьшать. Следует в этой связи отметить, что с увеличением δ_0 рост l_y и A имеет меньшее влияние на $P_{лин}$. Для расчетов режимов прессования асбестоцементных труб с учетом второго критического режима рекомендуют уравнение (5.38):

$$P_{лин} = \frac{R}{\frac{A}{\delta} + \frac{\kappa}{\delta}}, \qquad (5.38)$$

где R = (0,8 — 0,9) R_p (ориентировочная величина R = = 2,8 кгс/см² при γ = (1,5 —1,6) г/см³;

к — суммарный коэффициент трения [к = 0,75 + 0,7 $(1 - e^{-50\delta})$];

δ — толщина навитого слоя асбестоцемента;

A — коэффициент, равный $\frac{8{,}96 + 12{,}88e^{-120\delta}}{D}$.

Таким образом, $P_{лин}$ для труб больших диаметров должно быть иным по сравнению с $P_{лин}$ для труб мелких диаметров; при формовании труб определенного сортамента $P_{лин}$ снижается по мере навивания стенки трубы. Более точно режимы

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 75 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/75

работы прессовой части формовочных машин следует устанавливать с учетом не только критических режимов, но и качества применяемого сырья, условий его подготовки, конструктивных особенностей формовочных машин, сортамента формуемых изделий и физико-механических свойств, которыми они должны обладать.

Влияние сырья и технологических факторов. О влиянии сырья и его подготовки на способность отфильтрованных асбестоцементных слоев к обезвоживанию и уплотнению можно судить по общим положениям, изложенным выше.

Компрессионные свойства отфильтрованных и вакуумированных асбестоцементных слоев на асбестах 3–6-го сорта при однократном уплотнении плоским штампом до обычной степени (γ = = (1,6 – 1,7) г/см^3 характеризуются следующими данными: сжимаемость ϵ = 0,35 – 0,45; упругая деформация ϵ_y = 0,02 – 0,03; остаточная деформация ϵ_o = 0,33 – 0,43. Влияние физических и физико-химических свойств хризотил-асбеста сказывается следующим образом: у слоев на асбестах первой группы по сравнению со слоями на асбестах второй группы сжимаемость и остаточные деформации выше соответственно в 1,17 и 1,22 раза, а упругие деформации ниже в 1,28 раза.

При циклическом уплотнении слоев, как следует из приведенных выше данных, сжимаемость и пластическая деформация возрастает, а упругая деформация уменьшается, однако различия во влиянии физико-химических свойств асбеста сохраняются. Меньшая сжимаемость и более высокие упругие деформации асбестоцементных слоев на хризотил-асбесте второй группы связаны с его повышенной водо- и воздухоудерживающей способностью.

Химико-минералогический состав цемента, его микроструктура и дисперсность (фракционный состав) существенно влияют на способность отфильтрованных слоев к обезвоживанию и уплотнению. Так, при повышении содержания в клинкере быстрогидратирующего C_3A влажность отфильтрованного и вакуумированного асбестоцементного слоя повышается. Перевод с помощью добавки гипса гидроалюминатов кальция в гидросульфоалюминаты кальция, характеризующиеся меньшей удельной поверхностью, должен уменьшить этот отрицательный эффект.

Отрицательное влияние C_3A на водоудерживающую способность асбестоцементных паст, по данным НИИцемента [67], уменьшается при повышенном содержании C_3S (> 58%) и сумме $C_3A + C_4AF \geq 20\%$. Повышенное содержание в клинкере R_2O приводит к повышению содержания Al_2O_3 в жидкой фазе, что равносильно увеличению содержания C_3A. Водоудерживающая способность отфильтрованных слоев повышается при ухудшении микроструктуры клинкера, например, вследствие восстановительного обжига (повышенное количество FeO), что

связано, как показано нами с В.Н.Лопатиным, с нежелательным изменением в начальной гидратационной активности силикатных и алюминатных фаз цемента.

Повышение удельной поверхности цемента, особенно содержания в нем фракций менее 10 мкм, неблагоприятно отражается на обезвоживании и уплотнении слоев и объемной массы затвердевших листов (рис.5.8). С учетом характера микроструктуры клинкеров можно также предполагать, что повышение удельной поверхности цемента в бóльшей мере увеличивает и без того высокую начальную гидратационную активность C_3A, чем C_3S.

Ограничение удельной поверхности цемента до 2200–2800 см^2/г, особенно при повышенном содержании в цементе C_3A или хризотил-асбеста второй группы, позволяет, как показано Г.С.Блохом и Т.М.Славиной и нами с Е.С.Михалевской [81], улучшить процессы обезвоживания и уплотнения слоев и получать изделия с необходимыми физико-механическими показателями. Влияние различных технологических факторов, таких, как толщина слоя, скорость движения технического сукна, степень предварительного обезвоживания технического сукна и слоя вакуумированием и др. было рассмотрено выше при изложении общих закономерностей процесса уплотнения асбестоцементного слоя прокаткой на техническом сукне. Ниже приводятся дополнительные сведения по данному вопросу.

Необходимость учета взаимосвязи параметров скорости движения сукна с режимом работы прессовой части с целью получения листовых изделий с улучшенными физико-механическими свойствами была показана Г.С.Блохом и И.Н.Иорамашвили. Характер взаимосвязи показателей скорости движения сукна и режима работы прессовой части, обеспечивающей достижение лучшей прочности при изгибе затвердевших образцов, при прочих равных условиях не является постоянным, а изменяется в зависимости от скорости движения сукна. Так, при невысокой скорости сукна (45 м/мин) лучшие результаты были получены при более интенсивных режимах прессовой части, а при более высокой скорости (54 м/мин) указанное влияние сводится к минимуму при общем снижении максимальных показателей прочности.

Улучшение работы прессовой части листоформовочных машин может быть достигнуто в соответствии с исследованиями И.З.Волчека и И.М.Фишера путем перехода от постоянного режима давления основного пресс-вала, которое обычно составляет 40–50 кгс/см, на переменный. При этом учитывалось, что первые и последние слои прокатываются разное число циклов на форматном барабане и имеют соответственно резко различную влажность. Так, например, первый слой, пройдя одну прокатку, имеет влажность 29–31%, а после 5–6 прокаток влажность этого же слоя в накате снижается до 20–22%. Поскольку количество воды,

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 76 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/76



Рис.5.8. Зависимость водоудерживающей способности отфильтрованных и уплотненных асбестоцементных паст а и объемной массы затвердевших асбестоцементных листов ВО б от содержания в цементе фракции менее 10 мкм

удаленной из каждого слоя за одну прокатку, примерно постоянно, то, следовательно, на последнем обороте форматного барабана из наката удаляется воды примерно вдвое больше, чем при первом обороте, когда прокатывается только один первый слой. Отсюда следует, что из условий первого критического режима следует применять повышенные удельные давления в начале формования наката и более низкое в конце. Экспериментальные данные, полученные на листоформовочной машине СМ-942 при режимах постоянного давления (42 и 63 кгс на 1 см длины) и переменного (начальное 68 и конечное 50 кгс на 1 см длины), подтвердили эти предположения. Повышение предела прочности при изгибе листов при использовании режима переменного давления составило 10—12%, причем этот эффект связан с улучшением структуры материала, о чем свидетельствует увеличение коэффициента прочности.

* * *

Повышение производительности формовочных машин — одна из основных задач работников асбестоцементной промышленности. С этой целью совершенствуются действующие, а также разрабатываются новые типы этих машин. Чтобы обеспечить повышенную производительность действующих круглосеточных листоформовочных машин с доведением скорости движения технического сукна до 70—75 м/мин, необходим комплекс мероприятий, включающий:

увеличение производительности сеточной части (внедрение "чулочных" сеток, повышение давления воды в спринклерах для промывки сукон и сеток);

повышение концентрации асбестоцементной суспензии до 17—18% с соответствующей установкой осциллирующих устройств и регулирование потоков суспензии в ваннах сетчатых цилиндров;

интенсификацию вакуум-обезвоживающей части машин за счет установки перевернутых вакуум-коробок (после отжимных валов), а также дополнительных основных вакуум-коробок с повышением глубины вакуумирования до 450—500 мм рт.ст.;

интенсификацию работы прессовой части на основе применения валов с канавками или с подкладной сеткой, а также малосжимаемых технических сукон с повышенной фильтрационной способностью (иглопробивные сукна на основе синтетических волокон).

Актуальным является создание листоформовочных машин производительностью 10—12 тыс. усл. плиток в час, что требует проведения фундаментальных научных и конструкторских работ. Повышение производительности и качества асбестоцементных труб достигается при использовании современных двухцилиндровых асботрубных машин [86]. Должны быть также усовершенствованы и внедрены системы автоматического управления (АСУТП) формовочных машин.

5.3. ПРОФИЛИРОВАНИЕ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ЛИСТОВ

5.3.1. Поведение асбестоцементного полуфабриката при профилировании

Асбестоцементные листы, используемые в ограждающих конструкциях, подвергаются преимущественно изгибающим нагрузкам.

Профилирование свежесформованных листов с приданием им, как правило, волнистой формы имеет целью увеличить их несущую способность, оцениваемую моментом сопротивления (волны) $W_в$:

$$W_в = \frac{2J_в}{h+\delta}, \qquad (5.39)$$

где $J_в$ — момент инерции волны (определяется графоаналитическим способом);

h — высота волны и δ — толщина листа.

В процессе профилирования (волнировки) свежесформованный полуфабрикат подвергается изгибу, при котором наружные слои (выше нейтральной оси) растягиваются, а внутренние (ниже нейтральной оси) сжимаются.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 77 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/77

Г.С.Блохом и М.С.Нейфельдом [15] были изучены физико-механические характеристики свежесформованного листового полуфабриката, предназначенного для изготовления волнистых листов, полученного в производственных условиях на круглосеточных листоформовочных машинах. При изучении зависимости "напряжение растяжения – деформация" ($\sigma_р = f(\epsilon_р)$) эти исследователи установили, что асбестоцементный полуфабрикат не является линейно-упругим телом и не подчиняется закону Гука, так как во всем диапазоне деформаций удлинения преобладает пластическая, которая составляет 75–80% от общей деформации. При этом в сильном направлении полуфабрикат обладает более высокими упругими свойствами, чем в слабом. Соответственно функция $\sigma_р = f(\epsilon_р)$ имеет следующие значения:

а) при испытании в сильном направлении

$$\sigma_р = (-0{,}0207\,\epsilon_р^2 + 0{,}455\,\epsilon_р),\ кгс/см^2; \qquad (5.40)$$

б) при испытании в слабом направлении

$$\sigma_р = (-0{,}022\,\epsilon_р^2 + 0{,}374\,\epsilon_р)\ кгс/см^2. \qquad (5.41)$$

Изменение скоростей деформирования от 0,05 до 10 см/с не сказалось на предельных напряжениях и деформациях.

При свободном изгибе зависимость относительного удлинения при растяжении наружных слоев $\epsilon_{р.и}$ от толщины листа δ и радиуса изгиба r выражается следующим уравнением:

$$\epsilon_{р.и} = \frac{\delta - x}{r + x}, \qquad (5.42)$$

где x – расстояние от цилиндрической поверхности до нейтральной оси.

Если принять, что нейтральный слой проходит через середину сечения, что с известным приближением можно допустить с учетом относительной малой толщины асбестоцементных листов, то

$$\epsilon_{р.и} = \frac{\delta}{2r + \delta}, \qquad (5.43)$$

а если пренебречь в знаменателе толщиной листов из-за ее малой величины по отношению к диаметру формующей поверхности, то

$$\epsilon_{р.и} = \delta/2r. \qquad (5.44)$$

Поведение полуфабриката при профилировании оценивают по коэффициенту гибкости или показателю пластичности.

Коэффициент гибкости (иногда называемый коэффициентом

пластичности) K_ϵ, по И.И.Бернею [9], рассчитывают по формуле

$$K_\epsilon = \delta/r_к, \qquad (5.45)$$

где $r_к$ – критический (минимальный) радиус, при котором на поверхности листа образуются трещины.

Показатель пластичности (иногда называемый показателем профилируемости) $П_п$ определяют с учетом структурно-механических характеристик полуфабриката путем определения его деформаций, развивающихся во времени в условиях однородной сдвигающей и постоянной сжимающей нагрузок, и рассчитывают по формуле

$$П_п = \epsilon_0^{max} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_y}\right)_{ср}, \qquad (5.46)$$

где $\left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_y}\right)_{ср}$ – усредненные по всему диапазону нагрузок, вплоть до разрушающей, отношения пластической ϵ_0 и упругой ϵ_y деформаций;

ϵ_0^{max} – предельная пластическая деформация (все значения деформаций относительные).

Таким образом, показатель пластичности характеризует не только способность полуфабриката к большим деформациям при растяжении (без образования дефектов-трещин), но и к сохранению приданной формы после снятия нагрузки. Фирма "Джонс Мэнвилл" и некоторые западноевропейские предприятия пластичность (гибкость) свежесформованных асбестоцементных образцов определяют по величине их прогиба при постоянной нагрузке [94].

Деформирование свежесформованного асбестоцемента, даже когда оно не сопровождается появлением видимых признаков разрушения (трещин), приводит к нежелательным структурным изменениям в материале, которые ухудшают его механические свойства в затвердевшем состоянии. Снижение прочности затвердевших асбестоцементных образцов ΔR, %, подвергнутых в свежесформованном состоянии удлинению при растяжении или изгибу, удовлетворительно описывается следующими зависимостями (Г.С.Блох, М.С.Нейфельд) [15]:

а) при растяжении и испытании в сильном направлении

$$\Delta R = -0{,}0208\,\epsilon_р^3 + 0{,}33\,\epsilon_р; \qquad (5.47)$$

б) при растяжении и испытании в слабом направлении

$$\Delta R = -0{,}028\,\epsilon_р^3; \qquad (5.48)$$

в) при изгибе и испытании в слабом направлении

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 78 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/78

$$\Delta R = -224{,}7\ (\delta/r)^2, \qquad (5.49)$$

где δ/r — отношение толщины материала к огибаемому радиусу.

При удлинениях $\epsilon_р$ полуфабриката в сильном направлении на 7–8% и в слабом на 5–6%, а также при значениях $\delta/r > 0{,}15$ механическая прочность затвердевшего асбестоцемента снижается более чем на 5%. Можно полагать, что при пропаривании сволнированных листов, особенно без предварительной выдержки в нормальных условиях, вследствие возникающих в этом процессе дополнительных внутренних напряжений результаты будут еще более отрицательными. Предельно допустимые деформации растяжения свежесформованного полуфабриката при свободном изгибе весьма близки к предельным деформациям при осевом растяжении (различие составляет 2%). Если принять для слабого направления $\epsilon_{ри} = 6{,}5\%$ ($\Delta R = 5\%$), то предельно допустимые значения δ/r составляют: при растянутой лицевой поверхности $\leqslant 0{,}131$ и при растянутой маркированной поверхности $\leqslant 0{,}128$.

Свежесформованный полуфабрикат при волнировании может также разрушаться в сжатой зоне. За критерий разрушения в сжатой (при изгибе) зоне было принято гофрообразование на наружной поверхности с признаками видимого расслоения. Такое влияние наблюдается при значениях δ/r, которые намного больше, чем для растянутой зоны. Соответственно предельные деформации сжатия $\epsilon_{сж}$ составят 11,7%.

В процессе волнирования в механизмах ступенчатого воздействия (скальчатые волнировщики) помимо рассмотренных напряжений от изгиба полуфабрикат претерпевает дополнительные напряжения от действия соответственно массы участков, заключенных между гребнями волн при выстилке ее на форму перед волнированием, а также под влиянием ряда других факторов. В связи с тем что кривизна профилей волнистых листов близка к критической (см. ниже), эти дополнительные напряжения могут оказаться достаточными для разрушения материала, что подтверждается повышенным количеством брака по трещиноватости при волнировании листов скальчатыми механизмами.

В ряде известных агрегатов для волнирования использован способ так называемого несвободного (стесненного) изгиба на основе использования защитных полотен из малорастягиваемых материалов. Исследования Г.С.Блоха и М.С.Нейфельда [15] показали, что при совместном несвободном изгибе с помощью вакуума полуфабриката и тонкой металлической перфорированной пластинки, облегающей полуфабрикат с одной стороны, при δ/r до 0,3 относительные деформации не достигают критических значений. Относительная потеря прочности затвердевших листов, подвергнутых в свежесформованном состоянии такому несвободному изгибу, оказывается примерно в два раза меньше, чем аналогичная потеря прочности при свободном изгибе. Зависимость $\Delta R = f(\delta/r)$ в этом случае выражается следующими уравнениями:

а) при стесненной растянутой лицевой поверхности

$$\Delta R = -e^{8{,}2\,\delta/r} + 1; \qquad (5.50)$$

б) при стесненной растянутой, имеющей отпечаток сукна поверхности

$$\Delta R = -e^{8{,}7\,\delta/r}. \qquad (5.51)$$

Следует отметить, что независимо от способов волнирования и механизмов, при помощи которых осуществляют эту операцию, после прекращения действия рабочих органов сволнированный лист некоторое время свободно лежит на профильном основании. При этом внутренние напряжения, вызванные упругой деформацией при изгибе полуфабриката в процессе волнирования, способны вызвать искажение профиля. Такое искажение во многом зависит от механических свойств полуфабриката, а следовательно, состава смески асбеста, степени ее распушки и количества асбеста в асбестоцементной смеси, свойств цемента и объемной массы (влажности) полуфабриката, а также от его толщины и геометрических размеров профиля. Таким образом максимальное сохранение требуемой конфигурации профиля может быть достигнуто при использовании волнировочных аппаратов, учитывающих упругую деформацию полуфабриката. Это особенно важно, когда между листами при волнировании и предварительном твердении нет прокладок.

Сохранению формы способствует последующее после упругопластического изгиба приложение к материалу растягивающей нагрузки. На этой основе для беспрокладочных поточно-механизированных линий для производства волнистых листов были созданы калибровочные устройства.

5.3.2. Основы выбора рационального профиля асбестоцементных волнистых листов

Принципы выбора рационального профиля волнистых листов были предложены П.Н.Соколовым [78]. В этом направлении многое было сделано в дальнейшем И.З.Волчеком, Л.Н.Пицкелем и М.Б.Рабей [24]. Профиль и размеры волнистых листов принято характеризовать следующими величинами (рис.5.9): высота волны h, шаг волны $s_в$, толщина листа δ, радиус средней оси волны r_0, длина плоской вставки a, расстояние между гребнями крайних волн b_0, расстояние от ближайшего гребня волны до перекрывающей кромки b_1, то же, до перекрываемой кромки b_2, ширина листа B и длина листа L.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 79 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/79

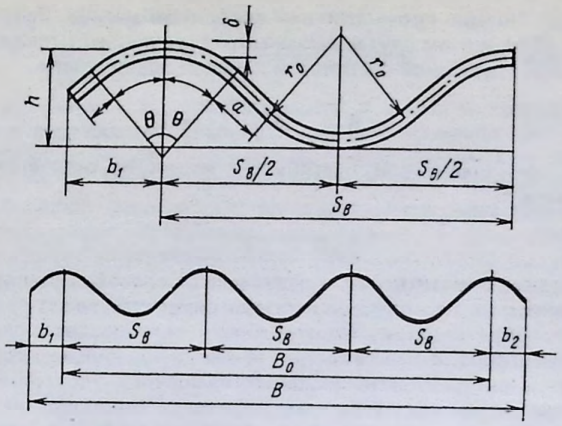


Рис.5.9. Волнистый асбестоцементный лист (обозначения отдельных параметров)

Профиль волнистых листов выбирают с учетом показателя технологичности ν, несущей способности, оцениваемой моментом сопротивления $W_в$, плотности ограждения (после монтажа листов), зависящей от площади серповидного зазора F_s, расхода асбестоцемента на 1 м^2 полезной площади покрытия Y и годовой производительности листоформовочной машины в расчете на полезную площадь покрытия $Q_{год}^{м^2}$.

Расчет указанных показателей проводится по формулам (5.44) и приводимым ниже:

$$\nu = \frac{r_0 + \frac{\delta}{2}}{\delta} \approx \frac{r_0}{\delta}; \qquad (5.52)$$

$$F_S = 2 r_0 \left(\operatorname{tg}\Theta - \frac{\pi\Theta}{180}\right); \qquad (5.53)$$

$$Y = \frac{10 L B_{разв} \delta}{(L - l) b_0}; \qquad (5.54)$$

$$Q_{год}^{м^2} = \frac{Q_{год}^{усл.пл}}{k_1} F_п, \qquad (5.55)$$

где l — перекрыша листа по длине;
Θ — угол наклона прямой вставки;

k_1 — переводной коэффициент листа в условных плитках;
$F_п$ — полезная площадь листа (остальные обозначения указаны выше).

Рассматривая формулу (5.44), можно установить, что для каждого принятого угла наклона плоской вставки (или половины центрального угла закругления волны Θ) момент сопротивления пропорционален высоте волны (поскольку момент инерции I пропорционален квадрату высоты волны). Так, увеличение высоты волны на 2 мм приводит к росту момента сопротивления на 1 м ширины листа на 6—7% (рис.5.10,а). Аналогичное воздействие оказывает и угол наклона прямой вставки; с изменением величины Θ на 2° значение W изменяется на 4% (рис.5.10,б). Однако влияние рассматриваемых геометрических характеристик профиля волнистых листов на показатель их технологичности, как это следует из формулы (5.52), носит иной характер. Поскольку r_0 уменьшается по мере роста h, то величина ν также снижается с ростом h. При этом ν уменьшается тем в большей степени, чем меньше центральный угол (рис.5.10,в). Таким образом, увеличение высоты волны способствует росту несущей способности листа, но вместе с тем снижает его технологичность, что повышает опасность образования волнировочных трещин и снижения прочности затвердевших листов.

Выше приводились результаты исследования потери прочности асбестоцементных образцов ΔR в зависимости от отношения δ/r. В работе [24] эти исследования были продолжены при испытании листов пяти типов профилей (ВО, УВ, ВУ, УВМ, СЕ), изготовленных в обычных производственных условиях и имевших объемную массу в пределах 1,64—1,8 г/см^3, причем величину ΔR сопоставляли с показателем их технологичности r/δ и отношением высоты к толщине сечения h/δ.

Зависимость отношения прочности при изгибе волнистых и плоских образцов в поперечном направлении $\Delta R_1 = R_{ив}'/R_и'$, совпадающем с преимущественной ориентацией асбеста, является функцией отношения радиуса закругления волны к толщине (показателя технологичности) и представляет собой кривую, приближающуюся при $r = \infty$ к асимптоте, имеющей значение $\Delta R_1 = 1$ (рис.5.10). Однако при значениях r/δ, характерных для практических условий, указанная зависимость может быть, по М.Б.Рабей [68], с достаточной точностью описана уравнением прямой

$$\Delta R_1 = 0{,}0267\, r/\delta + 0{,}764. \qquad (5.56)$$

Потеря предела прочности при изгибе волнистых образцов в продольном направлении $\Delta R_2 = R_{ив}''/R_и''$ зависит при прочих равных условиях от высоты h и толщины δ сечения (рис.5.10). Указанная зависимость (коэффициент корреляции 0,8) описывается уравнением

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 80 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/80

$$\Delta R_2 = 1{,}025 - 0{,}025\, h/\delta. \qquad (5.57)$$

Как следует из формул (5.54) и (5.55), профиль волнистых листов существенно влияет также на расход асбестоцемента на 1 м² полезной площади покрытия и соответственно на производительность листоформовочной машины в расчете на полезную площадь покрытия. Приведенные на рисунке данные указывают на то, что эти показатели ухудшаются с ростом высоты волны и угла наклона прямой вставки. Таким образом, выбор оптимального профиля волнистых листов должен решаться на основе многофакторной зависимости, включающей строительно-технические, технологические и технико-экономические факторы.

В л и я н и е с ы р ь я и т е х н о л о г и ч е с к и х ф а к т о р о в. Возможность выпуска доброкачественных листов с повышенной высотой волны и соответственно несущей способностью, а также без нарушений структуры материала, приводящих к снижению прочности и долговечности изделия, существенно зависит от предельной величины ϵ_p в растянутой зоне. В свою очередь предельная величина деформаций растяжения ϵ_p определяется пластическими свойствами материала, которые зависят от качества и количества асбеста, степени его распушки, минералогического состава и дисперсности цемента, состава и температуры оборотной технологической воды, а также от плотности "сырого" асбестоцементного листа (Т.М.Беркович с сотрудниками, И.И.Берней, И.З.Волчек и М.Б.Рабей и др.).

Влияние содержания асбеста 5—6-го сорта на показатель пластичности (Т.М.Беркович и З.Г.Мишель) указывает на экстремальный характер этой зависимости, достигающей максимума при 15—18% дозировке асбеста (табл. 5.2).

Как следует из опытов, проведенных М.Б.Рабей на Белгородском и Брянском комбинатах асбестоцементных изделий (табл.5.3), снижение сортамента асбеста существенно повышает требования к технологичности профиля листов и тем самым зат-

Таблица 5.2. Влияние содержания асбеста на структурно-механические свойства свежесформованного асбестоцемента

Показатель	Содержание смески асбеста 5—6-го сорта в асбестоцементной смеси, %								
	0,5	1	3	6	10	15	18	22	30
ϵ_0^{max}	0,068	0,104	0,112	0,259	0,47	0,491	0,493	0,507	0,397
$(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_y})_{ср}$	5,15	5,19	5,26	6,22	6,72	6,96	6,98	6,02	4,31
$П_п$	0,35	0,54	0,59	1,61	3,16	3,42	3,44	3,05	1,71

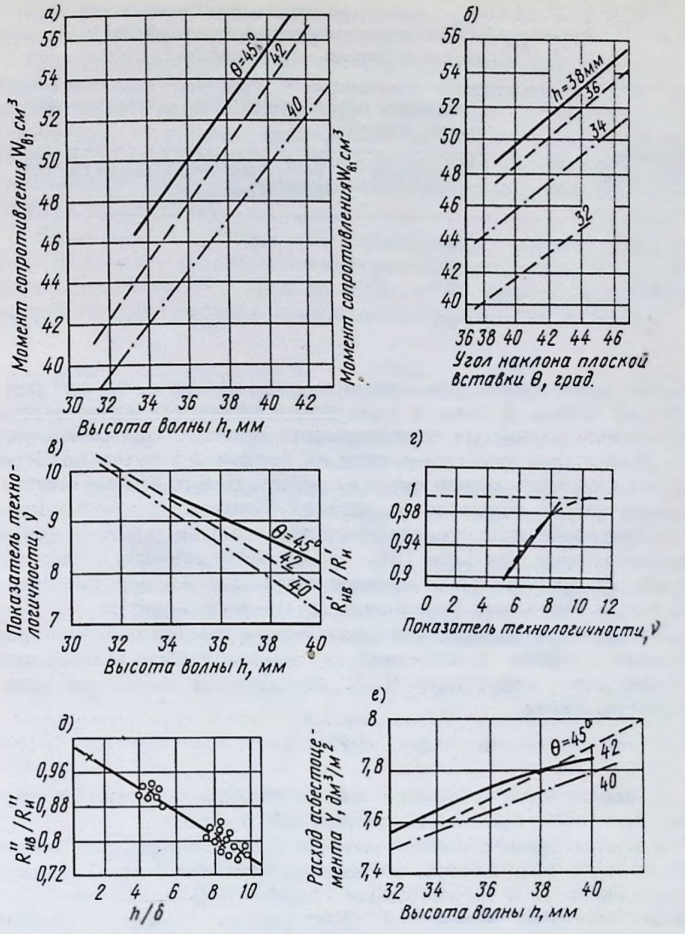


Рис.5.10. Зависимость характеристик волнистых асбестоцементных листов от их профиля

а – зависимость момента сопротивления $W_в$ 1 м сечения от высоты волны h; б – зависимость момента сопротивления $W_в$ 1 м сечения от угла наклона плоской вставки Θ; в – зависимость показателя технологичности ν от высоты волны h; г – влияние показателя технологичности ν на потерю прочности при волнировании в поперечном направлении; д – влияние отношения высоты волны h к толщине листа δ на потерю прочности при волнировании в продольном направлении; е – зависимость расхода асбестоцемента на 1 м² полезной площади V от высоты волны h (толщина листов 5,5 мм)

Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/81

Таблица 5.3. Рекомендуемые предельные минимальные показатели технологичности профилей волнистых асбестоцементных листов

Объемная масса, г/см^3	Показатель технологичности при использовании смесок асбеста	
	5–6-го сорта	5–6-го сорта с добавкой 15–20% 3–4-го сорта
1,5	6	5
1,6	6,5	5,7
1,7	7,1	6,5

рудняет возможность повышения высоты волны и несущей способности листов. В связи с этим важно обеспечить возможность формования волнистых асбестоцементных листов при минимальных показателях технологичности их профилей ν путем подбора состава асбестоцементной смеси на асбесте 5–6-го сорта и использования других волокнистых добавок. Считают, что на пластичность полуфабриката существенно влияет степень равномерности распределения в нем воды [95]. В этой связи улучшение распушки асбеста, приводя к уменьшению числа крупных пор, заполненных водой, уменьшает трещиноватость волнистых листов.

Зависимость минимально допустимого показателя технологичности профиля от объемной массы полуфабриката хорошо (коэффициент корреляции 0,89) описывается линейным уравнением регрессии

$$\nu = a\gamma_0 \cdot 10^{-3} + b. \qquad (5.58)$$

С повышением объемной массы требования к показателю технологичности профиля возрастают (см. табл.5.3).

В соответствии с исследованиями П.А.Ребиндера, С.В.Шестоперова и их сотрудников, системы на цементах с повышенным содержанием C_3A на начальных стадиях гидратации являются менее жесткими вследствие своеобразного эффекта смазки коагуляционными структурами гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов кальция.

П.Хензель [95] считает, что пониженная пластичность асбестоцементных листов, изготовленных на цементе с малым количеством C_3A, связана с недостаточной их влажностью (< 23–25%) вследствие снижения водоудерживающей способности отфильтрованных асбестоцементных слоев. Изучение влияния C_3A/C_3S в портландцементах на показатель пластичности асбестоцемента $П_п$ показало (Т.М.Беркович и З.Г.Мишель), что

в ряде случаев наблюдается экстремальный характер этой зависимости с оптимумом при 0,1–0,15.

При этом следует также учитывать влияние C_3A и гипса на скорость гидратации C_3S и возможность повышения роли гидросиликатов кальция в структуре гидратной смазки. В связи с этим как было нами установлено наличие определенного количества гипса в цементе, а также насыщение им оборотной технологической воды — необходимое условие для хорошей профилируемости листов.

Увеличение в цементе содержания тонких фракций (< 10 мкм) и соответственно повышение его удельной поверхности (в пределах от 2000 до 4000 см^2/г) снижает его способность к профилированию (уменьшаются значения $П_п$ и K_ϵ):

Удельная поверхность, см^2/г	2000	3000	4000
$П_п$	3,4	2,7	1,9

Снижение $П_п$ при высокой удельной поверхности цемента, по-видимому, вызывается ростом внутреннего трения в системе в результате увеличения суммарной площади контактов твердых частиц. На величину $П_п$, как показали лабораторные и производственные опыты, существенно влияют также температура технологической воды и длительность предварительной гидратации цемента в асбестоцементной суспензии, причем эта зависимость также имеет экстремальный характер.

Повышение пластичности асбестоцементного полуфабриката в результате оптимизации предварительной гидратации в соответствии с общими закономерностями, характерными для дисперсных систем (М.И.Хигерович с сотрудниками), связано с увеличением в системе количества связанной адсорбированной воды. При использовании стандартных портландцементов (ГОСТ 9835-77) оптимальная температура технологической воды достигает 40–50° С. Что касается длительности предварительной гидратации, то ее необходимо снижать по мере роста содержания C_3A в цементе, а также при увеличении гидратационной активности C_3S, причем с увеличением длительности этого процесса сверх допустимого температуру технологической воды нужно также уменьшать.

Экстремальный характер приведенных зависимостей (П.А.Ребиндер, Е.Е.Сегалова), по-видимому, связан с тем, что наряду с увеличением количества "смазки" из коллоидно-дисперсных гидратных новообразований наблюдается постепенный переход их структуры (контактов) из подвижной — коагуляционной — в жесткую — кристаллизационную.

11-211

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 82 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/82

Уплотнение полуфабриката, сопровождающееся повышением адгезии отфильтрованных слоев, в том числе вследствие отжатия влаги из зоны контакта частиц, также понижает его пластичность (см. выше). Это свидетельствует о необходимости оптимизации состава и дисперсности сырьевых компонентов и режимов их подготовки и указывает на целесообразность пластификации полуфабриката при изготовлении изделий с малым отношением r/δ. В этих целях можно использовать соответствующие поверхностно-активные добавки, например, на основе сульфолигнатов кальция, предпочтительнее в комбинации с добавками — ускорителями твердения.

5.4. ПРЕССОВАНИЕ КРУПНОРАЗМЕРНЫХ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ЛИСТОВ

Крупноразмерные прессованные листы широко используют для производства эффективных сборных конструкций. На ряде предприятий установлены поточно-механизированные линии, оборудованные прессами мощностью 20000 тс для производства листов длиной 2,4; 3; 3,3 и 3,6 м, шириной 1,5 м и толщиной от 4 до 10 мм и более.

Исследования, проведенные Ю.Н.Желдаковым с сотрудниками [51], показали, что ведущими факторами режима прессования свежесформованных асбестоцементных образцов являются скорость подъема давления, удельное давление прессования, влажность исходного полуфабриката и время выдержки под давлением (рис.5.11), причем для каждого из указанных параметров имеются оптимальные значения, которые являются взаимосвязанными. В частности, влажность свежесформованного полуфабриката w и скорость подъема давления u связаны следующим образом:

$$u = \frac{m}{w} - n, \qquad (5.59)$$

где m и n — коэффициенты. Оптимальные режимы прессования листов не должны выходить за границу первого критического состояния, при котором структура листа нарушается вследствие недопустимо высокого гидродинамического напора H воды, отпрессовываемой из листа. В работе [51] получено уравнение для расчета величины H:

$$H = \frac{u}{K_{уп}\,\gamma_1}\left[\frac{x}{2}(l-x) - \frac{4l^3}{\pi^3} \times \sum_{i=1,3,5\ldots} \frac{1}{i^3} \sin\frac{i\pi x}{l} e^{-\frac{K_{уп} i^2 \pi^2 \tau^2}{l^2}}\right], \qquad (5.60)$$

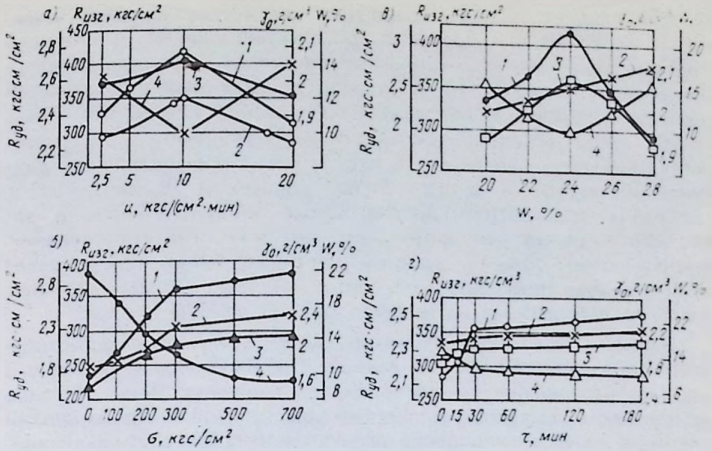


Рис.5.11. Влияние технологических факторов на физико-механические показатели прессованных асбестоцементных образцов (в возрасте 7 сут)
1 — предел прочности при изгибе; 2 — ударная вязкость; 3 — объемная масса; 4 — водопоглощение; а — влияние скорости подъема давления u (давление прессования 300 кгс/см², выдержка под давлением 30 мин); б — влияние удельного давления прессования σ (скорость подъема давления 10 кгс/см² мин, выдержка под давлением 30 мин); в — влияние влажности полуфабриката W_0 (скорость подъема давления, удельное давление прессования, выдержка под давлением такие же, как и в пп. "а", "б"); г — влияние выдержки при максимальном давлении τ (скорость подъема давления и удельное давление такие же, как и в п. "а")

где $K_{уп}$ — коэффициент уплотняемости;
γ_1 — объемная масса;
l — длина листа;
x — координата рассматриваемого сечения;
τ — длительность прессования;
e — основание натуральных логарифмов.

По этому уравнению найдена кривая критических значений скорости подъема давления для асбестоцементных листов с различной влажностью и длиной (рис.5.12).

Уравнение регрессии, описывающее зависимость предела прочности $R_{изг}$, кгс/см², при изгибе отпрессованных затвердевших листов от скорости подъема давления u (x_1), влажности полуфабриката w (x_2), давления прессования P (x_4) и размера (длины) листа L (x_3), имеет следующий вид:

$$R_{изг} = 286{,}3 - 21{,}1\,x_1 - 25{,}5\,x_2 + 13{,}25\,x_4 - 7{,}5\,x_1 x_2 - 15{,}6\,x_2 x_3 - 5{,}75\,x_2 x_3 x_4. \qquad (5.61)$$

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 83 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/83

Как следует из этого уравнения, увеличение исходной влажности, особенно для листов с повышенной длиной, и скорости подъема давления неблагоприятно влияет на прочность плоских прессованных листов. На основании проведенных исследований рекомендуют следующий режим прессования крупноразмерных листов (при исходной влажности полуфабриката 24%): скорость подъема давления 10 кгс/см² в 1 мин, удельное давление 300 кгс/см² и выдержка под давлением 30 мин.

Режим прессования листов также корректируется в зависимости от их толщины (см. табл.5.4). При прессовании четырех стоп общей высотой не более 1,5 м, при изменении толщины прессованных листов от 6 до 20 мм удельное давление прессования изменяется от 250 до 340 кгс/см².

Важным фактором, лимитирующим уплотнение асбестоцемента при прессовании, по данным С.И.Якубова, является его упругое расширение ϵ_y после снятия давления. Чем больше длительность прессования, тем меньше ϵ_y. При плавном снятии давления упругое расширение начинается не сразу, а при давлении, которое значительно меньше, чем максимальное давление прессования. Так, ϵ_p при разгружении до остаточного давления 0,1 кгс/см² в 3–6 раз меньше ϵ_p при полном упругом расширении. Это указывает на эффективность твердения асбестоцемента в сжатом состоянии при небольших давлениях (И.И.Берней, Ю.Н.Желдаков, С.И.Якубов).

Длительность прессования может быть резко сокращена (до нескольких секунд) при эффективном удалении воды в направлении, перпендикулярном поверхности листов. Это достигается прессованием каждого листа на специальном поддоне, снабженном системой канавок и сетчатой подложкой.

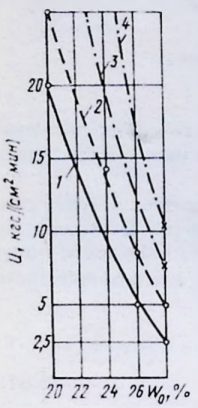


Рис.5.12. Зависимость скорости подъема давления u от влажности свежесформованного полуфабриката W_0
1 – оптимальная (экспериментальная); 2 – расчетная для критических режимов прессования листов длиной 3,5 м; 3 – то же, для листов длиной 2,5 м; 4 – то же, для листа 2 м

Таблица 5.4. Режим прессования крупноразмерных плоских листов (длина от 2,4 до 3,3 м, ширина 1,7 м, состав смеси асбеста: 15% 3 с, 15% 4 с, 70% 5 с, содержание асбеста в асбестоцементной смеси 15%)

Толщина прессованных листов, мм	Толщина полуфабриката листов, мм	Упрессовка, %	Средняя скорость подъема давления, кгс/см² в 1 мин	Время подъема давления до максимального, мин	Время выдержки под максимальным давлением, мин.	Максимальное давление прессования, кгс/см²
6	8	25	12–14	23	36	250–280
8	10	20	12	25	36	280
10	12,5	20	12	25–28	36	300
15	19	21	9–10	30	36	320
20	25	20	7–8	30–35	36	340

5.5. НОВЫЕ СПОСОБЫ ФОРМОВАНИЯ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Новые способы формования асбестоцементных изделий можно условно разделить на две группы. К первой группе относят методы, при которых используют традиционный способ формования изделий из разбавленных суспензий на круглосеточных машинах. К этой группе относится и метод получения так называемого трехслойного асбестоцемента. Во вторую группу входят методы, полностью исключающие традиционный способ формования — вакуум-фильтрация концентрированных суспензий, инжекция таких суспензий с последующим упругим прессованием и экструзия концентрированных асбестоцементных паст. Промежуточное положение занимает метод вакуумсилового проката, который можно использовать как самостоятельный способ формования, так и в сочетании с традиционным способом формования.

Формование трехслойных асбестоцементных листов. Асбестоцементные листы в строительных конструкциях, как правило, работают на изгиб; ударному изгибу они подвергаются при транспортировании и монтаже.

Принимая, что лист в этом случае работает как балка единичной ширины в условиях чистого изгиба, причем в сжатой зоне материал находится в упругой стадии, а в растянутой зоне — в стадии пластической деформации, эпюра его относительных деформаций ϵ и напряжений σ будет иметь вид, показанный на рис.5.13. Мы видим, что наиболее уязвимы при изгибе наружные участки сечения (фибры), работающие на растяжение,

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 84 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/84

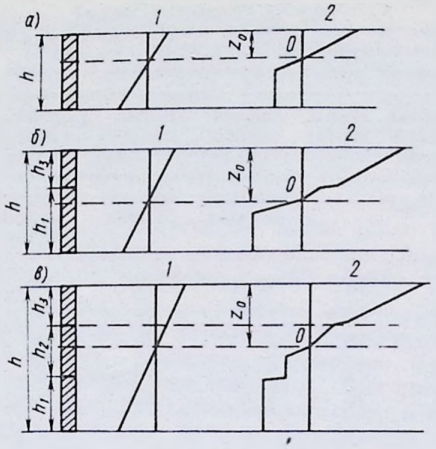


Рис.5.13. Эпюры относительных деформаций ϵ и напряжений σ для однослойного а, двухслойного б и трехслойного в сечения асбестоцемента

1 – эпюра относительных деформаций; 2 – эпюра напряжений; h_1, h_2, h_3 *– высота слоев;* h *– общая высота сечения;* z_0 *– положение нейтральной оси*

средний же слой (вблизи нейтральной оси) напряжен незначительно. В то же время при обычных способах формования изделий асбест в целом равномерно распределяется по всему сечению изделий, что, таким образом, не позволяет должным образом использовать его армирующие свойства.

Идея формования трехслойного асбестоцемента заключается в перераспределении содержания асбеста в материале. В наружных слоях изделий в соответствии с характером (эпюрой) распределения растягивающих напряжений в изгибаемом материале оно повышается. Расчеты и исследования, проведенные Г.С.Блохом и Ю.С.Гризаком, показали, что при одном и том же содержании асбеста в асбестоцементе более высокие показатели предела прочности при изгибе и ударной вязкости могут быть получены при определенном его распределении в отдельных слоях материала, что подтверждается испытаниями трехслойных, двухслойных и однослойных асбестоцементных образцов постоянной толщины. Так, например, ударная вязкость двухслойных образцов при повышении общего содержания асбеста за счет увеличения толщины обогащенного асбестом слоя растет быстрее, чем ударная вязкость однослойных образцов. При этом относительная эффективность обогащения асбестом наиболее напряженного слоя материала при ударном изгибе в зависимости от толщины этого слоя носит экстремальный характер с максимумом при толщине 1,7–2 мм.

Абсолютная величина роста ударной вязкости зависит также и от отношения количества асбеста в наружном и в среднем слоях материала: при увеличении этого отношения от 1,2 до 6,7 ударная вязкость возрастает. Однако для того чтобы обеспечить необходимую морозостойкость трехслойного асбестоцемента, содержание асбеста в среднем слое не должно уменьшаться ниже 3–5%.

Технология формования трехслойного асбестоцемента связана с нанесением на влажный слой, отфильтрованный сетчатыми цилиндрами листоформовочной машины, сухого асбестоцементного слоя, обедненного асбестом (по сортаменту и содержанию). При этом важно, чтобы при подходе к форматному барабану сухой слой за счет капиллярного подсоса влаги из основного слоя смог бы увлажняться в такой степени, чтобы при последующей прокатке на форматном барабане обеспечивалась необходимая прочность их сцепления. Вопросы кинетики пропитки сухого (среднего) слоя рассмотрены в работе Г.С.Блоха и А.М.Фукса. Минимальное время прохождения влаги через сухой слой τ_{min} можно определить из следующего уравнения:

$$\tau_{min} = \frac{2{,}5\,\eta\,(1-\Pi)^2\,S_0^2}{\Pi^2\,P_к}\,\delta_c^2, \qquad (5.62)$$

где δ_c – толщина сухого слоя;

Π – пористость слоя;

S_0 – удельная поверхность сухой асбестоцементной смеси;

η – вязкость пропитывающей жидкости (воды);

$P_к$ – перепад давлений (капиллярное давление), обеспечивающий пропитку.

Фактическое значение τ_{min} для смеси, содержащей 7–10% асбеста М-6-30 и имеющей толщину 1–3 мм, находится в пределах 2,5–15 с. Время полной пропитки влагой сухого слоя до достижения им равновесной влажности $\tau_п$ при конечной влажности основного (влажного) слоя $w_в^к$ – 35–45% может быть найдено из следующего эмпирического уравнения:

$$\tau_п = к\,\delta_c, \qquad (5.63)$$

где к – константа. В частности, при δ_c = 1–3 мм величина $\tau_п$ = = 15–50 с. При обычной начальной влажности основного (влажного) слоя $w_в^н$ – 40–50% величина увлажнения сухого слоя ($w_c^к$) практически не зависит от $w_в^н$ и после насыщения значение $w_в^к$ достигает достаточно большой величины (38–42%); в ре-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 85 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/85

зультате при $w_c^к > 35\%$ $\tau_п$ не зависит от $w_c^к$. Поскольку влажный слой находится на влажном техническом сукне, то $w_в^н - w_п^к$ не превышает 2–5%. Сокращению $\tau_п$ способствует сжатие при прокатке слоев, в которых ускоряется перераспределение влаги.

Формование из концентрированных асбестоцементных суспензий. Формование изделий из концентрированных (30–45%) суспензий (вторая группа смесей) при разнообразии конкретных методов, как правило, основано на вакуум-фильтрации суспензий и вакуум-обезвоживании полученных при этом паст.

Начальное сопротивление вакуум-обезвоживанию — второй член в уравнении (5.23), и, следовательно, удельное сопротивление вакуум-обезвоживанию можно рассчитать из выражения (5.29).

Величина $\xi_в$ не связана с режимом вакуумирования, а зависит только от свойств компонентов, входящих в состав асбестоцементных суспензий, поэтому ее можно использовать для оценки влияния на вакуумфильтрационные свойства концентрированных асбестоцементных суспензий таких технологических факторов, как степень распушки асбеста и химико-минералогический состав цемента. Экспериментальные исследования, проведенные нами с В.А.Комаровым, показали [5], что есть оптимальная величина степени распушки асбеста, при которой значение $\xi_в$ минимальное. При низких степенях распушки асбеста, по-видимому, часть зерен цемента остается не связанной в асбестоцементные флокулы. Это приводит к тому, что в слое образуются мелкие капилляры, так как удельная поверхность зерен цемента больше наружной удельной поверхности асбестовых флокул. Поскольку сопротивление движению жидкости в пористом слое зависит от удельной поверхности, то при больших удельных поверхностях вакуумсопротивление будет большим.

С другой стороны, с увеличением степени распушки асбеста выше оптимума увеличивается содержание числа волокон в единице объема, что также приводит к уменьшению диаметра капилляров. С увеличением содержания C_3S в цементе $\xi_в$ уменьшается, что может быть объяснено в соответствии с работами Е.Н.Китаева [39] улучшением адгезии зерен цемента на волокнах асбеста. Повышение адгезионных свойств компонентов в асбестоцементной суспензии приводит к улучшению физико-механических свойств затвердевших изделий.

Изучение изменения фильтрационных свойств концентрированных суспензий в зависимости от содержания в цементе SO_3 дает основание считать, что существует оптимальное содержание SO_3, связанное с содержанием в цементе C_3A. Отрицательное влияние C_3A на фильтрационные свойства разбавленных суспензий было рассмотрено выше. Избыток гипса приводит к ухудшению фильтрационных свойств суспензий вследствие его повышенной размалываемости и соответственно увеличения удельной поверхности цемента. Оптимальная дозировка гипса SO_3, обеспечивающая нужную величину $\xi_в$, по-видимому, совпадает с оптимальной дозировкой гипса, которая определяет другие свойства асбестоцемента (интенсивность твердения и морозостойкость).

Содержание C_3S в цементе оказывает на $\xi_в$ меньшее влияние, чем степень распушки асбеста. Так, с увеличением C_3S в цементе на 11% (с 48 до 59%) $\xi_в$ уменьшается на 28%, а уменьшение степени распушки асбеста на 8% (с 40 до 32%) или повышение ее на 12% (с 65 до 77%) увеличивает $\xi_в$ на 55%. Оптимальная степень распушки снижается по мере повышения концентрации асбестоцементной суспензии, что связано с особенностями процесса структурирования в этих системах (см. гл.2).

Вакуумсиловой прокат основан на одновременном воздействии вакуума и уплотнения прокаткой, что обеспечивает эффективное обезвоживание и уплотнение образовавшегося асбестоцементного слоя и повышенные физико-механические свойства готовых изделий [30].

Указанный метод позволяет также подвергать эффективному уплотнению свежесформованные листы, полученные на круглосеточных машинах. В работе Ю.Н.Желдакова, Ю.А.Новака и Б.И.Колесникова показано, что при давлении 10 кгс на 1 см длины и разрежении 0,15 ат после 10, 20, 30 и 60 циклов прокатки объемная масса возросла соответственно с 1,71 до 1,75; 1,76; 1,78 и 1,84 г/см^3, а предел прочности при изгибе увеличился на 23, 27, 30 и 31%. Таким образом, приведенные данные показывают, что при циклическом уплотнении прокаткой в условиях, исключающих достижение второго критического режима, можно повысить объемную массу асбестоцементных листов на 4–9% и прочность на 20–30%.

Формование из высококонцентрированных асбестоцементных суспензий (паст). Из высококонцентрированных (70–80%) суспензий (паст) изделия формуют методом экструзии, который позволяет получать изделия различной, в том числе сложной, конфигурации, начиная от труб и кончая швеллерами и многопустотными панелями [19]. Выбор состава смески асбеста, степени ее распушки и содержания асбестоцементной смеси, а также параметров увлажнения последней и дозировка пластификатора должны проводиться с учетом реологических и фрикционных свойств таких смесей, рассмотренных в гл.2. Экструзионная технология основана на использовании сухого способа распушки асбеста и приготовления асбестоцементной смеси.

Результаты исследований И.З.Волчека и Э.А.Валюкова, приведенные в табл.5.5, показали, что при сухом способе подготовки смеси может быть изготовлен экструзионный асбестоцемент со свойствами, близкими к свойствам материала, полученного из смесей при традиционном мокром способе подготовки (с последующим предварительным обезвоживанием).

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 86 of 117 **asbestosclaims.law/library/10008/86**

Таблица 5.5. Влияние способа подготовки асбестоцементной смеси и ее состава на физико-механические показатели образцов экструзионного асбестоцемента

№ п.п.	Способ подготовки смеси	Состав смеси, %		Физико-механические показатели образцов			
		асбест	цемент	$R_и$, кгс/см²	$R_у$, кгс · см/см²	γ, г/см³	W, %
1	Сухой	16	84	156	2,26	1,68	20
2	Мокрый	15	85	171	1,85	1,68	21,7
3	Сухой	20	80	185	1,77	1,73	18,5
		30	70	170	1,79	1,68	20,4
		40	60	130	2,6	1,49	26,5

Примечание. Смеси под № 1 и 2 содержат асбест 5–6-го сорта, а под № 3 – 6-го сорта.

Для получения изделий с заданными свойствами необходимо применять оптимальные технологические параметры формования, к которым относятся давление формования, продолжительность прессования (скорость экструзии), увязанные с реологическими свойствами пластифицированных асбестоцементных смесей. Нормальное давление (давление формования) P, развиваемое в экструдере, при прочих равных условиях уменьшается с увеличением дозировки асбеста и влажности экструдируемой смеси (рис.5.14).

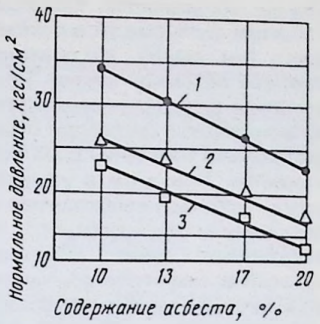
Максимальная величина P при дозировке асбеста 10–13% и влажности 20% составляет (30–34) кгс/см², введение пластификатора приводит к снижению P на 20–30%. Боковое давление $P_{бок}$, влияющее на уплотнение изделия при формовании в экструдере, пропорционально нормальному давлению, следовательно, зависит от указанных факторов в такой же степени.

На выбор оптимальных параметров формования пластифицированных смесей влияют и конструктивные характеристики основных узлов оборудования экструдера (пресса). Так, например, давление, развиваемое прессом, и продолжительность прессования зависят от длины мундштука, а скорость экструзии — от диаметра и числа оборотов шнека.

В опытах И.З.Волчека и М.М.Пономарева показано, что зависимость бокового давления $P_{бок}$, кгс/см², от длины L, мундштука аппроксимируется уравнением прямой

$$P_б = 15{,}3L + 0{,}327. \qquad (5.64)$$

Рис.5.14. Влияние дозировки асбеста и влажности асбестоцементной смеси на нормальное давление в экструдере
1 – влажность смеси 20%; 2 – то же, 22%; 3 – то же, 24%



При увеличении давления прессования и его продолжительности улучшаются физико-механические свойства изделий. Так, в результате увеличения $P_{бок}$ с 10,2 до 14,7 кгс/см² $R_{изг}$ изделий повысилось на 13–17%.

Преимущественная ориентация волокон асбеста при экструзии в направлении выдавливания возрастает при росте $P_{бок}$ и длины мундштука L. При этом она в основном наблюдается в наружных слоях изделий, которые при последующей изгибающей нагрузке подвергаются наибольшим напряжениям. Поэтому для достижения высокой прочности экструзионных асбестоцементных изделий на изгиб и удар целесообразно величину $P_{бок}$ устанавливать не менее 15–20 кгс/см². Увеличение скорости экструзии, если оно не сопровождается повышением давления, вследствие снижения времени прессования, неблагоприятно отражается на прочности изделий; это заставляет ограничивать ее определенным значением (для швеллеров, например, 0,046 м/с). Дальнейшая интенсификация этого процесса связана с необходимостью дополнительного снижения $\eta_{эф}$ экструдируемых асбестоцементных смесей. По данным И.З.Волчека и М.М.Пономарева, для получения хорошего качества поверхности изделий, без трещин (так называемого драконова зуба) отношение величин давления экструзии P, кгс/см², к пределу текучести Θ, кгс/см² должно быть больше 30 для изделий круглой формы и больше 40 для изделий сложной формы. Для пластификации применяют различные добавки (так называемые гидромодификаторы), в том числе производные целлюлозы "Modocoll", "E-1200" (Швеция), продукт на основе поликонденсата меламина с формальдегидом ("Melment F300") (ФРГ) и др.

Формование из сухих асбестоцементных смесей. Формование листовых изделий путем прокатки сухих асбестоцементных смесей, наносимых в один или два слоя на непрерывно движущуюся ленту и увлажняемых на ней до 10–15%, обладает рядом харак-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 87 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/87

терных особенностей. Положительной из них является большая уплотняемость смесей в сухом состоянии и при невысокой влажности (см. выше), что облегчает получение изделий с достаточно высокой объемной массой 1,8–2 г/см^3. Вместе с тем приходится считаться с существенными затруднениями в получении достаточно однородной смеси при перемешивании компонентов в сухом состоянии и нанесении слоя постоянной толщины на движущийся конвейер. При этом с улучшением сортамента асбеста (5, 4-го сорта) добиться необходимой однородности труднее, чем при использовании низкосортного (6-го сорта) асбеста, или даже измельченных "сухих" асбестоцементных отходов (боя и брака изделий в том числе обычного производства). Поэтому при данном способе можно использовать значительное количество измельченных сухих отходов, если они не хранились долгое время.

Указанными особенностями структуры асбестоцемента сухого формования, можно, по-видимому, объяснить тот факт, что в отличие от асбестоцемента традиционного (мокрого) формования предел его прочности при изгибе в затвердевшем состоянии зависит не от квадрата, а от четвертой степени объемной массы.

При использовании песчанистого портландцемента с применением автоклавного твердения на основе рассматриваемого способа формования получают плоские облицовочные листы различной фактуры с пределом прочности при изгибе 180–200 кгс/см^2.

Глава 6

ПРОЦЕССЫ ТВЕРДЕНИЯ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Твердение свежесформованных асбестоцементных изделий (полуфабриката) является одним из основных процессов. В результате твердения пластичный полуфабрикат превращается в камневидный дисперсно армированный материал, обладающий необходимой прочностью, водонепроницаемостью и другими требуемыми физико-техническими свойствами. Следует подчеркнуть также, что процесс твердения в десятки и сотни раз продолжительнее всех предшествующих процессов и в связи с этим определяет общую длительность производственного цикла изготовления изделий. Процесс твердения полуфабриката на предприятиях протекает в несколько этапов. Так, твердение волнистых листов, формуемых на беспрокладочных поточно-механизированных линиях, состоит из двух этапов. Первым из них является предварительное твердение свежесформованного полуфабриката на конвейере твердения 3,5–4 ч, в течение которых листы должны приобрести так называемую разборочную, или съемочную, прочность. Она характеризуется пределом прочности при изгибе и составляет примерно (70–80) кгс/см^2, или 40–45% от прочности готовых изделий. Второй этап – окончательное твердение, протекает на теплых складах до достижения изделиями стандартных физико-механических показателей и составляет, как уже указывалось, 5–10 сут.

В производстве асбестоцементных труб процесс твердения разделяется, как правило, на три этапа. Первый этап при использовании обычных конвейеров твердения протекает в течение 6–8 ч, до достижения трубами съемочной прочности. Величина ее, характеризуемая пределом прочности при раздавливании, составляет ориентировочно 100 кгс/см^2, или 25% прочности готовых труб (марки ВТ-9). Второй этап заключается в твердении труб в водных бассейнах; при достаточном их количестве и без специального подогрева воды выдержка труб в бассейнах составляет 7–10 сут. При недостатке бассейнов и использовании поэтому подогретой воды выдержку сокращают до 1,5–2 сут, что соответствует достижению трубами прочности, при которой

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 88 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/88

они могут подвергаться токарной обработке. Ее величина (при раздавливании) составляет 250–300 кгс/см², или 50–65% от прочности готовых труб. Третий этап – окончательное твердение на теплом складе, после которого трубы приобретают стандартные физико-механические показатели. Общая длительность процесса твердения напорных асбестоцементных труб 14 сут.

Изменение предела прочности при изгибе асбестоцементных листов во времени после суточного возраста, по П.А.Стефановичу, [80] может быть выражено следующей зависимостью:

$$R_\tau = R_{28} (a + b\sqrt{\lg\tau}), \qquad (6.1)$$

где τ – срок твердения, сут;
R_{28} – прочность в 28-суточном возрасте;
a и b – коэффициенты, зависящие от свойств цемента и условий твердения.

В опытах, проведенных на портландцементе Воскресенского завода, в условиях воздушно-влажного хранения были получены значения a = 0,54 и b = 0,38. Соответственно в 14-суточном возрасте предел прочности при изгибе составил 0,94 R_{28}, а в шестимесячном – 1,11 R_{28}.

При использовании портландцемента по ГОСТ 9835-77 и обычных температурно-влажностных режимов кинетика твердения листовых изделий характеризуется следующими средними цифрами [4]:

$$R_1 = (0,6 - 0,65)\ R_{28};\ R_3 = (0,75 - 0,85)\ R_{28} \text{ и}$$

$$R_7 = (0,85 - 0,95)\ R_{28}.$$

Объемная масса практически после 14 сут увеличивается с незначительной скоростью. Скорость коробления во времени существенно снижается: в трехмесячном возрасте она составляет 0,85 от скорости коробления в месячном возрасте. Удельная ударная вязкость после месячного срока продолжает незначительно уменьшаться, составляя в трехмесячном возрасте 0,95 от соответствующей величины в возрасте 1 мес. Твердение асбестоцемента, происходящее в результате гидратации, при нахождении его на воздухе, содержащем обычно 0,03% CO_2, сопровождается его карбонизацией. При этом происходит взаимодействие CO_2 с новообразованиями гидратированного цемента и в первую очередь с $Ca(OH)_2$, с переводом ее в $CaCO_3$. По данным С.Мейерса, при искусственной карбонизации гидратированных монеральных цементов количество химически связанной CO_2 составляет (%): для C_3S – 30,6; $\beta = C_2S$ – 14,2; C_3A – 14,6; C_3AF – 12,8. Это указывает на то, что карбонизации подвергаются также гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция

с образованием в качестве конечных продуктов карбоната кальция и соответственно геля $SiO_2 \cdot nH_2O$, $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ (С.Мейерс, И.Талабер).

По данным финской фирмы "Meaara Paraisten Kalkki Oy", при твердении асбестоцементных волнистых листов с толщиной 6 мм в стопах на теплом складе наибольшая скорость карбонизации наблюдается в первые сутки: в поверхностном слое (0–1 мм) содержание $CaCO_3$ достигает 7%, однако при дальнейшей выдержке в течение месяца оно существенно не изменилось. Как следует из данных рентгенографических исследований О.И.Грачевой и О.С.Волкова, во внутренних слоях степень карбонизации асбестоцементных листов резко снижается (табл.6.1).

Таблица 6.1. Содержание $CaCO_3$ (%) в волнистых асбестоцементных листах ВО

№ листа в стопе	Срок твердения, сут	Содержание $CaCO_3$ в слоях на глубине, мм			
		0	0,2	0,4	0,6
1 (верхний)	3	21	11	7	4
10	9	15	10	5	2

При эксплуатации в кровлях усиленная карбонизация наблюдается в течение первых 1–2 мес. и затрагивает в основном поверхностные слои толщиной 0,5–1 мм на лицевой стороне и 1–2 мм на обратной стороне листов; содержание $CaCO_3$ в этих слоях возрастает до 30–32%. В дальнейшем карбонизация затрагивает более глубокие слои материала, но скорость этого процесса резко снижается. Для расчета толщины карбонизованного слоя δ, мм, предложена следующая формула:

$$\delta = B\tau^{1/2}, \qquad (6.2)$$

где B – константа, зависящая от пористости листов и температуры и относительной влажности воздуха (изменяется в пределах от 1 до 0,2);
τ – длительность нахождения на воздухе, год.

Как показали исследования К.Д.Некрасова, Т.М.Берковича, П.А.Стефановича и др., карбонизация портландцементного асбестоцемента сопровождается существенным повышением его плотности и прочности, а искусственная карбонизация в определенных условиях может применяться для интенсификации твердения асбестоцемента. Таким образом, из-за наличия части негидратированного цемента, а также способности к карбонизации асбестоцементные изделия после достижения стандартных физико-механических показателей в процессе дальнейшей эксплуатации

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 89 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/89

(в условиях, исключающих их существенную коррозию) продолжают повышать свои плотность и прочность. Как показали долговременные исследования, плотность и прочность шифера через 21–27 лет службы значительно повысилась (табл.6.2).

Таблица 6.2. Физико-механические показатели асбестоцементных листов (на портландцементе) ВО после эксплуатации в кровле гражданских зданий (по П.А.Стефановичу)

Срок эксплуатации, годы	$R_{изг}$, кгс/см²	w, %	γ, г/см³
3–6	185	16,3	1,76
8–10	197	15,9	1,76
18–20	221	15,7	1,8
21–27	223	15,1	1,8

Примечание. Перед укладкой в кровлю листы имели следующие характеристики: $R_{изг}$ = 140–160 кгс/см², w = 25–30% и γ = 1,5–1,6 г/см³.

Твердение асбестоцементных изделий сопровождается химической и капиллярной контракцией, вызывающей развитие в изделиях внутренних напряжений и деформаций. Химическая контракция заключается в уменьшении в процессе гидратации суммарного объема системы цемент — вода, она сопровождается увеличением объема твердой фазы и образованием в ней так называемых контракционных пор. Капиллярная контракция в соответствии с работами Г.Д.Диброва и М.С.Острикова протекает под действием вогнутых менисков в капиллярах (капиллярного давления) и связана с их "самосушением" в результате расходования капиллярной (механически связанной) влаги $W_{ф.м}$ на химически связанную W_x и сорбционную влагу физико-химической связи $W_{ф.х}$, а также (без учета карбонизации) на испарение влаги в окружающую среду (табл.6.3).

Эти процессы ослабляются деформациями набухания, вызванными: а) увеличением объема твердой фазы (исходного цемента) в результате гидратации (при полной гидратации объем портландцемента возрастает в среднем в 2,2 раза) и проявляющимся, в частности, как кристаллизационное давление; б) осмотическим давлением, возникающим в процессе диффузии воды через полунепроницаемые оболочки гидратных новообразований. Тормозят усадку и волокна асбеста, на наружной и внутренней поверхности которых образуется контактная зона (см.выше), характеризующаяся лучшей кристаллизацией гидратных новообразований.

Максимальная скорость гидратации, определяющая непосредственно скорость химической контракции, а также уменьше-

Таблица 6.3. Содержание влаги различных форм связи в твердеющем асбестоцементе, %

Срок твердения, сут	W	W_x	$W_{ф.х}$ (V_m)*	$W_{ф.м}$	
				W_g*	$W_к$
0	27	0	0	0	2,7
1	17,1	7,8	1,9	7	8,1
3	15,2	8,5	2,1	7,5	5,6
7	14,4	9,8	2,4	8,6	3,4
28	12,2	10,4	2,6	9,4	0,2

*V_m — адсорбционная влага;
$W_к$ — капиллярная влага;
W_g — гелевая вода (см. ниже).

ние содержания $W_к$, от которой зависит капиллярная контракция, наблюдается в первые сроки твердения. В последующие сроки по мере уменьшения скорости указанных процессов возрастает и прочность структуры асбестоцемента, противодействующей деформациям усадки. В соответствии с изложенным кинетика усадки асбестоцемента ϵ_y отражает указанные явления и, по данным С.Б.Волковой, может быть выражена линейным логарифмическим уравнением

$$\lg \epsilon_y = a + b \lg \tau,$$

где a и b — коэффициенты, главным образом зависящие от режима твердения, а также степени преимущественной ориентации асбеста. Тем не менее поскольку портландцемент способен длительно твердеть, карбонизироваться, из все более тонких капилляров удаляется влага, а также межслоевая вода, усадка портландцементного асбестоцемента протекает длительное время, измеряемое годами.

Необходимо отметить, что приведенная выше зависимость является обобщенной; для отдельных же образцов асбестоцемента она может носить "пилообразный" характер (С.Б.Волкова, А.С. и А.М.Добровольские), связанный со сложным влиянием асбеста. Последнее, по-видимому, определяется возможностью его набухания за счет проникания жидкой фазы в микротрещины и усадки вследствие внутреннего отсоса этой фазы гидратирующимся цементом. Величина деформаций также может изменяться вследствие процессов, происходящих в контактных зонах дополнительного сращивания тонких волокон и залечивания дефектов

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 90 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/90

по плоскостям их спайности, образованных в процессе обогащения и распушки асбеста, а также при упрочнении цементной матрицы.

Средние значения усадки портландцементного асбестоцемента ко времени достижения им стандартных физико-механических показателей составляют от 35 до 104 · 10^{-5}, или ≈ 60% усадки в пятилетнем возрасте.

Твердение асбестоцементных изделий происходит в результате их гидратации, под которой будем понимать гидратацию их цементной составляющей. Соответственно управление процессами твердения асбестоцемента требует знания основных закономерностей кинетики гидратации цемента и влияния на нее температуры и других технологических факторов.

6.2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА И АСБЕСТОЦЕМЕНТА

Гидратация цемента, т.е. взаимодействие воды с его зернами, — типичный гетерогенный процесс, происходящий на поверхности раздела фаз цемент — вода. Процесс гидратации зерен цемента в связи с этим можно считать трехстадийным: 1) диффузионное продвижение воды к поверхности зерен цемента — первая стадия; 2) непосредственное химическое взаимодействие на поверхности раздела фаз цемент — вода (полиминеральные зерна цемента условно принимаем за одну фазу) — вторая стадия; 3) диффузионный отвод продуктов гидратации — гидратных новообразований из поверхностного слоя в глубь жидкой фазы — третья стадия.

Известно, что диффузионные процессы происходят относительно медленно, во всяком случае значительно медленнее, чем непосредственное взаимодействие реагентов на поверхности раздела фаз. С другой стороны, скорость любого сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной его стадии. В связи с этим в гетерогенных процессах скорость диффузии определяет общую скорость указанных процессов. Как уже указывалось, гидратные новообразования в истинно растворенном и высокодисперсном коллоидном состоянии (золь) диффундируют через водонасыщенные поры гелевидной пленки этих новообразований, блокирующих зерна цемента.

Процесс гидратации C_3S и портландцемента в целом протекает во времени с различной скоростью, что позволяет разделить его на ряд периодов (А.Е.Шейкин, Т.М.Беркович, Ю.С.Малинин, Л.А.Кайсер, Р.Кондо и Ш.Уэда и др.).

Практическое значение (в сроки твердения до 14—28 сут) имеют два основных периода, следующих за кратким индукционным [4]. В индукционный период происходит начальное взаимодействие цемента с водой. Он начинается с растворения негидратированных минералов, образования насыщенных и пересыщенных растворов и заканчивается начальным выкристаллизовыванием гидратных новообразований из всего объема водного раствора с образованием гидратных пленок на зернах цемента. Кинетика этого процесса должна, по-видимому, зависеть от скорости растворения, определяемой главным образом внешней диффузией. Первоначально образовавшиеся гидратные пленки, представляющие собой (для алита) высокоосновный гидрат $C_3S \cdot aq$, в ряде случаев настолько плотные, что почти полностью останавливают гидратацию до тех пор, пока они не будут частично разрушены (поризованы) осмотическим давлением, не подвергнутся действию адсорбционного и химического диспергирования зерен цемента. При этом гидрат $C_3S \cdot aq$ переходит в тоберморитоподобную фазу с выделением CH. Однако при гидратации цементов с обычными значениями водоцементного фактора (В/Ц < 1) индукционный период весьма узкий. Можно считать, что при комнатной температуре он не превышает нескольких часов. Поэтому рассматриваемый период, как правило, трудно выявить при обычных исследованиях гидратации и твердении цементов, особенно при повышенных температурах (см.ниже).

Первый основной период непосредственно следует за индукционным. Он характеризуется наличием на зернах цемента сравнительно незначительных устойчивых рыхлых оболочек гидратных новообразований коллоидной дисперсности. Количество несвязанной воды достаточно велико для растворения безводных клинкерных минералов и выкристаллизовывания из нее гидратных новообразований. Вследствие этого гидратация идет, по-видимому, почти исключительно через раствор, и кинетика процесса лимитируется скоростями диффузии воды и обратной диффузии гидратных новообразований через указанные оболочки.

В этот, первый, период происходит схватывание цемента, и конец периода, по-видимому, совпадает с истинным концом схватывания, характеризуемым абсолютным максимумом на кривой температурного подъема. По-видимому, в том случае, если создаются условия для аккумулирования твердеющим цементом тепла гидратации, в этот период может возрастать скорость гидратации (Р.Кондо, Ш.Уэда) [82].

Второй основной период охватывает дальнейшее превращение вяжущего. Он характеризуется наличием устойчивых плотных оболочек на зернах цемента и соответственно малыми скоростями диффузии воды и обратной диффузии гидратированных ионов в раствор. Таким образом, скорости диффузии и соответственно гидратации во втором периоде должны быть значительно ниже, чем в первом.

Обозначим через с содержание исходного (негидратированного) цемента в твердеющей композиции к моменту времени τ. Тог-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 91 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/91

да по аналогии с уравнениями кинетики типичных гетерогенных процессов можно написать, что

$$-\frac{dc}{d\tau} = K_y c, \qquad (6.3)$$

где K_y — кажущаяся, или условная, константа скорости процесса гидратации.

В интегральной форме уравнение (6.3) приобретает вид

$$-\lg c = 0{,}4343\, K_y \tau + \text{const} \qquad (6.4)$$

и удобно для обработки экспериментальных данных.

На рис.6.1 в координатах τ — lg c приведены обработанные нами результаты исследований О.С.Волкова по гидратации монominеральных цементов. Ясно видно наличие двух участков кривой, соответствующих двум указанным основным периодам процесса гидратации. Аналогичные данные были получены при обработке результатов по кинетике гидратации цементного теста и асбестоцемента на полиминеральных цементах [4]. Однако из-за наличия зерен цемента, различных по фазовому составу и размерам, переход от первого периода ко второму более плавный. Линейный характер каждого участка соответствует уравнению (6.3), которое учитывает гетерогенно-диффузионный характер этих периодов. Диффузионные явления протекают, как уже указывалось ранее, в области внешней массопередачи — в жидкой фазе за пределами зерен исходных компонентов, окруженных оболочками тонкодисперсных новообразований, а также в области внутренней массопередачи, т.е. через указанные оболочки.

Экспериментально установленный прямолинейно-ступенчатый характер функций в координатах $\sqrt{\tau}$ — (100 — c)% свидетельствует о том, что в каждом из основных периодов скорость процесса лимитируется не внешним, а внутренним массообменом, т.е. кинетика процесса определяется диффузионным сопротивлением ($1/\beta'$) указанных оболочек ($\beta' = D/\delta$), где D — коэффициент диффузии; δ — толщина диффузионного слоя.

Ход кривых на рис.6.1 наглядно подтверждает положение о том, что в первом периоде скорость гидратации значительно больше, чем во втором. Кинетика процесса в каждом периоде может быть охарактеризована кажущейся константой K_y, которая легко определяется по тангенсу угла наклона прямых ($K_y = -\frac{\operatorname{tg}\Theta}{0{,}4343}$). Кажущиеся константы скорости гидратации портландцементов в первом периоде составляют в среднем 0,1—0,3 $ч^{-1}$ при 20—25° С и в среднем в 10—15 раз больше, чем во втором периоде.

Первый период, во время которого скорость гидратации имеет, таким образом, максимальную величину, заканчивается при

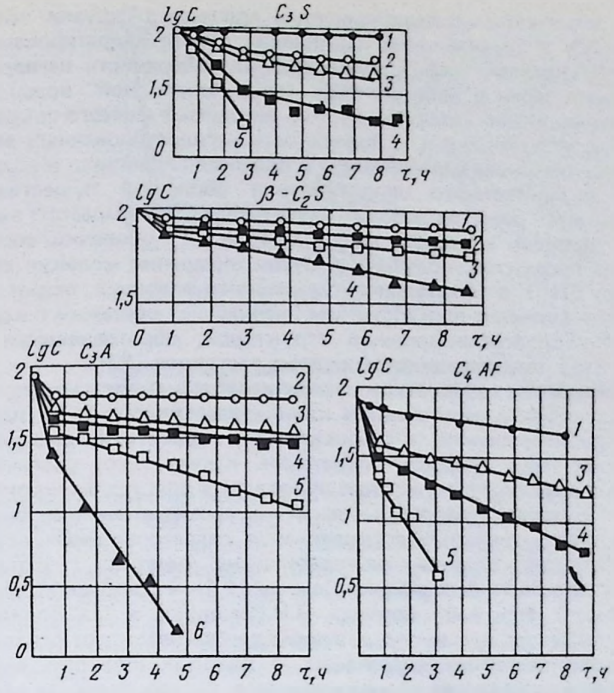


Рис.6.1. Кинетика гидратации монominеральных цементов
1 — при 25°С; 2 — то же, 50°С; 3 — то же, 75°С; 4 — 100°С; 5 — 150°С; 6 — 200°С

комнатной температуре, как правило, к минимально принятым в обычных исследованиях срокам испытания (1—3 сут). При этом степень гидратации силикатов кальция в цементах (рентгенографические определения) при В/Ц до 0,3 находится в пределах 30—50%. Для цементного теста и асбестоцемента с более высокими значениями В/Ц = 0,6—0,8 первый период закономерно заканчивается при более высоких значениях степени гидратации.

Поскольку гидросиликаты кальция состоят из конденсированных силикатных цепей, то считают, что на скорость процесса, особенно в начальной стадии, кроме диффузионных явлений существенно влияет также интенсивность полимеризации ионов ортосиликата. Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что после 14—28 сут резко (на два порядка) уменьшается кажущаяся константа скорости гидратации. Это может быть выз-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 92 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/92

вано возможной нестационарностью процесса диффузии, заключающейся в значительном накоплении в слое гидратированных новообразований, диффундирующих от поверхности негидратированных зерен в жидкую фазу (зону "свободной" воды). Не исключена также возможность, что вследствие резкого сокращения поступления воды к поверхности негидратированных зерен цемента (из-за связывания воды в процессе гидратации и возросшего диффузионного сопротивления оболочек) существенно уменьшается роль гидратации "через раствор" и возрастает значение гидратации в твердой фазе. "Внутренние" оболочки, состоящие из продуктов, полученных путем внедрения молекул воды (ионов OH^{1-}) в кристаллические решетки вяжущих, имеют значительно большую плотность, чем "наружные" оболочки с коагуляционно-кристаллизационной структурой, образовавшиеся из продуктов, выделяющихся из водных растворов [82].

Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию молекул воды и растворенных клинкерных минералов их гидратных новообразований, а следовательно, скорости их диффузии, лимитирующие скорость гидратации. Кроме того, увеличение пересыщения при этом должно приводить к росту субмикрокристаллов гидратных новообразований и к соответственному уменьшению диффузионного сопротивления гидратированных оболочек. Характер влияния температуры на кинетику гидратации цементного теста без добавки (см. рис.6.1) и с добавкой хризотил-асбеста (рис.6.2) (данные П.Н.Соколова и О.С.Волкова) свидетельствует о том, что и в этом случае действуют основные положения кинетики гидратации, о которых шла речь выше. Четко выявляются два периода процесса, причем скорость гидратации β-C_2S и особенно C_3S закономерно резко снижается после 6—8 ч пропаривания, т.е. при переходе от первого периода ко второму. Это свидетельствует о том, что пропаривание эффективно ускоряет гидратацию лишь в первом периоде, когда гидратные слои характеризуются пониженным диффузионным сопротивлением. Характерно, что в конце первого периода степень гидратации C_3S составляет $\approx$ 60%, а β-C_2S $\approx$ 10%, что свидетельствует о положительном влиянии выделяющегося $Ca(OH)_2$ на диффузионную проницаемость гидратных слоев.

Влияние температуры T на кинетику гетерогенных процессов в пределах каждого из основных периодов может быть описано уравнением типа известного уравнения Аррениуса:

$$d \ln K_y / d T = E_y / R T^2, \qquad (6.5)$$

где E_y — кажущаяся (условная) энергия активации.

В интегральной форме уравнение (6.5) имеет вид

$$\ln K_y = -E/R T + \ln B \qquad (6.6)$$

и удобно для обработки экспериментальных данных.

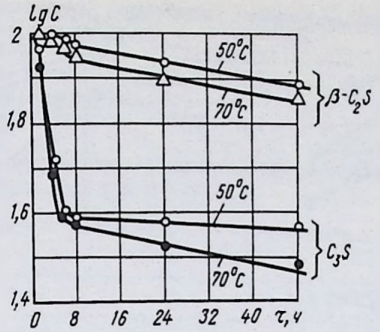


Рис.6.2. Гидратация C_3S и β-C_2S (в тесте с хризотил-асбестом) в процессе пропаривания

Линейный характер зависимости $\lg K_y = f(1/T)$ — (рис.6.3,а) (температура от 293 до 473 K), а также $\lg c/\tau = f(1/T)$ (рис.6.3,б), где $\lg c/\tau$ обратно пропорционален $\lg K_y$, подтверждает применимость уравнения (6.5) для характеристики рассматриваемых процессов. Обращает на себя внимание резкое повышение скорости гидратации β-C_2S в температурной области свыше 100°C, что хорошо подтверждается многочисленными данными. Весьма важно то обстоятельство, что с ростом температуры при повышенных скоростях подвергается превращению большое количество исходного цемента.

Существенная особенность процесса гидратации алита и цемента в целом заключается в том, что энергия активации указанного процесса при достижении заметных степеней превращения не возрастает, а уменьшается. Так, например, при степени гидратации алита в 60% она составляет 9,8 ккал/моль, а при 70% — 6,3 ккал/моль. Причина этого явления пока не выяснена в полной мере, однако считают, что это связано с тем, что кинетика процесса контролируется не только диффузионными процессами, но и полимеризацией ортосиликатов, причем по мере гидратации значение второго фактора ослабевает.

Другая особенность процесса гидратации цемента, подчеркнутая И.Б.Заседателевым, заключается в том, что, несмотря на то что он носит экзотермический характер, в практических условиях повышение температуры (при соблюдении необходимых влажностных условий) не влияет отрицательно на достижимую степень гидратации, как это должно было бы следовать из известного правила Ле-Шателье.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 93 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/93

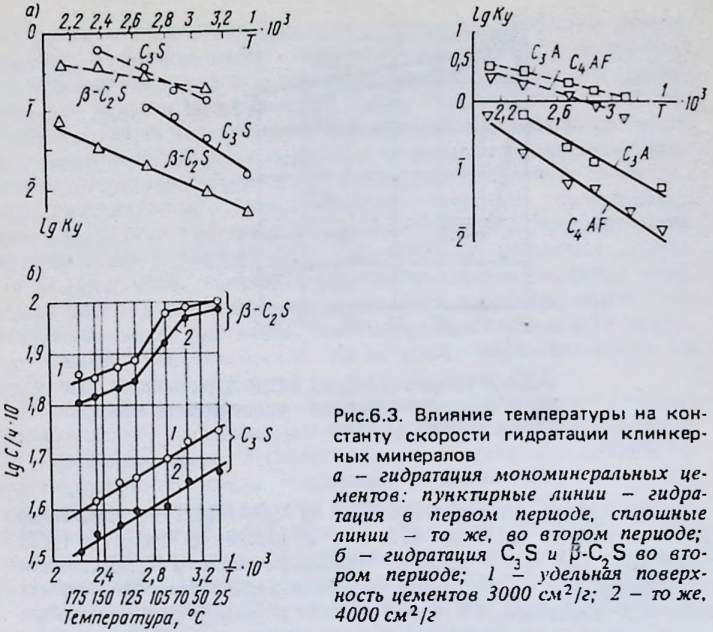


Рис.6.3. Влияние температуры на константу скорости гидратации клинкерных минералов
а – гидратация мономинеральных цементов: пунктирные линии – гидратация в первом периоде, сплошные линии – то же, во втором периоде; б – гидратация C_3S и β-C_2S во втором периоде; 1 – удельная поверхность цементов 3000 см²/г; 2 – то же, 4000 см²/г

Влияние температуры на скорость химических процессов принято оценивать по температурному коэффициенту. Температурный коэффициент процесса χ обычно определяют по увеличению константы скорости при повышении температуры на каждые 10° С:

$$\chi = \sqrt[n]{\frac{K_{(t+n\cdot 10)}}{K_t}}, \qquad (6.7)$$

где n – целое число десятков градусов.

Фактические значения χ для гидратации портландцементов находятся в пределах 1,1–1,5, характерных для процессов, скорость которых лимитируется диффузионными явлениями. В соответствии с общей закономерностью степень влияния роста Т на величину χ уменьшается с абсолютным повышением температуры, как это следует из известного уравнения

$$\lg \chi = 10\,E / 2{,}3\,T^2. \qquad (6.8)$$

Большое практическое значение для технологии имеет вопрос о влиянии температуры не только на кинетику скорости, но и на

степень превращения (гидратации) вяжущих, зависящую от суммарной скорости процесса:

$$\chi_1 = \sqrt[n]{\frac{(100-c_2)_{(t+n\cdot 10)}}{(100-c_1)_t}}, \qquad (6.9)$$

где c_1 и c_2 – содержание негидратированного вяжущего при температурах t и $(t + n \cdot 10)$.

Таблица 6.4. Температурные коэффициенты χ_1 гидратации C_3S и β-C_2S

Время гидратации, ч	C_3S			β-C_2S		
	степень гидратации (100 – c*), %, при температуре, °С		χ	степень гидратации (100 – c), %, при температуре, °С		χ_1
	50	70		50	70	
2	8	14	1,32	1	1	–
4	48	52	1,04	1,5	2,5	1,29
6	60	61	1,01	4	6	1,23
8	61	63	1,01	8	11	1,17
24	62	67	1,04	15	21	1,19
48	67	70	1,02	24	32	1,15

* с – содержание негидратированного цемента, %.

Экспериментальные данные [4], приведенные в табл.6.4, наглядно свидетельствуют о том, что по мере увеличения длительности гидратации величина χ_1 и соответственно роль температурного фактора снижаются, что связано со снижением энергии активации этого процесса.

6.3. ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ АСБЕСТОЦЕМЕНТА

Дисперсность кристаллов тоберморитоподобной фазы будет зависеть от скорости появления центров кристаллизации в начале процесса гидратации цемента (в том случае, если раньше их не было). Необходимо отметить, что, несмотря на низкие абсолютные значения растворимостей гидросиликатов кальция (0,1 ммоль/л по SiO_2), им присуща высокая степень пересыще-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 94 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/94

ния в жидкой фазе до 4–4,5 раза по SiO_2 и 1,5–1,7 раза по CaO, которая в условиях кристаллизации тоберморитоподобной фазы создается одновременно протекающим процессом растворения силикатов кальция. Применительно к таким условиям изменение скорости появления центров кристаллизации U, по Я.И.Френкелю, может быть описано следующим уравнением:

$$U = B_1 e^{-\frac{q}{RT}}, \qquad (6.10)$$

где B_1 – константа;
q – энергия активации, зависящая от вязкости раствора η;
R – газовая постоянная;
T – абсолютная температура.

Из уравнения (6.10) следует, что рост пересыщения раствора и соответственно величин η и q приводит к уменьшению значения U и, следовательно, к созданию структуры, состоящей из меньшего числа более крупных кристалликов. Это также подтверждается тем, что скорость роста кристаллов U_1 увеличивается с ростом величины пересыщения Δc так же, как и с ростом температуры:

$$U_1 = K_1 / \delta \ (c_п - c_н), \qquad (6.11)$$

где K_1 – коэффициент, зависящий от коэффициента диффузии;
δ – толщина диффузионного слоя;
$c_п - c_н$ – степень пересыщения.

Исследования, проведенные нами с Д.М.Хейкером и О.И.Грачевой [3, 4], не выявили заметного влияния пропаривания при 60° С на фазовый состав продуктов гидратации силикатов кальция C_3S и β-C_2S: во всех случаях образовывался высокоосновный гидросиликат C–S–H (II) [(линии 3,04 и 1,83 Å на рентгенограммах при отсутствии на термограммах экзотермического эффекта при 830–860° С, характерного для C–S–H (I)]. Повышение температуры гидратации C_3S и β-C_2S, а также полиминеральных цементов до 100° С, по данным ряда исследований, существенно не меняет фазовый состав образующихся гидросиликатов кальция.

При пропаривании образцов цементного камня и асбестоцемента из C_3A при 60° С в течение 8 ч были получены следующие результаты. При твердении (без асбеста и с асбестом) появлялся C_3AH_6, который характеризовался экзотермическими эффектами на термограммах при 320 и 500° С и линиями на рентгенограмме 2,79; 2,29; 2,04 Å. Термограммы (эндотермический эффект при 180° С) и рентгенограммы (линии 2,87 и 2,47 Å) указывают также на возможность одновременного присутствия в небольшом количестве гексагонального гидроалюмината C_3AH_{8-14}. В продуктах гидратации C_3A при наличии гипса четко обнаруживается высокосульфатный гидросульфоалюминат $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$

(эндотермический эффект при 140–160° С и линии 5,63; 4,7; 3,88; 3,48; 3,26; 3,03; 2,61; 2,55; 2,42; 2,14; 2,07; 1,35 Å). Небольшой эндотермический эффект при 220° С свидетельствует о наличии также низкосульфатного гидросульфоалюмината $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, что также подтверждают линии 4,47; 4,09; 2,79; 2,36; 2,12 и 2,07 Å на рентгенограммах. Эндотермический минимум при 280° С и линии 2,45 и 1,66 Å позволяют предполагать, что в продуктах гидратации присутствует небольшое количество гексагональных гидроалюминатов C_2AH_{7-9}.

В продуктах гидратации C_4AF (с асбестом и без асбеста) обнаруживается железистый гидроалюминат $C_3(A, F)H_6$, который характеризуется теми же термическими эффектами, что и C_3AH_6. При введении гипса четко виден эндотермический эффект при 160° С. Он свидетельствует о присутствии высокосульфатных гидросульфоалюминатов или ферритов кальция. Так же, как и в продуктах гидратации C_3A, обнаружены небольшие количества низкосульфатных сульфоалюминатов и гексагональных гидроалюминатов или, возможно, аналогичных продуктов частичного или полного замещения Al_2O_3 на Fe_2O_3.

Сравнение приведенных результатов с данными аналогичных исследований гидратации C_3A в нормальных температурных условиях, проведенных И.В.Кравченко, указывает на их идентичность и тем самым на отсутствие заметного влияния пропаривания на состав продуктов гидратации C_3A.

Гидратация полиминеральных цементов с асбестом. Термограммы (рис.6.4,а) и ионизационные рентгенограммы (рис.6.4,б) не обнаружили заметного изменения фазового состава гидратных новообразований в асбестоцементных листах при изменении температуры предварительного твердения в пределах 20–100° С. Во всех случаях заметны продукты взаимодействия гипса с гидратами C_3A и C_4AF и, возможно, гексагональные гидроалюминаты кальция (эндотермический минимум при 100–200° С) и $Ca(OH)_2$ – эндотермический минимум при 520° С на термограммах и линии 4,87 и 3,10 Å на рентгенограммах. На характерную для гидросиликата C–S–H (II) линию 3,04 Å накладываются аналогичные линии C_3S и $CaCO_3$. Наличие $CaCO_3$ также подтверждается эндотермическим минимумом примерно при 800° С.

Петрографические исследования полученных в нашей лаборатории образцов, проведенные Н.Н.Смирновым [76], показали, что общим для цементного камня на мономинеральных цементах (C_3S, β-C_2S) и для асбестоцемента на портландцементах различного минералогического состава является вызываемое пропариванием изменение микроструктуры гидратных новообразований. Оно проявляется в уменьшении количества геля [микрокристаллов C–S–H (II)], имеющих размеры порядка 0,5 мкм, т.е. находящихся за пределами разрешающей способности обычного оптического микроскопа, и в резком возрастании явно кристалличес-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 95 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/95

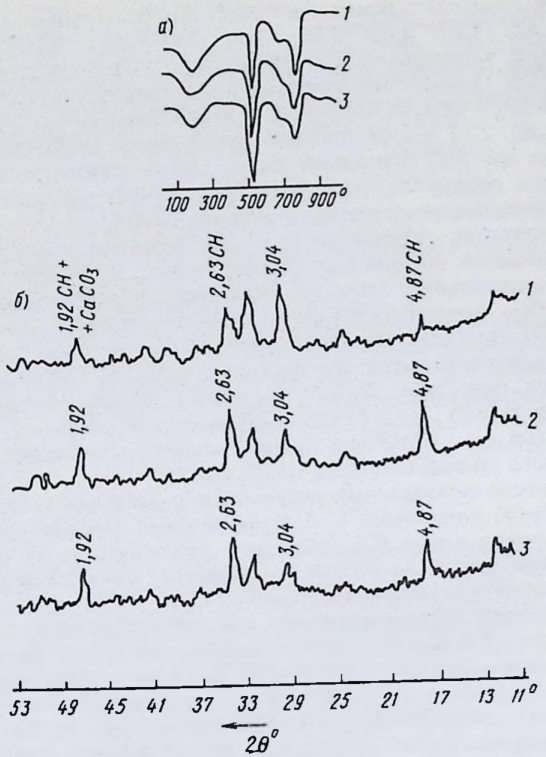


Рис.6.4. Термограммы а и рентгенограммы б асбестоцементных листов на портландцементе, пропаренных при различных температурах
1 – без пропаривания; 2 – пропаривание при 60°С в течение 8 ч; 3 – то же, при 100°С в течение 4 ч

кой фазы (если рассматривать ее в поляризационном микроскопе). При этом размеры ее частиц также увеличиваются примерно от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. Явление это обусловливается, по-видимому, тем обстоятельством, что при повышении температуры гидратации скорость роста кристаллов гидратных новообразований выше скорости появления центров кристаллизации. Что касается фазового состава гидратных новообразований, то изменения температуры гидратации в пределах 20–100°С, как это было видно из термографических и рентгеновских исследований, заметно на него не влияют.

6.4. ВЛИЯНИЕ ВОДОЦЕМЕНТНОГО ФАКТОРА НА КИНЕТИКУ И ГЛУБИНУ ГИДРАТАЦИИ АСБЕСТОЦЕМЕНТА

Влажностные условия твердения асбестоцемента определяются двумя основными факторами: 1) количеством воды, введенной при изготовлении асбестоцемента и 2) расходом воды при твердении асбестоцемента. Для определения оптимальных количеств воды, необходимых, чтобы гидратация цемента проходила глубоко и с большой скоростью, а также выбрать рациональные способы ее подвода в полуфабрикат и сохранения в нем, необходимо учитывать, что в твердеющем асбестоцементе есть различные виды влаги.

В работах по исследованию гидратации цементов обычно принято рассматривать следующие три основные формы воды в твердеющем цементе [85]:

1) гидратная вода в продуктах-новообразованиях; эта вода обычно называется химически связанной B_x, или более точно неиспаряемой W_n;

2) вода, удерживаемая гидратными новообразованиями, ее называют гелевой W_g;

3) вода, находящаяся в капиллярах цементного камня (капиллярная) $W_к$. Обычно гелевую и капиллярную воду принято также называть испаряемой. Эта классификация не противоречит общей физико-химической классификации видов связи влаги с материалами (см.выше).

Ниже приводятся сведения о количестве неиспаряемой воды в твердеющем портландцементе и асбестоцементе.

Неиспаряемая вода (W_n). Ориентировочные расчеты количества воды, химически связываемой клинкерными минералами при полной гидратации, показывают, что для силикатов кальция оно составляет примерно 20%, для C_3A 40% и для C_4AF 25%.

Количество воды в цементном камне, химически связывающееся при полной гидратации полиминеральных цементов, может быть рассчитано по формуле (1.1).

Для цементов обычного состава, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 9835-77, величина W_n, рассчитанная по этой формуле, составляет 25–27% массы исходного цемента. При расчете по упрощенной формуле (1.2) в зависимости от химико-минералогического состава количество химически связанной воды (коэффициент гидратации $K_г$) составляет от 9,5 до 15,4%; в среднем для отечественной асбестоцементной промышленности указанная величина находится в пределах 11,5–12%.

При использовании обычных цементов, отвечающих требованиям ГОСТ 9835–77, может быть применена следующая ориентировочная зависимость между степенью гидратации цемента (силикатов кальция) в асбестоцементе и количеством химически присоединенной воды:

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 96 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/96

Степень гидратации цемента, %	10	20	30	40	50	60	70	80
Количество химически связанной воды, %	2,6	5,2	7,8	10,4	13	15,6	18,2	20,8

Если ориентироваться на исследования С.Брунауэра о составе гидросиликатов кальция ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), а также на приведенные данные о количестве химически связанной воды в асбестоцементе, то количество неиспаряемой воды при максимально достижимой в практических условиях степени гидратации цемента следует принять в пределах 18–20%.

Гелевая вода W_g. Вода, содержащаяся в тонкодисперсных гидратных новообразованиях (геле), удерживается в основном различными физико-химическими связями. Наиболее прочно связывается так называемая адсорбционная влага V_m; содержание ее зависит от размера поверхности продуктов гидратации и связано со степенью гидратации цемента (с количеством неиспаряемой воды W_n). По данным Пауэрса и Браунъярда, значение V_m рассчитано при условии, что толщина адсорбционного слоя гелевой воды равна одной молекуле (мономолекулярный слой) и составляет $0{,}25\ W_n$.

Однако вода может образовывать на поверхности частиц геля не только мономолекулярные адсорбционные пленки, но и полимолекулярные слои. Количество воды, содержащейся в порах геля при полном их водонасыщении W_g, составляет $3{,}6\ V_m$. На основании этих зависимостей, используя фактические данные о величинах W_n в процессе гидратации цемента и асбестоцемента (см.выше), можно рассчитать количество воды геля V_m и W_g. Как показывают эти расчеты, в полностью гидратированном портландцементе (обычного состава) V_m составляет 6–6,5%, а W_g находится в пределах 21–23%. В условиях практически возможной степени гидратации цемента W_n = 18–20 (см. выше) значения V_m и W_g будут следующими: V_m = 4,5–5% и W_g = 16–18%.

Капиллярная вода $W_к$. Капиллярная вода заполняет поры в цементном камне (или асбестоцементе), образовавшиеся в процессе изготовления (формования). Для водонасыщенного цементного камня заполненное водой капиллярное пространство $W_к$ равно объему общего, первоначального заполненного водой пространства W_0 за вычетом прироста общего объема цемента в результате его гидратации $\Delta V_в$, воды, поглощенной гелем (в простейшем случае равной V_m), и физически испаренной воды W_i;

$$W_к = W_0 - \Delta V_в - V_m - W_i. \quad (6.12)$$

Величину $\Delta V_в$ рассчитывают из выражения

$$\Delta V_в = 0{,}86\ (1 + 4к)\ W_n, \quad (6.13)$$

где 0,86 – удельный объем воды;
к – константа, зависящая от вида цемента (к = 0,24 – 0,28).

Далее, принимая, что $V_m = 0{,}25\ W_p$, получим, что

$$W_к = W_0 - [0{,}86\ (1 + 4к)\ W_n + 0{,}25\ W_n] - W_i, \quad (6.14)$$

или

$$W_к \approx W_0 - 2W_n - W_i. \quad (6.15)$$

Сводные данные о содержании различных форм влаги в водонасыщенном гидратированном асбестоцементе приведены в табл.6.5.

Таблица 6.5. Содержание асбеста, цемента и различных форм влаги в водонасыщенном гидратированном асбестоцементе, %

Компоненты	Время твердения асбестоцемента, сут	
	7	28
Асбест	11,1	11,6
Цемент	62,9	63,9
Химически связанная (неиспаряемая вода)	6,3	7,5
Физически связанная (испаряемая) вода	19,7	17
В том числе:		
гелевая вода	5,7	6,7
капиллярная вода	14	10,3

Располагая данными о формах, в которых находится вода в гидратированном цементном камне и асбестоцементе, и зная, сколько ее содержится, можно определить минимальное количество воды, необходимое для практически полной гидратации цемента. При этом, как показано А.Е.Шейкиным и Т.Пауэрсом, следует учитывать механизм процесса гидратации. Действительно, в процессе гидратации жидкая фаза (вода) требуется не только для непосредственного химического взаимодействия с цементом и заполнения пор геля (гидратных новообразований). Вода слу-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 97 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/97

жит также средой, в которой происходит диффузия новообразований и выкристаллизовываются гидратные новообразования. Таким образом, воды, содержащейся в цементе, должно быть достаточно для того, чтобы вместить полностью гидратные новообразования. Иными словами, в первом приближении минимальный объем воды должен быть равен объему, занимаемому гидратными новообразованиями. Поскольку капиллярные поры (при жидкофазном механизме гидратации) — это единственное пространство, доступное для продуктов гидратации, образующихся через жидкую фазу, то в данном случае речь идет о капиллярной влаге в цементном камне.

Из уравнения (6.15) следует, что если не изменять водосодержание системы в процессе гидратации, т.е. не подводить и не испарять влагу, то когда химически свяжется половина первоначально введенной воды ($W_п \approx 0{,}5\ W_0$), тогда $W_к = 0$, т.е. капилляры опустеют и гидратация прекратится. Принимая практически максимальное значение $W_п/c = 0{,}18–0{,}2$, найдем, что при постоянстве водосодержания это значение может быть достигнуто в том случае, если $W_0/c = 0{,}36–0{,}4$. Учитывая известную неточность принятых расчетных величин, а также необходимость учета в реальных условиях величины испарения влаги W_i, можно считать, что для того, чтобы процесс гидратации мог проходить с достаточной глубиной, капилляры цементного камня должны быть максимально насыщены водой, для чего величина W_0/c должна быть не менее 0,4–0,5. Переходя к вопросу о сравнительном влиянии В/Ц на гидратацию цементного камня и асбестоцемента, необходимо учитывать, что распушенные волокна хризотил-асбеста, имеющие фибриллярную структуру, вследствие высокоразвитой внешней и особенно внутренней поверхности могут достаточно прочно удержать (сорбировать) дополнительное количество влаги.

Влияние водоцементного фактора на кинетику гидратации цементного камня и асбестоцемента в условиях, исключающих испарение влаги, изучалось нами с Е.С.Михалевской [4]. Результаты определения содержания неиспаряемой воды и суммы негидратированных $C_3S + \beta\text{-}C_2S$ в образцах цементного камня различного возраста показало, что увеличение В/Ц от 0,2 до 0,4 приводит к повышению степени гидратации начиная с 1 сут. Через 90 сут твердения образцы с В/Ц = 0,4 содержали неиспаряемой воды на 50% (отн.) больше, чем образцы с В/Ц = 0,2. Увеличение В/Ц от 0,6 до 0,8 заметно не повлияло на скорость гидратации цемента.

При изучении гидратации цемента в асбестоцементе обнаружилось более значительное влияние В/Ц на кинетику гидратации. Увеличение В/Ц от 0,24 до 0,79 существенно ускоряло гидратацию начиная с 7 сут твердения. В более ранние сроки эта закономерность не была обнаружена, так как изменения степени гидратации находились в пределах ошибки опыта.

Обработка рассмотренных экспериментальных данных в координатах $\tau - \lg$ с позволила установить, что влияние повышения В/Ц на кинетику гидратации подобно влиянию повышения температуры.

Таким образом, эксперименты показали, что увеличение водоцементного отношения повышает степень гидратации цемента, особенно в присутствии асбеста. Из этого следует, что количество воды В/Ц в свежесформованном полуфабрикате (~ 0,4 для листовых изделий и ~ 0,3 для труб) недостаточно, чтобы обеспечить максимально возможную в практических условиях степень гидратации цемента ко времени отгрузки изделий с заводов. Поэтому для ускорения гидратации необходимо увеличить водосодержание полуфабриката в процессе твердения. Поскольку изготовление полуфабриката с высоким В/Ц нецелесообразно, так как при этом увеличивается пористость, то дополнительное количество воды необходимо вводить в процессе твердения плотного асбестоцемента.. По этому принципу построены комбинированные режимы гидротермальной обработки асбестоцементных изделий, предусматривающие подвод воды после кратковременного пропаривания полуфабриката.

Влагосодержание твердеющего цементного камня, раствора, бетона и асбестоцемента определяется не только начальным водоцементным фактором, но и обменом влаги с окружающей средой. Обычно это испарение влаги из цемента, твердеющего в воздушных условиях. Данные о влиянии потери влаги в результате испарения на твердение бетонов содержатся в работах Г.А.Бужевича и А.Б.Виткупа. Как следует из опытов, каждый абсолютный процент потери влаги в результате испарения снижает 28-суточную прочность бетона на изгиб в среднем на 1,5–2%. В большинстве случаев, по нашему мнению, справедливо указание Т.Пауэрса о том, что если в начальной стадии быстрой гидратации бетон дополнительно не увлажняется и таким образом становится возможным некоторое "самосушение", то при последующем увлажнении восстановить максимально возможную степень водонасыщения и соответственно максимально возможную степень гидратации уже не удается. Это явление соответствует диффузионному механизму гидратации цемента.

Рассмотрим теперь, как влияет на сохранение капиллярной влаги величина относительной влажности воздуха или, что то же самое, величина упругости водяных паров, в которых находится твердеющий цемент. Известно, что в узких капиллярах, если жидкость хорошо смачивает их стенки (это бывает при смачивании водой капилляров гидрофильного цементного камня), мениск ее всегда будет вогнутым. В этом случае давление насыщенного пара над мениском p_r будет более низким, чем над плоской поверхностью p_s. В результате в тонких капиллярах пар, еще не достигший давления насыщения по отношению к плоской поверхности

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 98 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/98

может быть насыщенным и даже перенасыщенным по отношению к жидкой фазе и конденсироваться, постепенно заполняя жидкой фазой капилляры. Этот процесс, как известно, носит название капиллярной конденсации. Отсюда следует обратное, что если упругость паров в капиллярах p становится ниже той, при которой наблюдается конденсация, то жидкая фаза из капилляров начнет испаряться, причем в соответствии с различием в форме поверхности мениска это произойдет при $p < p_r$. Уравнение Томсона — Кельвина связывает величину радиуса капилляра r с величиной равновесной относительной упругости паров жидкой фазы p/p_s, выше которой наблюдается конденсация, а ниже — испарение жидкой фазы из капилляра:

$$r = \frac{2\sigma' V_m'}{R T \ln \frac{1}{p_s/p}}, \qquad (6.16)$$

где σ' — поверхностное натяжение жидкости;
T — температура;
R — газовая постоянная;
V_m' — объем одного моля жидкости.

Из этого уравнения следует, что при уменьшении упругости водяных паров в системе испарение влаги начинается в наиболее крупных капиллярах и постепенно будет распространяться на более мелкие (тонкие). Рассматриваемое уравнение (6.16), согласно А.В.Лыкову [48], может быть применено лишь для капилляров, радиус которых лежит в пределах от 5 до 1000 Å (0,1 мкм). Капилляры же крупнее 0,1 мкм заполняются жидкостью путем непосредственного соприкосновения с ней и отдают ее атмосфере, практически насыщенной водяными парами.

Многочисленными исследованиями (Л.Джессер, Гаузе и Тэкер, В.Родт и др.) и практическими наблюдениями установлено, что при уменьшении относительной влажности окружающей среды p/p_s, особенно ниже 0,8, происходит испарение влаги из капилляров цементного камня, тормозящее его гидратацию. С этой точки зрения, мероприятия, предохраняющие твердеющие асбестоцементные изделия от испарения из них влаги, будут положительно влиять на их гидратацию и твердение. Однако следует иметь в виду, что рассматриваемые критические значения p/p_s зависят от химико-минералогического состава цемента, в частности от содержания в нем быстро переходящего в жидкую фазу R_2O.

Этот фактор связан с известной зависимостью упругости водяных паров над растворами электролитов от концентрации последних. Кроме того, как установил И.Б.Заседателев, отрицательное влияние пониженной относительной влажности окружающей среды существенно зависит от того, на какой стадии гидратации

твердеющий цемент подвергается указанному воздействию. Гидротермальная обработка (пропаривание), приводящая к накоплению в изделии высокодисперсных тонкопористых гидратированных фаз, снижает (хотя и не предотвращает) опасность быстрого высыхания изделий и значительного уменьшения степени гидратации цемента к 28-суточному возрасту.

6.5. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ АСБЕСТОЦЕМЕНТА

Теплофизические процессы при пропаривании асбестоцемента в первую очередь связаны с его деформациями.

Деформативные изменения (деформации) асбестоцемента при пропаривании, величина которых значительно превосходит температурное расширение его составляющих, являются внешним проявлением протекающих при этом деструктивных процессов. Результаты наших опытов с Э.С.Долинской, приведенные на рис.6.5, наглядно показывают, что пропаривание полуфабриката асбестоцемента сопровождается деформациями, вызывающими раздвижку в нем пленок.

Процесс пропаривания далее может быть разделен на три основных периода в соответствии с характером приведенных кривых деформаций. В первом периоде, для которого характерен подъем температуры в камере, деформации (после краткого 15—30-минутного этапа) развиваются лавинообразно и достигают величины, близкой к максимальной. Во втором периоде, соответствующем изотермической выдержке, деформации увеличиваются незначительно, а затем стабилизируются. В третий период, во время которого образцы охлаждаются, наблюдалось небольшое уменьшение их толщины.

Несмотря на то что при различных режимах процесса пропаривания характер деформирования асбестоцементных образцов аналогичен, максимальные деформации расширения при этом оказываются различными. Так, повышение скорости подъема температуры в камере u_t от 30 до 90° С/ч увеличивает деформативные изменения образцов как при изотермической выдержке при 60° С (кривые 1, 3, 4), так и при 80° С (кривые 2, 5, 6). Следовательно, поведение асбестоцемента при пропаривании подобно поведению в этом процессе цементных бетонов, хорошо изученному в работах С.А.Миронова, К.Э.Горяйнова, Л.А.Малининой и др. Причина этого явления заключается, по-видимому, в том, что при медленном подъеме температуры менее интенсивно протекают деструктивные процессы, лежащие в основе деформативных изменений: внутреннее давление пузырьков "защемленного" воздуха, являющееся одним из основных факто-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 99 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/99

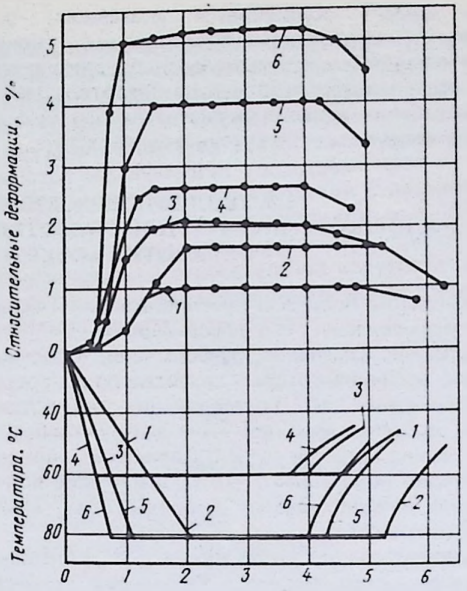


Рис.6.5. Зависимость деформаций асбестоцементных образцов при пропаривании от скорости подъема температуры и ее уровня (объемная масса полуфабриката 1,37 г/см³, предварительная выдержка 1 ч)

1 – температура изотермической выдержки t_u *60°С, скорость подъема температуры 30°/ч; 2 –* t_u *= 80°С, 30°/ч; 3 –* t_u *= 60°С, 60°/ч; 4 –* t_u *= 60°С, 90°/ч; 5 –* t_u *= 80°С, 60°/ч; 6 –* t_u *= 80°С, 90°/ч*

ров деформаций расширения, при медленном подъеме температуры может в большей степени релаксироваться, чем при быстром [4, 13, 54].

Повышение температуры изотермической выдержки от 60 до 80° С приводит к значительному увеличению деформативных изменений. Так, разница в величине максимальных деформаций расширения при этих температурах (кривые 3 и 5, рис.6.5) составляет 1,9% (абсолютных). Если бы деформации были вызваны лишь тепловым расширением компонентов, то разница в величине максимальных деформаций составила бы всего 0,025%. Следует отметить, что в особо жестких условиях при быстром нагреве ($u = 90°$ в 1 ч) до 100° С деформации расширения (разбухания) достигали 32–49%, наблюдались ясно видимые вздутия и расслоения пленок в изломе образцов.

Выше были рассмотрены деформативные изменения асбестоцементных образцов, возникающие в процессе пропаривания в зависимости от параметров режима. Однако, как показали эксперименты, максимальная деформация, так же как и у бетонов, зависит от длительности предварительной выдержки образцов, т.е. от промежутка времени, прошедшего с момента формования образцов до начала тепловлажностной обработки. Были проведены опыты с предварительной выдержкой 1, 3, 6 и 24 ч образцов с объемной массой 1,55 и 1,37 г/см³ (рис.6.6). Из этого рисунка видно, что максимальное расширение в значительной мере зависит от длительности предварительного выдерживания, уменьшаясь по мере его увеличения. Однако длительное предварительное выдерживание неприменимо для условий поточного механизированного формования и твердения листового асбестоцемента, в связи с чем следует, как правило, изыскивать иные способы устранения деструктивных явлений при пропаривании асбестоцемента.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что максимальные деформации расширения существенно зависят от плотности полуфабриката, уменьшаясь с ее увеличением. Таким образом, повышение плотности асбестоцемента, играющее, как известно, важную роль в улучшении его качества, приобретает особое значение в условиях его производства на конвейерных линиях без предварительной выдержки полуфабриката перед пропариванием. Нарушение структуры "сырого" асбестоцемента при пропаривании в принципе может вызываться следующими факторами: а) миграцией влаги под действием температурного градиента; б) различием температурных коэффициентов объемного расширения твердой и жидкой фаз структуры; в) давлением пузырьков защемленного воздуха; г) набуханием при конденсации пара на поверхности полуфабриката.

Действие этих факторов может создать в материале такое напряженное состояние, при котором "средние" напряжения в сечении могут отсутствовать, в то время как напряжения в микрообъеме материала будут значительными. Таким образом, в отличие от напряжений, возникающих под действием внешних сил и развивающихся по всему сечению тела, "микронапряжения" появляются вследствие действия внутренних давлений в материалах, развивающихся в стенках пор и капиллярах.

Миграция влаги под действием температурного градиента (термовлагопроводность), по А.В.Лыкову [48], связана с: 1) термодиффузией пара и жидкости; 2) капиллярным и пленочным перемещением жидкости в направлении низких температур в связи с уменьшением поверхностного натяжения жидкости и соответственно ее капиллярного потенциала при повышении температуры; 3) механическим проталкиванием жидкости расширяющимся защемленным воздухом.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 100 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/100

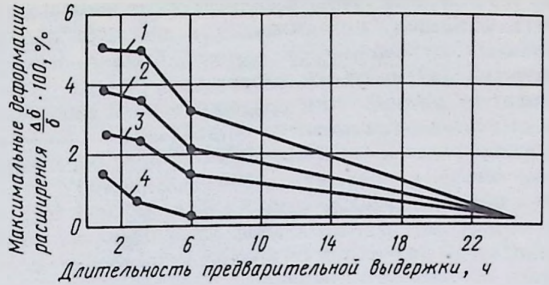


Рис.6.6. Зависимость максимальных деформаций расширения от плотности полуфабриката и длительности предварительной выдержки
1 – пропаривание при 80°С 3,5 ч, v_t = 90°С/ч, γ полуфабриката 1,37 г/см³; 2 – то же, v_t = 60°С/ч; 3 – то же, пропаривание при 60°С 3,5 ч, v_t = 90°С/ч: 4 – пропаривание при 80°С 3,5 ч, v_t = 60°С/ч, γ полуфабриката 1,55 г/см³

Следует отметить, что возникающие под действием градиента температуры значительные градиенты влажности вызывают перемещение влаги в обратном направлении. В общем случае при неизотермических условиях переноса общий поток влаги q, по А.В.Лыкову, будет равен:

$$q = -a' \gamma_0 \nabla W - a' \gamma_0 \nabla t \delta', \qquad (6.17)$$

где a' – коэффициент потенциалопроводности, характеризующий инерционные свойства поля потенциала влаги и зависящий от влажности, структуры материала и способа переноса влаги (паром, или жидкостью);
δ' – термоградиентный коэффициент, учитывающий изменение потенциала влаги с изменением потенциала тепла;
γ_0 – объемная масса материала;
∇W – градиент влажности;
∇t – градиент температуры.

Исследование термовлагопроводности при прогреве твердеющего асбестоцемента, проведенное нами с Н.И.Гамаюновым и Э.С.Долинской с использованием радиоактивной метки, показало, что она в основном осуществляется путем переноса жидкости вдоль асбестоцементных пленок, что, по-видимому, связано с наличием в этом направлении сплошных микрокапилляров. С увеличением влажности полуфабриката при соответственном снижении его плотности доля переноса влаги термокапиллярным

потоком по открытым капиллярам уменьшается и возрастает влагоперенос за счет механического проталкивания жидкости пузырьками защемленного воздуха. Одновременно с увеличением влажности полуфабриката и снижением его плотности уменьшается и скорость переноса влаги, что свидетельствует о росте сопротивления в капиллярах при проталкивании жидкости пузырьками воздуха. Это дает основание считать, что при этом увеличивается не релаксируемое перемещением влаги внутреннее давление, способное вызывать нарушение структуры материала.

Возможная величина гидравлического давления влаги, отжимаемой нагреваемым защемленным воздухом, составляет 0,3–0,6 ат. Однако плотность потока влаги, мигрирующей под действием температурного градиента в "сыром" асбестоцементе, не может характеризовать избыточные давления в порах и капиллярах асбестоцемента, так как, согласно расчетам, расширение защемленного воздуха (см.ниже) вызывает нарушение структуры материала прежде, чем приведет к миграции влаги.

Различие в температурных коэффициентах объемного расширения составляющих "сырого" асбестоцемента, как показывают расчеты, также не может существенно нарушать структуру асбестоцемента. Рассмотрим теперь значение давления пузырьков защемленного воздуха, играющего основную роль в нарушениях структуры полуфабриката при пропаривании. Во всех случаях, когда дисперсное тело не насыщено водой, часть объема пор в нем заполнена воздухом и водяным паром. Находящийся в системе воздух можно разделить на две части: 1) воздух, сообщающийся с атмосферой, который не оказывает давления на структуру, и 2) воздух, отделенный от атмосферы водой, так называемый "защемленный". Модель структуры с "защемленным" воздухом приведена на рис.6.7,а.

Замеры температурных градиентов в стопах пропариваемого асбестоцементного полуфабриката, проведенные в производственных условиях, показали, что максимальные температурные градиенты в пропариваемых листах наблюдаются в направлениях, перпендикулярных плоскостям пленок, и равны 4°С/см, в то время как в плоскостях самих пленок они в 10–12 раз меньше и составляют 0,3–0,4°С/см. Кроме того, как следует из работ И.И.Бернея и И.Л.Рабинова, пузырьки "защемленного" воздуха сконцентрированы в пограничных областях между асбестоцементными слоями; по расчетам количество воздуха в этих прослойках примерно в 8 раз больше, чем в остальном объеме материала. Из этого следует, что наибольшие напряжения от давления пузырьков "защемленного" воздуха возникают в направлении, перпендикулярном плоскостям пленок.

Как следует из данных табл.6.6, при повышении плотности полуфабриката уменьшается количество "защемленного" воздуха

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 101 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/101

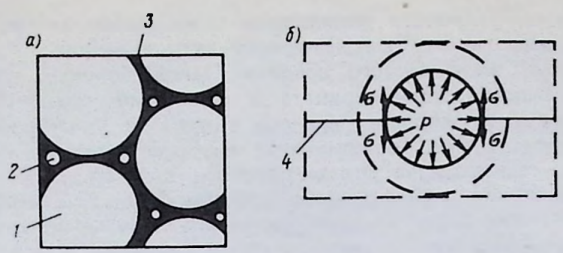


Рис.6.7. Расчетные модели структуры асбестоцемента
а – дисперсное тело с пузырьками "защемленного" воздуха; 1 – дисперсные частицы; 2 – пузырьки "защемленного" воздуха; 3 – пленки жидкой влаги; 4 – плоскость контакта пленок; б – расчетная схема для определения микронапряжений, создаваемых давлением P "защемленного" воздуха

в системе. Петрографические исследования, выполненные при изучении зависимости газопроницаемости асбестоцемента от его плотности (И.Л.Рабинов), также показали, что в менее плотных образцах больше замкнутых пор, чем в более плотных.

Таблица 6.6. Объем, занимаемый в "сыром" асбестоцементе "защемленным" воздухом и открытыми поровыми канапами

Удельное давление прессования, кгс/см²	Влажность сырого полуфабриката, %	Объем "защемленного" воздуха, %	Объем открытых поровых каналов, %
100	23	4,4	9,9
70	25,5	7,3	7,7
35	29	10,2	5,8

Для вычисления возможной величины "микронапряжений", создаваемых "защемленным" воздухом, может быть принята расчетная схема (рис.6.7,б) в виде шара радиусом r_2 с концентрической полостью, расположенного между двумя асбестоцементными пленками. Величину микронапряжений можно подсчитать, пользуясь формулами из теории упругости (6.18) и теории пластичности (6.19):

$$\sigma_{max} = P \frac{2r_1^3 + r_2^3}{2(r_2^3 - r_1^3)}; \qquad (6.18)$$

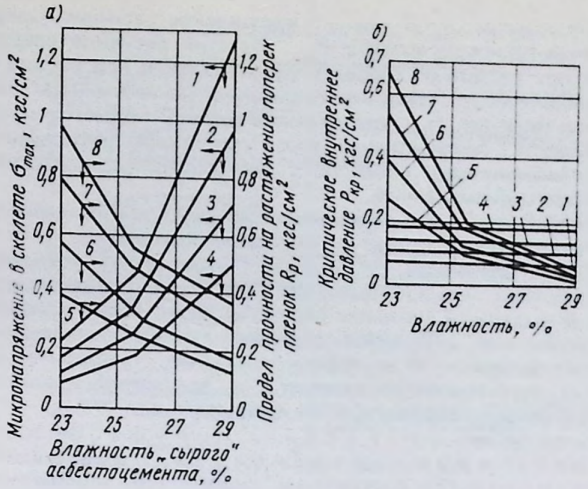


Рис.6.8. Напряженное состояние "сырого" асбестоцемента при нагреве
а – расчет (6.18); микронапряжения в скелете при температуре полуфабриката: 1 – 70°С, 2 – 60°С, 3 – 50°С, 4 – 40°С; предел прочности при растяжении поперек пленок R_p при длительности предварительного выдерживания: 5 – 0,5 ч, 6 – 2,5 ч, 7 – 3,5 ч, 8 – 4,5 ч; б – расчет по формуле (6.19), давление "защемленного" воздуха при температуре: 1 – 40°С; 2 – 50°С; 3 – 60°С; 4 – 70°С; критическое внутреннее давление при длительности предварительной выдержки: 5 – 0,5 ч; 6 – 2,5 ч; 7 – 3,5 ч; 8 – 4,5 ч

$$P_{кр} = 2\sigma_т \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right), \qquad (6.19)$$

где σ_{max} — максимальное растягивающее тангенциальное напряжение на внутренней поверхности шара;
P — внутреннее давление;
r_2 и r_1 — наружный и внутренний радиусы шарового сосуда;
$P_{кр}$ — критическое внутреннее давление;
$\sigma_т$ — предел текучести.

Результаты расчета микронапряжений в структуре сырого асбестоцемента, выполненные Э.С.Долинской, графически изображены на рис.6.8, где по оси абсцисс отложена влажность материала, а по оси ординат на рис.6.8,а – микронапряжения в структуре материала σ_{max} и предел прочности при растяжении поперек

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 102 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/102

пленок $R_р$; на рис.6.8,б указано критическое давление пузырьков "защемленного" воздуха $P_{кр}$. Из этих рисунков следует, что, как при расчете по теории упругости, так и при расчете по теории пластичности, давление пузырьков "защемленного" воздуха, возникающее при нагревании "сырого" асбестоцемента, соизмеримо с прочностными характеристиками материала и может, следовательно, привести к значительным необратимым деструктивным изменениям.

Из рис.6.8 видно, что с увеличением влажности и температуры растет напряжение в структуре материала, причем нагрев от 40 до 70°С при влажности 29% вызывает напряжения, которые в пять раз больше, чем при влажности 23%. С увеличением предварительной выдержки (возраста образцов) перед нагревом возрастает критическое внутреннее давление, т.е. сопротивляемость структуры воздействию внутреннего давления. Предварительная выдержка значительно увеличивает $P_{кр}$ при малой влажности (23%) и в меньшей степени при большей влажности (29%).

Рассмотрим теперь набухание полуфабриката под действием конденсации пара на его поверхности. При поступлении "сырого" асбестоцементного полуфабриката в паровоздушную среду, температура точки росы которой выше, чем температура поверхности полуфабриката, на нем конденсируется влага. В изменении массы асбестоцементе при пропаривании можно отметить ряд периодов, примерно соответствующих основным этапам пропаривания (подогрев, изотермический прогрев, остывание). Наблюдавшееся увеличение массы образца в процессе пропаривания составляло 4–5% первоначальной массы, что, как и следовало ожидать, в 4–6 раз больше, чем для бетонных образцов, пропариваемых в чистом насыщенном паре.

Деформации влажностного набухания свежесформованных асбестоцементных образцов замеряли с помощью индикаторов в различные сроки твердения в воздушно-влажных условиях при комнатной температуре. Деформации набухания (рис.6.9) начинают развиваться сразу после увлажнения образца и достигают максимума через 1–5 мин; остаточные деформации в семисуточном возрасте достигают 2% для образцов с исходной влажностью 29%, увлажненных в возрасте 2,5 ч.

На деструктивное действие набухания значительно влияет длительность предварительной выдержки до момента конденсации: чем позже после формования подвергался увлажнению полуфабрикат, тем меньше его деструктивное действие, так как с увеличением длительности предварительного твердения возрастает сопротивляемость структуры давлению набухания. При достижении определенной прочности полуфабриката, составляющей 40–60 кгс/см^2, увлажнение не только не вызывает набухания, но улучшает физико-механические свойства асбестоцемента



Рис.6.9. Деформации набухания асбестоцемента
1, 2, 7 – влажность 29%, возраст к моменту увлажнения 0,5; 2,5; 4 ч; 3, 6, 8 – влажность 25,5%, возраст к моменту увлажнения 0,5; 2,5; 4 ч; 4,5, 9 – влажность 23%, возраст к моменту увлажнения 0,5; 2,5; 4 ч

(см.ниже). При этом конструктивные процессы твердения превалируют над деструктивными процессами набухания.

В заключение следует указать на то, что скорость прогрева и связанные с нею деструктивные процессы при пропаривании также зависят от теплофизических характеристик пропариваемого материала. При увеличении объемной массы полуфабриката от 1,4 до 1,7 г/см^3 возросли объемная теплоемкость на 9%, коэффициент теплопроводности на 41%, коэффициент температуропроводности на 36%.

Из полученных данных следует, что более плотный полуфабрикат быстрее прогревается (скорость подъема температуры при пропаривании в более плотном полуфабрикате больше при той же температуре среды) и его температура быстрее выравнивается. Следовательно, деструктивные процессы, связанные с неравномерным распределением температуры в материале, в более плотном полуфабрикате будут меньше.

6.6. УСКОРЕННОЕ ТВЕРДЕНИЕ ЛИСТОВЫХ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

6.6.1. Пропаривание

Работы С.А.Миронова и Л.А.Малининой [54], Л.А.Кайсера [37] и ряда других ученых и большой производственный опыт убедительно доказали, что активное температурное воздействие

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 103 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/103

сокращает индукционный период и ускоряет твердение, что подтверждают также данные Я.Ямбора и В.Живице (рис.6.10).

Процесс твердения асбестоцемента в процессе пропаривания неоднократно изучался нами с сотрудниками как в лабораторных, так и в производственных условиях. Результаты определения степени гидратации $C_3S + \beta\text{-}C_2S$ и прочности показывают, что пропаривание при 60°С существенно, в 2,5—3,5 раза, ускоряет гидратацию и твердение асбестоцемента. Кроме того, пропаривание позволяет достичь большей глубины гидратации в первый период (при высоких скоростях процесса). Кинетика роста прочности асбестоцементного полуфабриката на полиминеральных цементах находится в линейной зависимости от степени гидратации цемента (Т.М.Беркович, Ю.Н.Желдаков и Р.Я.Дауксте).

Повышение температуры сокращает необходимую продолжительность пропаривания, однако рассматриваемый эффект зависит от того, в какой области температур идет пропаривание. Так, в интервале 30—50°С повышение температуры на каждые 10° ускоряет твердение (в проведенных опытах) на 15%, а в интервале 50—70° — на 10%. Эффект увеличения прочности в результате высокотемпературной обработки по сравнению с низкотемпературной не является постоянным, а уменьшается при достаточно длительной гидротермальной обработке.

При повышении температуры пропаривания период наиболее активного нарастания прочности сокращается. Поэтому прямая зависимость между прочностью асбестоцемента $R_{изг}$ и количеством градусо-часов ($t \cdot \tau$) наблюдается лишь при сравнительно небольшой длительности пропаривания (4—6 ч), соответствующей не более 400—500 градусо-часам.

Ускорение гидратации и твердения асбестоцемента независимо от химико-минералогического состава примененного портландцемента наблюдается только в первые сроки твердения после пропаривания (1—3 сут). Однако в последующие сроки пропаривания асбестоцемента, особенно при повышенных температурах, ухудшает его физико-механические свойства в более позднем возрасте (7—28 сут). В частности, предел прочности при изгибе и ударная вязкость асбестоцемента снижаются при этом на 10—15%.

Результаты исследований показали, что меньшая механическая прочность цементного камня и асбестоцемента после пропаривания объясняется как деструктивными влияниями, так и более грубой микроструктурой гидратных новообразований. Отсюда следует, что рациональный ускоренный режим гидротермальной обработки цементных изделий должен обеспечить максимальное ускорение процесса гидратации в начальные сроки при возможно меньшем изменении микроструктуры гидратных новообразований. Как показали эксперименты [4], оптимальный режим пропаривания должен поддерживаться в течение времени, обеспечивающего достижение минимальной разборочной прочности; оптимальная температура пропаривания асбестоцемента при обычно принятых способах замеров паровоздушного пространства должна составлять 50—60°С; при этом вследствие экзотермии процесса гидратации цемента температура полуфабриката превышает температуру паровоздушной смеси в камере пропаривания в среднем на 10—20°С.

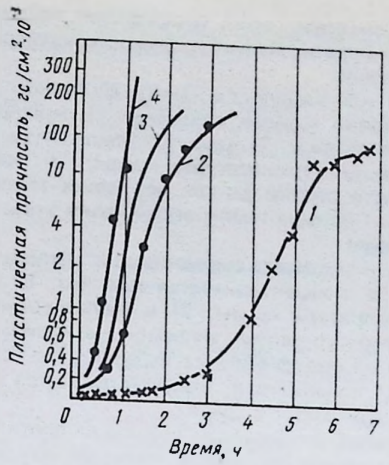


Рис.6.10. Влияние температуры на твердение портландцемента в тесте 1:0
1 — начальная температура разогрева 20°С; 2 — то же, 40°С; 3 — 60°С; 4 — 80°С

Указанные положения, разработанные ранее применительно к пропариванию стоп полуфабриката в обычных тоннельных камерах, нашли принципиальное подтверждение при выборе режимов пропаривания крупноразмерных листов на беспрокладочных поточно-механизированных линиях. Особенность пропаривания на этих линиях — практическое отсутствие предварительной выдержки: свежесформованный полуфабрикат поступает в камеру конвейера твердения через 15—20 мин после формования. Следовательно, пропаривание асбестоцемента на рассматриваемых линиях протекает в весьма жестких условиях.

Результаты измерений показали, что относительная влажность паровоздушной среды составляет в среднем 85%. Между температурой верхнего, нижнего и среднего листа стопки на протяжении всего цикла пропаривания есть разница в среднем порядка 5—10°С. Снятие температурных кривых паровоздушной среды

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 104 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/104

и полуфабриката показало, что с точки зрения теплофизических представлений цикл пропаривания в камере конвейера твердения состоит из двух стадий.

Первая стадия — от загрузки в камеру до полного (равномерного) прогрева стопки — характеризуется: 1) перепадами температуры по высоте стопки; 2) тем, что температуры на поверхности стопки меньше температуры среды; 3) конденсацией пара на поверхности стопки до тех пор, пока температура поверхности не станет больше температуры точки росы для данной паровоздушной смеси.

Вторая стадия — с момента выравнивания температуры в стопке до конца цикла — характеризуется тем, что: 1) температура стопки выше температуры среды; 2) в стопке возникает обратный перепад температур за счет теплообмена крайних листов со средой; 3) влага из полуфабриката испаряется с того момента, когда температура поверхности стопки становится выше температуры мокрого термометра в среде.

Скорость подъема температуры стопки на протяжении цикла пропаривания изменяется по кривой, имеющей максимум, время достижения которого для различных режимов изменяется незначительно и может быть принято равным одному часу пропаривания ($u_{t,i} = u_{t,\text{макс}}$). Установлено, что величина $u_{t,i}$ зависит от температуры паровоздушной среды и возрастает при ее увеличении (табл.6.7). Так, при повышении температуры среды от 40–50 до 60–70° С скорость подъема температуры стопки возросла с 5 до 17° С/ч.

Результаты испытаний показали, что повышение скорости подъема температуры в указанных пределах (табл.6.7) снижает по сравнению с показателями листов, не подвергнутых пропариванию, предел прочности при изгибе на 4–8% и объемную массу на 1,5–5%.

С учетом изложенного асбестоцементные листы в конвейерных камерах поточно-механизированных линий целесообразно пропаривать в течение четырех часов при φ = 85–90°; при этом скорость подъема температуры полуфабриката в первый час пропаривания не должна превышать 5–6° С/ч, что соответствует изменению температуры паровоздушной среды по длине камеры 0,7–0,8° С/м и скорости подъема температуры паровоздушной среды (возле стопы полуфабриката) 15° С/ч.

После первого часа прогрева величина изменения температуры по длине камеры может быть повышена до 1,2–1,3° С/м, а скорость подъема температуры среды возле стопы полуфабриката — до 30–35° С/ч без ущерба для качества продукции. Во время подъема температуры паровоздушной среды полуфабрикат должен прогреваться "глухим" паром при относительной влажности паровоздушной среды 85–90%. При постоянной (максимальной) температуре среды полуфабрикат должен прогреваться "острым" паром при относительной влажности паровоздушной среды, близкой к 100%. Повышение скорости подъема температуры полуфабриката и общее сокращение длительности пропаривания требуют дальнейшего увеличения объемной массы (интенсификации уплотнения), а также температуры полуфабриката перед пропариванием.

Таблица 6.7. Зависимость скорости подъема температуры среды и стопы от температуры среды в контрольной точке (центр камеры)

Температура среды в центре камеры, °С	Скорость подъема температуры среды, °С/м длины камеры	Скорость подъема температуры стопы в первый час пропаривания $u_{t,i}$, °С/ч
40–50	0,6	5
51–60	1	10
61–70	1,4	17

6.6.2. Комбинированная гидротермальная обработка

Обычный технологический процесс производства асбестоцементных листов на портландцементе имеет ряд особенностей, вследствие которых не создаются условия для наиболее полной гидратации и твердения.

1. Обязательное вакуумирование асбестоцементного слоя приводит к тому, что в процессе дальнейшего уплотнения полуфабриката при формовании на листоформовочной машине он испытывает упругие деформации, в результате которых около 15–20% пор (капилляров) оказываются заполненными не водой, а воздухом.

2. При усиленном уплотнении полуфабриката с доведением его влажности до 22–24% условный водоцементный фактор составляет не более 0,4, в то время как с учетом поглощения влаги тонкодисперсными гидратными новообразованиями (так называемая гелевая вода) и волокнами хризотил-асбеста он должен быть не ниже 0,5–0,6.

3. Предварительное твердение полуфабриката, осуществляемое с применением пропаривания, приводит к дальнейшему его "самоосушению" из-за расхода влаги на гидратацию цемента, а также частичного ее испарения.

В результате можно было полагать, что полуфабрикат, отправляемый для окончательного твердения на теплый склад, где он должен "набрать" не менее 40–50% марочной прочности (160–

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 105 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/105

175 кгс/см^2), содержит недостаточное количество капиллярной влаги, расходуемой как на непосредственную гидратацию, так и на смачивание высокодисперсных гидратных новообразований. Все это свидетельствует о том, что для ускорения гидратации необходимо увеличить водосодержание полуфабриката в процессе твердения. Поскольку изготовлять полуфабрикат с высоким В/Ц нецелесообразно, так как это увеличивает пористость, в плотный асбестоцемент необходимо вводить в процессе твердения дополнительное количество воды. Нами было предложено осуществлять это путем кратковременной капиллярной пропитки пропаренного полуфабриката с тем, чтобы направить на теплый склад полуфабрикат в состоянии, близком к водонасыщению. Для того чтобы от дополнительного увлажнения температура полуфабриката не снижалась, используемая для этой цели вода должна быть подогрета не менее чем до 50–60° С.

Асбестоцементные изделия, изготовляемые в обычном для практики диапазоне плотностей ($\gamma = 1{,}6–2$ г/см^3), характеризуются наличием большого количества пор — от 40 до 20% (объемных), главным образом капиллярных, причем примерно половина из них имеет радиус (диаметр) менее 0,1 мм. Это позволяет рассматривать асбестоцемент как одно из капиллярно-пористых тел, процессы сушки и увлажнения которого подробно рассмотрены А.В.Лыковым [48]. Подъем (впитывание) жидкости в капиллярно-пористых телах происходит под действием капиллярного потенциала ($\psi_к$), который значительно больше потенциала силы тяжести ($\psi_{п.т}$). Капиллярный потенциал зависит от коэффициента поверхностного натяжения σ', свойств поверхности стенок капилляра $\cos\Theta$ и обратно пропорционален радиусу капилляра r [см. (2.4)].

Капилляры в асбестоцементе можно разделить на сквозные и тупиковые, кинетика капиллярного подъема жидкости в них (по М.А.Альтшуллеру) выражается соответственно следующими уравнениями:

при капиллярном подъеме в сквозных капиллярах

$$\tau = \frac{8\eta}{r^2 \gamma_ж g}\left(h_0 \ln \frac{h_0}{h_0 - h} - h\right); \qquad (6.20)$$

при капиллярном подъеме в тупиковых капиллярах

$$\tau = \frac{8\eta}{r^2} \cdot \frac{h\,dh}{\left(\frac{2\sigma'}{r}\cos\Theta - \gamma_ж g h + P_{ат} - P_{ат}\frac{h_0}{h_0 - h}\right)} \qquad (6.21)$$

где τ — время впитывания;
h_0 — полная длина капилляра;
h — глубина пропитки.

Таким образом, время, необходимое для заполнения капилляров жидкостью, обратно пропорционально квадрату радиуса капилляра.

Наряду с указанными классическими представлениями следует учитывать механизм заполнения различных пор влагой, в соответствии с которым кинетика капиллярной пропитки асбестоцемента должна в значительной степени определяться содержанием в нем макрокапилляров ($r > 0{,}1$ мкм) и их эффективным радиусом, или, иными словами, зависеть от дифференциальной пористости асбестоцемента.

Процесс пропитки пористого тела, полностью погруженного в жидкость, по А.И.Фоломину, можно разбить на три этапа. Первый этап характеризуется тем, что жидкость, проникающая в пористое тело, постепенно сжимает защемленный воздух. Для второго этапа проникновения жидкости в пористое тело характерно постоянное давление воздуха внутри этого тела, при котором он выталкивается через самые крупные поры. Третий этап связан с заполнением жидкостью тупиковых пор (капилляров, замкнутых с одной стороны), из которых воздух удаляется только диффузионно, после его растворения в жидкости. Соответственно интенсивность поглощения жидкости на этом этапе снижается во много раз. Применительно к капиллярной пропитке асбестоцемента, как показал Н.Г.Егоров, первый этап может не наблюдаться. Однако в последующем воздух внутри асбестоцемента сжимается и увеличивается его давление, и это снижает скорость пропитки асбестоцемента.

Б.В.Дерягин вывел следующее уравнение капиллярной пропитки:

$$\delta \frac{d\delta}{d\tau} = \frac{K S \cos\Theta}{П}, \qquad (6.22)$$

где δ — толщина пропитанного слоя пористого тела к моменту времени τ;
K — коэффициент фильтрации, равный отношению объемной скорости фильтрации к градиенту давления;
S — удельная поверхность пор;
Θ — краевой угол смачивания;
$П$ — пористость (отношение объема капилляров ко всему объему пористого тела).

При двусторонней пропитке тела через его боковые поверхности и после интегрирования уравнение (6.22), описывающее этот процесс, приобретает вид

$$\alpha = 8\,KP/П\delta_0^2 \cdot \tau/\alpha - 2\alpha_0, \qquad (6.23)$$

где δ_0 — толщина образца;

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 106 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/106

$$\alpha = \frac{\text{объем пор, заполненных жидкостью}}{\text{общий объем пор тела}};$$

α_0 — некоторая начальная степень заполнения объема пор образца в начале отсчета (при $\tau = 0$).

Следовательно, если экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Б.В.Дерягина, то график зависимости α от $\frac{\tau}{\alpha}$ должен выражаться прямой линией. Угловой коэффициент этой прямой равен $8\,K\rho/\Pi\delta_0^2$, а отрезок, отсекаемый от оси ординат, $-2\,\alpha_0$.

Кинетику капиллярного водонасыщения характеризуют изменением степени водонасыщения α:

$$\alpha = B/w\ 100\%, \qquad (6.24)$$

где B — влажность образца, % массы в сухом состоянии;
w — водопоглощение, %.

Общие закономерности кинетики капиллярного водонасыщения асбестоцемента четко выявляются на рис.6.11,а, на котором приведены усредненные данные наших с Л.П.Булановой опытов. В кинетике рассматриваемого процесса выделяются два основных периода — быстрого и медленного водонасыщения. В первом периоде, в котором скорость водонасыщения для лабораторных образцов (на 1 мм толщины) равна 4,3% в 1 мин, заполнение составляет примерно 90% объема капилляров. Во втором периоде, начинающемся при α = 90–92%, скорость водонасыщения примерно в 200 раз меньше, чем в первом. Прямолинейный характер зависимости степени водонасыщения α от τ/α (рис.6.11,а) свидетельствует о том, что в каждом из двух основных периодов водонасыщение протекает в соответствии с уравнением Б.В.Дерягина. В первом периоде коэффициент фильтрации K на один- два порядка больше, чем во втором, что и определяет различие в скоростях водонасыщения.

Производственные опыты (Е.С.Михалевская, М.М.Левичева и др.) показали, что при сохранении общей закономерности, установленной на лабораторных образцах, кинетика водонасыщения листов асбестоцемента в стопах вследствие затруднений в подводе воды ко всей поверхности листов несколько замедлена (рис.6.11,в). Так, в первом периоде для асбестоцементных листов скорость пропитки составляет 0,6%/мм · мин, или в 7 раз меньше, чем для лабораторных образцов. Полученные значения позволили также выбрать оптимальное время водонасыщения полуфабриката (15–30 мин), т.е. минимальное время, при котором достигается степень водонасыщения α = 90–95%. Заводские опыты подтвердили далее, что дополнительное кратковременное водонасыщение повышает влажность полуфабриката при его твердении на теплых складах. Так, обычный пропаренный полуфабрикат имел степень водонасыщения всего 70–85%, и к 7-суточному возрасту она снижалась, как правило, до 50–75%. Полуфабрикат же, подвергнутый кратковременной комбинированной гидротермальной обработке, имел степень водонасыщения 90–95% и к семисуточному возрасту — 60–90%. Кратковременное капиллярное водонасыщение пропаренного полуфабриката таким образом обеспечивает повышение в нем В/Ц при окончательном твердении на теплом складе.

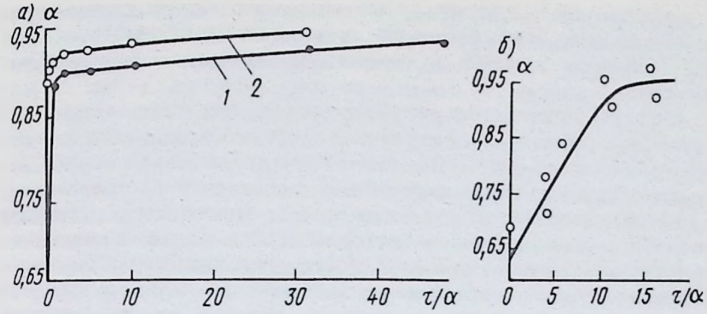


Рис.6.11. Кинетика водонасыщения асбестоцементных образцов в координатах $\tau/\alpha - \alpha$
а — лабораторные опыты; 1 — первая серия опытов; 2 — вторая серия опытов; б — производственные опыты

Результаты испытаний далее показали, что кратковременное дополнительное увлажнение пропаренного шифера-полуфабриката положительно влияет на его качество. При водонасыщении пропаренного полуфабриката его последующее твердение заметно ускоряется: в 7–10-суточном возрасте прирост предела прочности при изгибе составляет около 2% (или примерно 3 кгс/см^2) на каждый процент (абсолютный) дополнительной влажности полуфабриката. В результате после 3–7 сут хранения на "теплом" складе прочность шифера повышается в среднем на 10%. Другими словами, эта несложная технологическая операция позволяет повысить прочность волнистых асбестоцементных листов на 15–20 кгс/см^2 и тем самым существенно облегчить условия выпуска листов высшего сорта.

В более поздние сроки (28 сут) эффект дополнительного увлажнения пропаренного полуфабриката зависит от условий дальнейшего его хранения. Так, при выдерживании на "холодном" складе или на открытой площадке (см. ниже) указанный прирост прочности сохраняется. В случае же выдерживания полуфабриката до 28 сут на "теплом" складе прирост прочности уменьшается в зависимости от особенностей цемента и составляет

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 107 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/107

в среднем 5%. Эффект дополнительного кратковременного водонасыщения полуфабриката возрастает при использовании для этой цели некоторых химических добавок — ускорителей твердения.

Следует указать, что интенсификация процесса твердения и улучшение физико-механических свойств асбестоцемента за счет кратковременной комбинированной гидротермальной обработки должны были также положительно сказаться и на транспортабельности изделий. Было установлено, что кратковременное дополнительное увлажнение листов на портландцементе повышает их ударную вязкость на 7—20% и улучшает транспортабельность (уменьшает число поврежденных листов) в 1,3—2,6 раза. Кратковременное увлажнение запаренных изделий на песчанистом портландцементе повышает их ударную вязкость на 10% и улучшает транспортабельность в 1,4 раза.

Кратковременная комбинированная гидротермальная обработка позволяет также интенсифицировать последующее твердение асбестоцемента при пониженных температурах. Ступенчатый характер кинетики гидратации цементных материалов и резкое уменьшение температурного коэффициента скорости гидратации при наступлении второго основного периода гидратации указывают на то, что полуфабрикат может окончательно твердеть и при пониженных температурах, причем скорость этого процесса существенно не замедляется.

Результаты лабораторных испытаний показывают, что когда замораживанию при −16°С (от −11 до −21°С) подвергались свежесформованные образцы, то они не твердели, так как влага, находящаяся в крупных капиллярах, по-видимому, замерзала. В том случае когда образцы предварительно пропаривают, что приводит к образованию в структуре асбестоцемента тонкопористого геля, последующее твердение при −16°С идет с заметной скоростью. Однако прочность образцов при этом оказывается на 30—40% ниже, чем при твердении в нормальных условиях.

Твердение пропаренного асбестоцемента при отрицательных температурах можно существенно интенсифицировать с помощью кратковременного дополнительного увлажнения водой, а также водными растворами хлористого кальция и других химических добавок — ускорителей твердения. Заводские опыты, проведенные Е.С.Михалевской, показали, что волнистые листы, подвергнутые комбинированной обработке и затем сразу помещенные на холодный склад, твердеют медленнее, чем на теплом складе. Так, на седьмые сутки прочность листов, твердевших на холодном складе, составляет лишь 89% прочности изделий, подвергнутых комбинированной обработке и твердевших на теплом складе. Это, очевидно, вызвано возникновением напряжений в материале вследствие замерзания воды в порах листов. Тем не менее подвергнутые пропариванию и увлажнению изделия через

7 сут твердения на холодном складе набирают такую же прочность, как пропаренные листы на теплом складе. В случае же выдерживания увлажненных листов на "теплом" складе в течение 3 сут и последующего твердения на "холодном" складе прочность их на седьмые сутки почти достигает прочности увлажненных изделий нормального твердения и на 10% превышает прочность пропаренных листов обычного твердения. На объемную массу листов, подвергнутых пропариванию и комбинированной обработке, отрицательные температуры заметно не влияют.

Таким образом, эта работа подтвердила выводы, сделанные на основании результатов лабораторных опытов, о возможности разработки рационального "ступенчатого" режима твердения в зимнее время.

6.7. УСКОРЕННОЕ ТВЕРДЕНИЕ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ТРУБ

Процесс твердения труб на предприятиях, как указывалось выше, обычно состоит из трех этапов. Предварительное твердение на конвейерах (первый этап) обычно интенсифицируется путем пропаривания при 40—70°С. Дополнительная интенсификация процесса на этом этапе осуществлена путем воздействия горячей воды (И.А.Чернетто), которое проводится на конвейере после приобретения трубами минимальной прочности, обеспечивающей их водостойкость. С учетом гетерогенно-диффузионного характера кинетики гидратации цемента более раннее воздействие повышенного водоцементного фактора по сравнению с тем, что бывает при обычном цикле твердения, ускоряет твердение. Так, в лабораторных опытах, проведенных нами с С.С.Медведевым, было показано, что при снижении прочности асбестоцементных образцов перед воздействием горячей воды с 50—55% до 10% от R_{28} скорость прироста прочности во время последующей выдержки в горячей воде увеличивается в 1,5—3,5 раза. В соответствии с изложенным паровоздушный прогрев проводится при 30—35°С 3—5 ч, а водная обработка с помощью форсунок, разбрызгивающих воду с температурой 50—55°С, длится 15—25 ч. При использовании высокоалитовых цементов (C_3S > 60%) такая обработка (по опыту Белгородского комбината) может позволить при выпуске труб марок ВТ-6 и ВТ-9 исключить последующее выдерживание в водных бассейнах (второй этап). Второй этап (выдержку в водных бассейнах) на многих предприятиях интенсифицируют путем подогрева воды до 40—60°С. При использовании активных цементов и температуры 35—40°С наибольший прирост прочности наблюдается за первые сутки (35% от R_{14}); при увеличении длительности водной выдержки при указанной температуре до 2—7 сут прирост прочности снижа-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 108 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/108

ется до 7–2% от R_{14} за сутки. Третий этап — твердение на теплом складе (φ = 85%) характеризуется при использовании активных цементов данными, приведенными в табл.6.8.

Таблица 6.8. Характеристика твердения асбестоцементных труб на отдельных этапах (ВТ-9 с условным проходом 100 мм)

Показатели	Конвейер воздушного твердения	Площадка предварительного твердения (22°С, 14 ч)	Водный бассейн (35–40°С, 3 сут)	Теплый склад		
				7 сут	10 сут	14 сут
Предел прочности стенок труб при разрыве, % (отн.)	35	53	80	89	95	100
Степень водонасыщения стенок труб, %	–	–	–	91,5	86,5	75,5

Применение на втором этапе воды с высокой температурой (70–80° С) (при замене водных бассейнов специальными водными конвейерами) позволяет при снижении исходной прочности труб сократить длительность этого этапа до 8 ч. Однако вследствие, вероятно, неблагоприятного влияния повышенной температуры на микроструктуру гидратных новообразований, а также снижения степени водонасыщения стенок труб в среднем на 15% (абс.) конечная прочность труб при разрыве внутренним гидравлическим давлением примерно на 10% ниже, чем при более длительной выдержке в водном бассейне с умеренной температурой.

6.8. АВТОКЛАВНОЕ ТВЕРДЕНИЕ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Автоклавное твердение асбестоцементных изделий, проводимое обычно при 9–11 ат (174–183° С), позволяет при использовании песчанистого цемента резко сократить общий цикл их изготовления, так как при этом отпадает необходимость в окончательном твердении полуфабриката на теплых складах. Получаемые при этом изделия характеризуются пониженными влажностными деформациями (короблением), что важно при изготовлении крупноразмерных плоских прессованных листов для сборных асбестоцементных конструкций, а также повышенной коррозионной стойкостью в сульфатных и магнезиальных растворах, что важно при изготовлении труб, предназначенных для службы в агрессивных грунтах.

Первые опыты по получению асбестоцементных изделий на песчанистом портландцементе с запариванием в автоклавах и исследования свойств автоклавного асбестоцемента были выполнены в Италии Морбелли и в СССР Е.Н.Китаевым [39] и К.Д.Некрасовым [57].

Теоретические и практические основы автоклавной технологии асбестоцементных изделий были разработаны под нашим руководством во ВНИИпроектасбестоцементе и совместно с Вильнюсским институтом теплоизоляции внедрены на Даугельском комбинате строительных материалов и Акмянском цементно-шиферном заводе [3, 65]. Наши работы в значительной мере опираются на фундаментальные исследования в области теории и практики процессов автоклавного твердения вяжущих материалов, проведенные как у нас (П.И.Боженов, П.П.Будников, Ю.М.Бутт, А.В.Волженский, К.Э.Горяйнов, С.А.Кржеминский, С.А.Миронов и др.), так и за рубежом (Бернал, Калоузек, Тэйлор и др.).

Особенности фазового состава гидросиликатов кальция, образующихся при повышенных температурах, и коррозия волокон хризотил-асбеста обуславливают необходимость введения в состав цемента кремнеземистой добавки — кварцевого песка, в связи с чем изделия автоклавного твердения изготовляют на песчанистом портландцементе.

Выше были приведены основные технические требования к его составу и свойствам. В этой связи следует подчеркнуть, что хотя молотый кварцевый песок обладает значительно меньшей реакционной способностью, чем портландцемент, тем не менее повышение температуры существенно влияет на его химическое взаимодействие с $Ca(OH)_2$ и высокоосновными гидросиликатами кальция (табл.6.9). Следует также учитывать, что растворимость кварца при увеличении pH среды от 7 до 11–11,5 повышается с 7 до 350–1400 мг/л, а механическая аморфизация увеличивает эти значения в 18–20 раз (В.А.Копейкин, А.С.Михайлов). При этом хризотил-асбест повышает степень конденсации анионов гидросиликатов кальция. В том же направлении действует и увеличение длительности автоклавной обработки при 180° С от 2 до 8 ч [102].

Температурный коэффициент химического связывания песка (в интервале 150–200° С) находится в пределах 1,1–1,5 (в среднем 1,2). Это означает, что скорость этого процесса лимитируется диффузионными явлениями. С увеличением длительности автоклавной обработки температурный коэффициент снижается. Максимальные значения предела прочности при изгибе запаренных асбестоцементных образцов достигались при $П_х$ = 20–25%. Следует подчеркнуть взаимосвязанность содержания в клинкере C_3S, дозировки кварцевого песка и режима автоклавной обработки (температуры и длительности изотермической выдержки),

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 109 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/109

Таблица 6.9. Влияние режима автоклавной обработки асбестоцемента на химическое связывание молотого кварцевого песка ($П_x$, %) (содержание в клинкере C_3S = 60%, C_3A = 7%, состав песчанистого цемента 1:1)

Продолжительность запаривания τ, ч	Давление насыщенного пара p, ат					
	3	5	7	9	11	16
	Температура насыщенного пара, °С					
	132,9	151,1	164,2	174,5	183,2	200,4
2	10,7	10,3	17,1	20,3	25,4	33,7
4	10,3	14,1	27,6	27,3	28,7	34
10	–	26	27,4	35,4	38,1	40,7
24	14,5	–	28,6	–	–	40

при которых достигаются оптимальные показатели фазового состава и максимальные прочностные свойства асбестоцементных изделий. Исследования фазового состава асбестоцемента автоклавного твердения, проведенные нами с Д.М.Хейкером и О.И.Грачевой, показали, что без добавки молотого кварцевого песка основными продуктами гидратации силикатов кальция являются $Ca(OH)_2$ (эндотермический эффект при 530° С) и гидрат α-C_2S (эндотермические эффекты при 425 и 480° С) рис.6.12,а, б. Ионизационные рентгенограммы (рис.6.12,б) подтверждают наличие этих новообразований (межплоскостные расстояния для $Ca(OH)_2$: 4,87; 3,1; 2,63; 1,92; 1,78 и 1,68Å и для гидрата α-C_2S: 4,2; 3,92; 3,53; 3,27; 2,63; 2,52; 2,4 и 1,64Å). Введение молотого кварцевого песка приводит в условиях автоклавной обработки к связыванию $Ca(OH)_2$ и переводу гидрата α-C_2S в низкоосновные волокнистые гидросиликаты C–S–H (I) с C/S = 0,8–1 (эндотермический эффект при 830° С, межплоскостные расстояния 3,04 и 1,82 Å).

Оптимальный фазовый состав песчанистого цемента, при котором обеспечивается максимальная прочность асбестоцемента (рис.6.13), зависит от содержания C_3S в клинкере и режима (температуры и длительности изотермической выдержки) автоклавной обработки. Указанные результаты соответствуют данным исследований физико-механических свойств индивидуальных гидросиликатов кальция (Ю.М.Бутт, Л.Н.Рашкович, О.И.Грачева, К.К.Куатбаев, Е.Дичек и др.), по которым C–S–H (I) и тоберморит 11 Å имеют близкие значения предела прочности при изгибе, а гидрат α-C_2S в 10–20 раз ниже.

Применение алитового клинкера вместо белитового требует увеличения дозировки кварцевого песка в среднем на 10% (абс.); увеличение длительности изотермической выдержки при 9 ат с 4 до 8 ч действует в обратном направлении (см. табл.6.10).

Более высоких физико-механических показателей удается достичь при использовании алитовых клинкеров (C_3S не менее 55–60%), умеренной дозировке кварцевого песка (30–35%) и выдержке при 9 ат 8 ч, что подтверждается опытом работы предприятий Литовской ССР.

Назначение предварительного твердения полуфабриката такое же, что и при традиционной технологии изготовления изделий на портландцементе. Кроме того, оно необходимо для подготовки полуфабриката к восприятию внутренних напряжений при последующей автоклавной обработке. Чтобы обеспечить нормальную разборочную (съемочную) прочность листовых изделий или труб, целесообразно увеличивать на 15–20% длительность этого процесса или повышать температуру на 10–15° С по сравнению с режимами предварительного твердения полуфабриката на портландцементе.

Как показывает производственный опыт, во избежание образования дефектов структуры при автоклавной обработке необходимо, чтобы перед ней полуфабрикат имел бы прочность не ниже 40–45% от конечной. Это, как правило, требует после пропаривания на обычных конвейерах дополнительной выдержки полуфабриката в помещении цеха (20–25° С), которая для листовых изделий составляет 4–8 ч. В производстве асбестоцементных труб длительность рассматриваемой выдержки увеличивают до суток, пока они не достигнут прочности, необходимой для токарной обработки ($R_{сж} \geq 300$ кгс/см²).

Автоклавная обработка. Влияние режима подъема температуры и давления в автоклаве в принципе не отличается от влияния режима пропаривания при атмосферном давлении, рассмотренного выше и связанного главным образом с расширением воздуха в полуфабрикате. Автоклавную обработку асбестоцементных изделий ведут таким образом, чтобы скорость подъема температуры среды составила не более 0,8–1° С/мин, что обеспечивает длительность этого процесса в течение 2 ч (при рабочем давлении 9 ат).

По данным исследований [13], наиболее опасны деформации, происходящие в начальный период нагрева, до 97–100° С, которые могут приводить к необратимым деструктивным изменениям, особенно при недостаточной структурной прочности загружаемого в автоклав полуфабриката. В связи с этим в НИИЖБе предложен способ автоклавной обработки с созданием избыточного давления паровоздушной среды (до 0,3–0,5 ат) в начальный период подъема температуры, приводящего к обжатию запариваемых изделий [13].

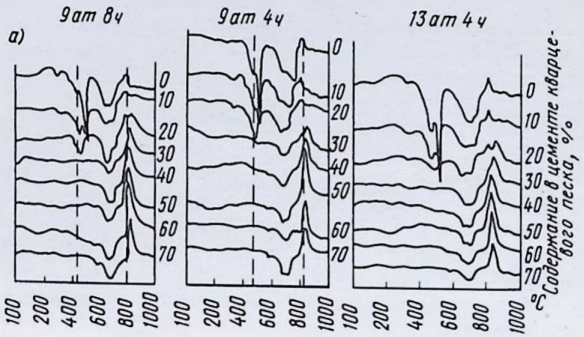
T5-2TT

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 110 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/110

Для более быстрого равномерного прогрева и соответствующего повышения однородности физико-механических свойств готовой продукции перед загрузкой в автоклав [на заводе "Салонит — Анхово" (Югославия)] практикуют вертикальную установку стоп волнистых листов (на "ребро"). В этих же целях осуществляют "разрядку" стоп плоских листов с помощью специальных прокладок.

Быстрое снижение давления в автоклаве вследствие образования большого объема пара, перемещающегося по капиллярам асбестоцементных изделий, может привести к возникновению напряжений, вызывающих дефекты изделий (расслоения). Для их предотвращения (К.Э.Горяйнов и И.Б.Заседателев) надо снижать давление таким образом, чтобы объем пара, выходящего из изделия, в течение всего периода был бы одинаковым. При этом необходимо учитывать, что объем водяного пара, образующегося при превращении в пар 1 кг влаги, существенно зависит от давления: так, при 9 ат он составит 0,23 м^3, а при 1,5 ат — около 1,3 м^3, или почти в 6 раз больше. Отсюда следует, что наиболее опасна конечная стадия и снижать давление на этой стадии нужно более медленно.

Чтобы создать необходимые режимы запаривания асбестоцементных изделий, автоклавы должны быть оборудованы автоматическими программными регуляторами с соответствующими исполнительными механизмами. Следует подчеркнуть, что особенности фазового состава — отсутствие $CaO_{св}$ и наличие низкоосновных гидросиликатов кальция — преимущественно C—S—H ($\overline{I}$), а также тоберморита 11 Å [89] при более высокой степени гидратации исходных клинкерных минералов и меньшем их остаточном содержании обуславливают различия в свойствах автоклавного асбестоцемента на песчанистом портландцементе по сравнению со свойствами портландцементного асбестоцемента обычного твердения. Как уже отмечалось, влажностные деформа-



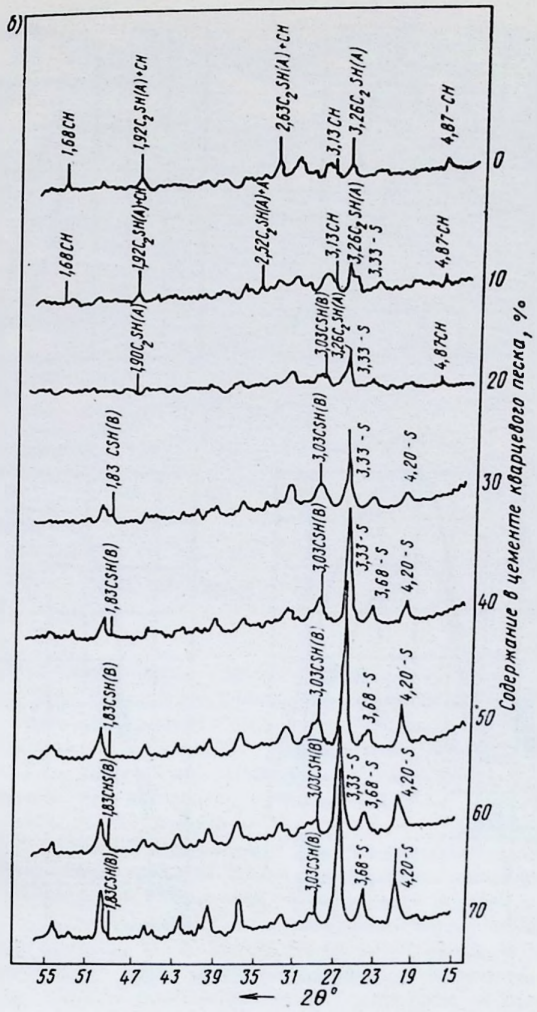


Рис. 6.12. Влияние содержания в клинкере алита, дозировки кварцевого песка и режима запаривания на фазовый состав асбестоцемента

а — термограммы запаренного асбестоцемента на алитовом клинкере; б — рентгенограммы запаренного асбестоцемента на алитовом клинкере при 9 ат 8 ч

Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/111

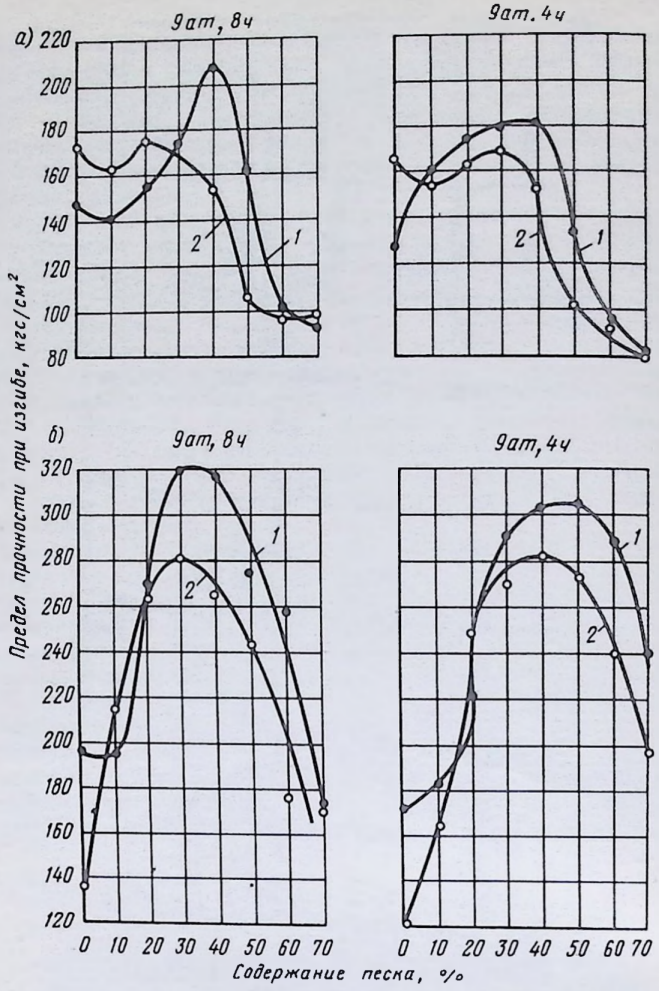


Рис.6.13. Влияние содержания алита в клинкере, дозировки песка и режима запаривания на предел прочности при изгибе цементного камня и асбестоцемента
а – цементный камень; б – асбестоцемент; 1 – алитовый клинкер; 2 – белитовый клинкер

Таблица 6.10. Дозировки песка в песчанистом цементе, %, при которых обеспечиваются оптимальный фазовый состав и прочность запаренного асбестоцемента

Характеристики фазового состава и прочности	Песчанистый цемент на алитовом клинкере (C_3S = 51%, C_3A = 10%) при автоклавной обработке			Песчанистый цемент на белитовом клинкере (C_3S = 27%, C_3A = 9,4%) при автоклавной обработке		
	9 ат, 8 ч	9 ат, 4 ч	13 ат, 4 ч	9 ат, 8 ч	9 ат, 4 ч	13 ат, 4 ч
Полное связывание $Ca(OH)_2$	30	20	20	10	20	10
Отсутствие гидрата α-C_2S	30	30	30	20	20	20
Отчетливое образование C–S–H (I), преимущественно с C/S = 0,8–1	40	50	40	30	40	30
Максимальные значения предела прочности при изгибе	30–40	40–50	40	30	40	30

ции у автоклавного асбестоцемента существенно ниже (Т.М.Беркович, Н.Г.Макеева), а коррозионная стойкость в агрессивных солевых растворах значительно выше (Г.Кюль, К.Д.Некрасов, Е.О.Барбакадзе, О.И.Грачева). Необходимо, однако, отметить, что структуры, образуемые указанными низкоосновными гидросиликатами, имеют меньший "клинкерный фонд", расходуемый на последующие гидратацию и твердение и на залечивание дефектов структуры, образующихся при попеременном замораживании и оттаивании изделий. Это и другие обстоятельства указывают на то, что для достижения необходимой морозостойкости при стандартных испытаниях, а также других физико-технических свойств автоклавных асбестоцементных изделий следует предъявлять повышенные требования к стабильности качества сырья (асбеста, цемента) и технологическим параметрам на всех переделах производства этих изделий.

Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/112

Глава 7

РЕКУПЕРАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ АСБЕСТОЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Традиционная технология формования асбестоцементных изделий из разбавленных суспензий связана с большим расходом воды. Так, например, расход воды на одну технологическую линию, изготовляющую листовые изделия, при расчетной часовой производительности 5 тыс. усл.пл. составляет, как уже указывалось, примерно 180 $м^3$/ч. При этом с полуфабрикатом "уходит" менее 1% указанного количества, а основная доля воды (более 2/3) расходуется на промывку сукна и сетчатых цилиндров, остальное количество — на приготовление асбестоцементной суспензии. Учитывая, что технологическая вода нагрета до 40—50° С и насыщена гипсом, а также содержит асбест и цемент, подлежащие утилизации, ее используют многократно, подвергая после каждого цикла осветлению (рекуперации). При вторичном (циклическом) использовании оборотной воды ее в процессе рекуперации необходимо разделить на две части, из которых первая содержала бы зерна цемента и волокна асбеста, а вторая в возможно большей мере была бы очищена от них. Тогда первую часть можно использовать для приготовления и разжижения асбестоцементной суспензии, а вторую — для промывки сукон и сетчатых цилиндров.

При осветлении оборотной технологической воды в рекуператоре на частицы твердой фазы (цемент, асбест) в первую очередь влияют два основных фактора, действующих в противоположных направлениях. Первым из них является сила тяжести, под влиянием которой осаждаются частицы асбестоцемента со скоростью u_1 (с учетом вязкого сопротивления среды — воды), а вторым — восходящий со скоростью u_2 поток воды, препятствующий этому осаждению [35]

В соответствии с известным законом Стокса скорость осаждения твердых шарообразных частиц u_1 пропорциональна квадрату их диаметра d:

$$u_1 = \frac{d^2 (\rho_1 - \rho_2)}{18 \eta}, \qquad (7.1)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности твердых частиц и дисперсионной среды, а η — вязкость последней.

Величина u_2 равна:

$$u_2 = Q / F, \qquad (7.2)$$

где Q — расход оборотной технологической воды через рекуператор;

F — площадь его осветляющей зоны (обычно цилиндрической).

Для того чтобы оседали все частицы размером ⩾ d (где d носит название гидравлической крупности), необходимо, чтобы $u_2 < u_1$. При этом очевидно, что чем мельче частицы твердой фазы, тем меньше u_1 и соответственно должна быть ниже u_2. Однако в практических условиях расчет по формулам (7.1) — (7.2) осложняется рядом обстоятельств, к числу которых относятся: а) полидисперсность твердых частиц, выходящая за пределы применимости уравнения Стокса (d_{min} не менее 0,1—0,5 мкм); б) переменная степень коагуляции (слипания) частиц асбеста и цемента; в) возможность дополнительного агрегирования частиц в процессе осаждения; в результате такого солидарного или несвободного осаждения различные по величине частицы могут осаждаться совместно; г) возможность образования в рекуператоре так называемого взвешенного слоя, задерживающего подъем тонких частиц [35].

На степень коагуляции частиц асбеста и цемента, как следует из приведенного выше, должен влиять также солевой состав оборотной технологической воды, зависящий от химико-минералогического состава цемента, в частности от величины и формы содержания в нем R_2O и условий работы рекуперационной системы. В частности, накопление в оборотной воде R_2SO_4 и, по-видимому, OH^{1-} снижает адгезию зерен цемента и (см.ниже), вероятно, размер агрегатов твердой фазы в рекуперационной воде, в связи с чем при постоянной скорости u_2 ухудшается осветление этой воды. Снижение u_2, приводящее к улучшению степени осветления, достигается за счет совершенствования рекуперационной системы, при которой часть "грязной" воды, отходящей от формовочных машин, минуя рекуператоры, подается непосредственно для разжижения асбестоцементной суспензии.

Для этой цели и вообще для приготовления указанной суспензии можно применять воду, содержащую до 25 г/л осадка, которую также отбирают из нижней части рекуператоров "грязной" воды.

В соответствии с практическими данными необходимая степень очистки оборотной технологической воды, по П.Н.Соколову, при которой содержание твердых отходов в осветленной воде, используемой для промывки сукон и сеток, не превышает 0,1 г/л,

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
ACL Doc 10008 · Page 113 of 117
Published by AsbestosClaims.Law
asbestosclaims.law/library/10008/113

достигается при скорости ее подъема в рекуператоре не более 2,2–3 мм/с.

НИПИОТСтромом (В.Г.Солонецкий, Э.Н.Егоров) совместно с рядом предприятий разработана технология очистки оборотной технологической воды от взвешенных твердых частиц с помощью гидроциклонов, позволяющая значительно снизить нагрузку на рекуперационную систему. По мнению Ш.Оки и Х.Ямакава, эффективность применения этого процесса повышается, если концентрат крупных (так называемых песковых) фракций, отделенных в гидроциклоне, направлять в отстойник, а затем осадок возвращать в производство.

Проведение рассматриваемых процессов позволяет в принципе создать замкнутый цикл "по осадку". Однако при длительном использовании оборотной технологической воды в ней накапливаются легко растворимые щелочные сульфаты и увеличивается щелочность воды, что отрицательно влияет на производительность формовочных машин и качество изделий. Максимальный уровень содержания R_2O в оборотной воде, как показали исследования, выполненные нами с О.А.Исаевой, зависит от содержания R_2O в цементе, а точнее от R_2O в виде легко растворимых щелочных соединений (О.И.Грачева, Л.С.Гришина). При этом следует учитывать, что с переходом многих цементных заводов на утилизацию пылеуноса при последующем обжиге клинкера содержание R_2O в цементах имеет тенденцию к повышению. Проведенное нами с В.М.Михельсоном изучение свойств асбестоцементных суспензий подтвердило, что наличие в насыщенной известково-гипсовой воде Na_2SO_4 и K_2SO_4 в концентрациях выше 0,15 моль/л (по SO_4^{2-}) существенно (в 1,8–2,6 раза) повышает коэффициент сопротивления фильтрации (K_c). Эти данные соответствуют результатам опытов О.И.Грачевой и Я.Т.Беркович, показавших, что вследствие адсорбции на волокнах хризотил-асбеста K_2SO_4 (на волокнах первой группы, вероятно, избирательно адсорбируются ионы R^{1+}, а на волокнах второй группы SO_4^{2-}) происходит их усиленная сольватация уменьшается интенсивность коагуляционного структурообразования, а также адгезии зерен цемента к волокнам асбеста.

Параллельно с накоплением в обротной технологической воде щелочных сульфатов наблюдается увеличение ее щелочности — соединений Na^{1+} и K^{1+}, титруемых 0,1N · HCl в присутствии индикаторов фенолфталеина или метилоранжа, диссоциирующих с образованием ионов OH^{1-}. В практических условиях (В.А.Комаров, Р.В.Лауринович, Т.О.Зауэрхаген), когда щелочность, которая косвенно характеризует и содержание щелочных сульфатов, воды превышает 45–50 мг-экв/л, ее необходимо частично выводить из рекуперационной системы в отстойники, заменяя свежей. Однако для того чтобы выпустить воду из отстойника в естественные водоемы, она должна быть еще

подвергнута специальной химической очистке-нейтрализации, после которой pH ⩽ 8,5, а общая щелочность ⩽ 20 мг-экв/л. Нейтрализация может осуществляться путем добавки соляной кислоты, однако более экономично использовать для этой цели CO_2, содержащуюся в дымовых газах котельных установок на асбестоцементных предприятиях.

Нейтрализацию можно использовать также для снижения щелочности оборотной технологической воды, чтобы увеличить срок ее пребывания в системе. Рекомендуют проводить химическую очистку оборотной технологической воды от токсичного иона Cr^{6+}, заключающуюся в его восстановлении с помощью $FeSO_4$ в Cr^{3+}.

Наряду с очисткой от взвешенных твердых частиц, а также щелочных сульфатов и Cr^{6+} вода, сбрасываемая в водоемы, нуждается в очистке от масел и других нефтепродуктов (до 0,5 мг/л), для чего устанавливают специальные нефтеловушки.

Производство асбестоцементных изделий сопровождается получением отходов двух видов: 1) влажные, представляющие собой осадки гидратированной и карбонизированной асбестоцементной массы, собираемой в отстойниках; 2) твердые куски боя и брака затвердевших листовых изделий, концы труб после их обрезки, стружка от токарной обработки труб и расточки муфт. Количество влажных отходов составляет в среднем около 1,5% от общего расхода сырья, идущего на производство изделий, а бой и брак равны 1,5% в производстве листовых изделий и 2,1% в асботрубном производстве.

Учитывая большие масштабы изготовления асбестоцементных изделий, снижение количества указанных отходов и их утилизация являются важной народнохозяйственной задачей. Для ее решения необходимо прежде всего совершенствование технологии асбестоцементных изделий, при котором отходы сводятся к минимуму, и использование отходов при изготовлении изделий. Чтобы резко уменьшить образование влажных отходов без ухудшения качества изделий, твердый осадок, содержащийся в водах, отходящих из ванн сетчатых цилиндров формовочных машин, нужно возвращать в кратчайший срок до того, как он подвергнется значительной гидратации и карбонизации. С этой целью воду, сбрасываемую формовочными машинами, целесообразно разделять на два потока: в первый поток направляется вода, отходящая от ванн сетчатых цилиндров и содержащая большое количество осадка (15–20 г/л); во второй поток — вода, поступающая из прессовой части, после промывки сукна и из вакуум-системы с малым содержанием осадка (1–2 г/л). Основную массу воды первого потока следует, минуя рекуперационную систему, немедленно возвращать в технологический цикл (на разжижение массы, поступающей из ковшовой мешалки, и обре-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 114 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/114

зомешалку). Воду второго потока с остатком воды первого потока подают на осветление в рекуперационную систему.

Чтобы уменьшить количество твердых отходов в производстве листовых изделий, необходимо брак листов полностью перерабатывать (обрезать) в неполномерные изделия. Далее остатки от обрезки листов и остальные виды сухих отходов нужно подвергать измельчению, которое состоит обычно из грубого дробления и помола. Дробленые сухие отходы можно подвергать как сухому, так и мокрому помолу. В последнем случае отпадает необходимость в их предварительной подсушке и снижаются энергозатраты на помол. Остаток измельченных отходов на сите С08 не должен превышать 15% (удельная поверхность 8–10 тыс. $см^2/г$). Молотые отходы можно вводить в состав свежей асбестоцементной массы в количестве до 3% массы цемента без заметного изменения качества изделий. В соответствии с работами А.А.Пащенко, З.Н.Нацваловой и других исследователей, повышению активности молотых сухих отходов способствует предварительный обжиг этих отходов при 700–1000° С. В этих условиях содержащиеся в них гидросиликаты кальция, а также $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ подвергаются дегидратации и декарбонизации; образовавшиеся при этом C_2S (β- или γ-модификация) и CS, а также CaO способны к последующему твердению.

СПИСОК ОПЕЧАТОК

№ п/п	Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
1	36	Головка табл.1.7	0,7 мм	0,417 мм
2	69	Формула (3.1)	$E = 2{,}72 - 7a$	$10^{-5}\ E = 2{,}72 - 7a$
3	74	Формула (3.7)	$\sigma_{си} = \frac{l_f \tau_u}{d_f}$	$\sigma_{си} = \frac{l_f \tau_u}{d_f} V_f$
4	109	Формула (4.9)	$P_y = 2r_1 (u')^2 \ldots$	$P_y = 2l_f r_1 \rho (u')^2 \ldots$
5	146	Формула (5.36)	$-\frac{2{,}3\delta_0 \epsilon_м R_p K}{l_y^2 \delta_x} \geqslant 0$	$-\frac{2{,}3\delta_0 \epsilon_м R_p x}{l_y^2 \delta_x} \geqslant 0$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автоклавная обработка силикатных изделий. Под ред. С.А.Кржеминского. М., 1974.
2. Аяпов У., Абишев Д. Влияние добавок на забиваемость сетчатых цилиндров формовочных машин и физико-механические свойства асбестоцементного листа "ВО". – Труды Алма-Атинского НИИСтромпроекта, 1970, т.10 (12).
3. Берковић Т.М. Автоклавный асбестоцемент. М., 1957.
4. Берковић Т.М. Комбинированная гидротермальная обработка асбестоцемента. М., 1967.
5. Берковић Т.М., Комаров В.А. Формование крупноразмерных асбестоцементных листов из концентрированных суспензий. М., 1969.
6. Берковић Т.М., Бирюков А.И. Производство асбестоцементных изделий с использованием асбеста Джетыгаринского месторождения. – Строит. материалы, 1969, № 6.
7. Берковић Т.М., Ткачев Л.Н. Об упрочнение асбестоцемента. – Труды ин-та / НИИасбестцемента, 1974, вып. 30.
8. Берковић Я.Т. Исследование микроструктуры и прочности цементного камня, армированного коротковолокнистым хризотил-асбестом. Автореф. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1975.
9. Берней И.И. Основы теории формования асбестоцементных изделий. М., 1969.
10. Берней И.И., Якубов С.И. Различная распушиваемость асбеста Баженовского и Джетыгаринского месторождений и некоторые ее причины. – В сб.: Производство и применение асбестоцемента. Магнитогорск, 1970.
11. Берней И.И., Кузнецова Т.В., Соболева К.Л. Влияние малых составляющих клинкера и характера его микроструктуры на свойства асбестоцемента. – Строит. материалы, 1975, № 11.
12. Берней И.И. Технология асбестоцементных изделий. М., 1977.
13. Бетоны автоклавного твердения / С.А.Миронов, М.Я.Кривицкий, Л.А.Малинина и др. М., 1968.
14. Блох Г.С., Литвинов А.Н. Асбестоцементные материалы и конструкции и их эксплуатационные качества. М., 1964.
15. Блох Г.С., Нейфельд М.С. Исследование процесса волнирования асбестоцементных листов – Труды ин-та / НИИАсбестцемент, 1973, вып. 29.
16. Будников П.П., Горяйнов К.Э. О взаимодействии извести и продуктов гидратации портландцемента с волокнами минеральной ваты. – Журн. прикл. хим., 1955, т.28, вып. 8.
17. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. М., 1974.
18. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М., 1965.
19. Валюков Э.А., Волчек И.З. Производство асбестоцементных изделий методом экструзии. М., 1975.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979) Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 115 of 117 asbestosclaims.law/library/10008/115

20. Внедрение крафтбумажных волокон в производстве листов СВ-40 / Г.С.Блох, И.З.Волчек, С.М.Нейман и др. — Цементная и асбестоцементная пром-сть, техн. инф. / ВНИИЭСМ, М., 1976, № 1.

21. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества / Под ред. Волженского А.В. М., 1973.

22. Волков О.С., Соколов П.Н. К вопросу о гидратации и твердении индивидуальных клинкерных минералов и влиянии на эти процессы добавки асбеста. — Труды ин-та / НИИАсбестцемент. М., 1962, вып. 14.

23. Волчек И.З., Лукошкина Л.А. Об использовании минеральной ваты в производстве листовых асбестоцементных изделий. М., 1965.

24. Волчек И.З., Пицкель Л.Н., Рабей М.Б. О выборе рационального профиля асбестоцементного листа для массового строительства. — Труды ин-та / НИИАсбестцемент. М., 1968, вып.22.

25. Волчек И.З., Фишер И.М. Исследование процесса обезвоживания в прессовой части листоформовочной машины. — Труды ин-та / ВНИИпроектасбестцемент. М., 1974, вып.30.

26. Горшков В.С. Термография строительных материалов. М., 1968.

27. Грачева О.И., Епинатьева В.И. Электрокинетические свойства хризотил-асбеста различных месторождений СССР. — Труды ин-та / НИИАсбестцемент. М., 1971, вып.26.

28. Гризак Ю.С., Блох Г.С. О возможности улучшения использования асбеста в асбестоцементных изделиях. — Строит. материалы, 1969, № 6.

29. Долинская Э.С. Номографический метод оптимизации состава сырьевых асбестоцементных смесей. — Строит. материалы, 1975, № 12.

30. Желдаков Ю.Н. Производство прогрессивных асбестоцементных изделий и конструкций. М., 1974.

31. Желдаков Ю.Н., Новак Ю.А. Некоторые особенности асбестов Джетыгаринского месторождения. — Труды ин-та / НИИАсбестцемент. М., 1976, вып.27.

32. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М., 1967.

33. Иорамашвили И.Н. Стандартизация в асбестоцементной промышленности. Обзорн. инф. / ВНИИЭСМ. М., 1975.

34. К вопросу о свойствах хризотил-асбеста в водной среде / Т.М. Беркович, Н.И.Гамаюнов, Г.В.Конов и др. — Труды Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов. Минск, 1972, т.4.

35. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., 1973.

36. Калинин В.И. К вопросу о разнотолщинности стенок асбестоцементных труб. — Труды ин-та / НИИасбестцемент, М., 1973, вып.29.

37. Кайсер Л.А., Чехова Р.С. Цементы и их рациональное использование при производстве сборных железобетонных изделий. М., 1972.

38. Китаев Е.Н. Значение состава портландцементов в интенсификации производства асбестоцементных изделий. — Строит. материалы, 1962, № 1.

39. Китаев Е.Н., Гончарская Р.Э. Химическая стойкость автоклавного асбестоцемента и возможность изготовления труб на песчанистом цементе. — Строит. материалы, 1960, № 3.

40. Коновалов П.Ф., Волконский Б.В., Хашковская А.П. Атлас микроструктур цементных клинкеров, огнеупоров и шлаков. М.—Л., 1962.

41. Кравченко И.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э. Быстротвердеющие и особо высокопрочные портландцементы. М., 1971.

42. Красильников К.Г., Скоблинская Н.Н. О деформациях структуры тоберморита при сорбции и десорбции паров воды. Докл. АН СССР, 1969, т.184, № 151.

43. Кузнецова Т.В. Влияние режима обжига на качество цемента для производства асбестоцементных изделий. — Труды и-та / НИИцемент, 1977, вып.32.

44. Лапотников В.И. Асбестоцементная промышленность в десятой пятилетке. — Цементная и асбестоцементная пром-сть. Реф. инф. / ВНИИЭСМ, 1977, вып.10.

45. Ларионова З.М., Виноградов Б.Н. Петрография цементов. М., 1974.

46. Логинова М.П. Учет длительности действия нагрузки на прочность асбестоцементных листов. — Строит. материалы, 1975, № 2.

47. Лукошкина Л.А., Комарова Н.И., Медведева Э.П. Об использовании в производстве асбестоцементных изделий коротковолокнистого асбеста М-6 и К-6. — Труды ин-та / НИИАсбестцемент, 1963, вып.19.

48. Лыков А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. Минск, 1961.

49. Малинин Ю.С., Клишанис Н.Д. Гидравлические свойства твердых растворов трехкальциевого силиката. — Труды ин-та / НИИцемент, М., 1966, вып.21.

50. Масликов В.Я., Чеченин М.Е. Исследование зависимостей между параметрами формования асбестоцементных труб. — Труды ин-та НИИАсбестцемент. М., 1973, вып.29.

51. Машнина В.В., Желдаков Ю.Н., Новак Ю.А. Оптимальный режим прессования плоских крупноразмерных асбестоцементных листов. — Строит. материалы, 1975, № 8.

52. Месторождения хризотил-асбеста СССР / Под ред. Татаринова П.М. и Артемова В.Р., М., 1967.

53. Мешков Г.В., Волчек И.З. Производство асбестоцементных изделий. М., 1976.

54. Миронов С.А., Малинина Л.А. Ускорение твердения бетона. М., 1964.

55. Михайлищева Т.А., Злотский М.А., Кирсанова Д.Л. О влиянии степени распушенности асбеста на результаты анализа на гидроклассификаторе. — Труды ин-та / ВНИИпроектасбест. М., 1968, вып.7.

56. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М., 1971.

57. Некрасов К.Д. Асбестоцементные изделия с кварцевыми наполнителями. — Бюллетень строительной техники, 1945, № 8—9.

58. Николаев К.Н., Погарская Т.И. Применение полиакриамида в производстве асбестоцементных изделий. — Строит. материалы, 1965, № 4.

59. Огнев А.С. Влияние выветривания на свойства хризотил-асбеста. Свердловск, 1973.

60. Окороков С.Д. Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента. М.—Л., 1945.

61. Пащенко А.А., Сербин В.П. Армирование цементного камня минеральным волокном. Киев, 1970.

62. Перлин В.Д. Структура, свойства и применение хризотил-асбеста в асбестоцементной промышленности. — Неметаллические полезные ископаемые / ВИНИТИ, М., 1973, т.3.

63. Петров В.П., Андреев Ю.И. Минералогия асбеста и место амфибол-асбестов в общей их классификации. — В кн.: Асбест как минерал и полезное ископаемое. М., 1959.

64. Практика обогащения асбестовых руд / Под ред. Софронова Ф.П., М., 1975.

65. Производство асбестоцементных труб автоклавным спосо-

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 116 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/116

бом / И.З.Волчек, К.П.Иотаутас, Л.В.Петравячус и др. — Строит. материалы, 1966, № 3.
66. Пицкель Л.Н. О взаимосвязях характеристик асбестоцемента. — Труды ЦНИИСК им. В.А.Кучеренко. М., 1971, вып.11.
67. Пути повышения качества цемента для производства асбестоцементных изделий / И.В.Кравченко, Т.В.Кузнецова, М.Т.Власова и др. — Труды ин-та / НИИцемент, 1977, вып.32.
68. Рабей М.Б. Физико-механические свойства и несущая способность листов СВ-40. — Труды ин-та / НИИАсбестцемент. М., 1972, вып.28.
69. Рабинов И.Л., Элькинсон Р.З. Технический контроль на предприятиях асбестоцементной промышленности. М., 1971.
70. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966.
71. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. М., 1969.
72. Рыбьев И.А. Общая теория и единая классификация строительных материалов на основе вяжущих веществ. — Строит. материалы, 1975, № 5.
73. Савицкий Е.Е., Асснер Л.Г. Критические режимы уплотнения в прессовой части асбестоцементных формовочных машин. — Труды ВНИИСтроммаша. Гатчина, 1973, вып. 12, 13, 14.
74. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. М., 1977.
75. Славина Т.М., Соколов П.Н. О влиянии минералогического состава и дисперсности цемента на физико-механические свойства и морозостойкость асбестоцемента. — Труды ин-та НИИАсбестцемент, 1962, вы.13.
76. Смирнов Н.Н. Петрография асбестоцемента. М., 1962.
77. Соболев Н.Д. Введение в асбестоведение. М., 1971.
78. Соколов П.Н. Производство асбестоцементных изделий. М., 1968.
79. Стрелков М.И., Федорякин Б.Ф. Интенсификация процесса гидратации асбестоцементных изделий. — Строит. материалы, 1965, № 12.
80. Стефанович П.А. Некоторые особенности асбестоцемента как материала для строительных конструкций. — Труды ЦНИИСК им. В.А.Кучеренко. М., 1971, вып.11.
81. Твердение цемента. Тезисы докладов и сообщений Всесоюзного совещания по совершенствованию технологии твердения вяжущих материалов. Уфа, 1974.
82. Труды 6-го Международного конгресса по химии цемента. М., 1976.
83. Филиппович Н.И. Общие итоги развития производства асбестоцементных материалов. — В кн.: Промышленность строительных материалов СССР / Под ред. А.С.Болдырева. М., 1967.
84. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М., 1977.
85. Химия цементов / Пер. с англ. Под ред. Х.Ф.У.Тэйлора, М., 1969.
86. Чеченин М.Е. Асбестоцементные трубы для газопроводов. М., 1974.
87. Эффективность использования асбеста в производстве асбестоцементных изделий / Под ред. Берковича Т.М., М., 1972.
88. Allen H.G. Tensile properties of seven asbestos-cements. — Composites, 1971, 1 (2).
89. Analysis of asbesos-cement rinders G.L.Kalousek, F.V.Camarde, J.E.Konanda, Z.T.Jugovic, Materials, research and standards, 1966, v. 6, N. 7.
90. Ausborn I. Einfluss der Strömungsverhältnisse in Rundsiebzilinderkasten auf die Asbestzementqualität, — Baustoffindustrie, 1976, 19 B, h. 1.
91. Aveston I. The mechanical properties of asbestos, — Journ. of mater. sci., 1969, v. 4, N. 7.
92. Вълков В., Тодоров А. Върху възможности за приложение на пястичния цимент, получен чрез съместно смилане за производство на автоклавирани азбестоциментови плочи, — Строителни материали и силикатна промишленост, 1976, ХУП, № 11—12.
93. De Mahieu L. The theory of asbestos-cement, — International asbestos-cement review, 1967, N. 45.
94. Ehrman V. Hodnoceni cementu pro výrobu azbestocementu, — Stavivo, 1971, 49, N. 11.
95. Hansel P. Zum Problem der Ribbildung bei Asbestzementwelltafeln — Baustoffindustrie, 1974, 17B, N. 5.
96. Hodgson A.A. Fibrous silicates, London, 1965.
97. Klos H. Asbestzement. Wien — New-York, 1967.
98. Korngut J., Krzewinskiy Z., Lacki W. Wyroby asbestowo-cementowe. Warszawa, 1965.
99. Naumann A.W., Dresher W.H., Colloidal suspension of chrysotile asbestos: surface charge enhancement, — Journ. of coll. and imterface sci., 1968, v. 27, N. 1.
100. Testing procedures for chrysotile asbestos fibre, Canada, 1966.
101. Walter E. Untersuchungen zum Asbestaufschluss und die Bedeutung für die Praxis, — Baustoffindustrie, 1972, 15 B, h. 3.
102. Wieker C., Wieker W., Stade J. Zur Hydration von Zement in gegenwart von Asbest, — Baustoffindustrie, 1974, 17 B, h. 6.

Fundamentals of Asbestos-Cement Technology (Osnovy tekhnologii asbestotsementa) (1979)
Published by AsbestosClaims.Law
ACL Doc 10008 · Page 117 of 117
asbestosclaims.law/library/10008/117