

УДК 699.1

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСБЕСТОВЫХ ВОЛОКОН В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ

Черкашина Н.И., Наумова Л.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,  
Белгород, e-mail: karanna1@mail.ru

Авторами рассмотрена возможность получения новых термостойких композитов с использованием модифицированных волокон хризотил-асбеста. Установлен механизм интенсификации распушки параллельно – волокнистых агрегатов хризотил-асбеста под действием жидкого стекла за счет хемосорбции кремнекислородных анионов на поверхности волокон хризотил-асбеста и диффузионных процессов, протекающих внутри расщепленных пучков между волокнами, что обуславливает возможность увеличения сорбции катионов кальция, образующихся при твердении портландцемента и увеличении адгезии продуктов гидратации к волокнам асбеста. Выявлен механизм модифицирования хризотил-асбеста, приводящий к улучшению эксплуатационных характеристик асбестоцементных изделий, который заключается во взаимодействии жидкого стекла с волокнами и выделении гидрогеля кремнезема, способствующего уплотнению асбестоцементного слоя при обезвоживании, повышению водоотделения, увеличению плотности и долговечности асбестоцементных изделий.

**Ключевые слова:** хризотил-асбест, модифицирование, жидкое стекло, термостойкие композиты, свойства

## ABOUT POSSIBILITY OF USE OF THE MODIFIED ASBESTINE FIBRES IN PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT COMPOSITES

Cherkashina N.I., Naumova L.N., Pavlenko V.I., Yastrebinskaya A.V.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: karanna1@mail.ru

Authors considered possibility of receiving new heat-resistant composites with use of the modified hrizotil-asbestos fibers. The splitting intensification mechanism in parallel – fibrous units of hrizotil-asbestos under the influence of liquid glass at the expense of a hemosorbition the silicon and oxygen of anions on a surface of fibers of hrizotil-asbestos and the diffusive processes proceeding in the split bunches between fibers that causes possibility of increase in sorption of the cations of calcium which are formed during the curing of a portlandcement and increase in adhesion of products of hydration to asbestos fibers is established. The hrizotil-asbestos modifying mechanism leading to improvement of operational characteristics of asbestos-cement products which consists in interaction of liquid glass with fibers and release of hydrogel of the silicon dioxide promoting consolidation of an asbestos-cement layer at dehydration, to increase of a water separation, increase in density and durability of asbestos-cement products is revealed.

**Keywords:** hrizotil-asbestos, modifying, liquid glass, heat-resistant composites, properties

В настоящее время одной из важных проблем является индустриализация наиболее сложной области строительства – футеровки тепловых агрегатов. В основном здесь используется мелкоштучная кирпичная огнеупорная кладка, трудоемкая в изготовлении и эксплуатации. Одним из путей решения данной проблемы является разработка технологии приготовления и применения жаростойких бетонов, и совершенствование составов керамических огнеупорных материалов. В отличие от штучных огнеупоров жаростойкие бетоны являются безобжиговыми материалами, их огневая обработка осуществляется в тепловом агрегате в процессе его пуска. Жаростойкие бетоны как эффективный футеровочный материал можно использовать в виде крупных блоков, что сокращает количество швов, а также в монолитном варианте [1-15].

Основными компонентами для производства жаростойких бетонов являются портландцемент, гидравлический портландце-

мент, шлакопортландцемент, глиноземистый и высокоглиноземистый цемент, натриевое жидкое стекло, ортофосфорная кислота. В качестве тонкомолотых добавок и заполнителей – могут быть использованы шамотные, муллитокорундовые, корундовые, керамзитовые материалы, а также волокна асбеста (содержание  $\text{SiO}_2$  не менее 38%) и обожженные отходы обогащения асбеста [16-22].

В современных условиях особое значение приобретает дальнейшее повышение качества композиционных асбестоцементных материалов и изделий, в частности, кровельных асбестоцементных листов, совершенствование технологии их производства, увеличение производительности труда и улучшение их экологической безопасности. Это достигается за счет модифицирования сырьевых компонентов (цемента, асбеста) с помощью добавок, изменения их структуры и свойств. Многолетний опыт производства и применения асбестосодержащих материалов позво-

ляют сделать вывод о том, что в настоящее и ближайшее время в России не существует экономических и технических альтернатив для отказа от использования хризотилового асбеста. С одной стороны, Российская Федерация обладает крупнейшей в мире сырьевой базой хризотил-асбеста и продолжает оставаться ведущей асбестодобывающей страной. С другой, наличие у асбеста комплекса уникальных свойств позволяет использовать его в производстве более трех тысяч видов изделий. Предлагаемые взамен асбеста другие волокна не обеспечивают требуемые свойства большинству изделий. Поэтому вопросы повышения эффективности производства асбестосодержащих материалов и изделий за счет модифицирования волокон хризотил-асбеста и обеспечения экологической безопасности использования композиционных асбестосодержащих материалов является актуальным [23-34].

На основании вышеизложенного представляет интерес возможности получения новых жаростойких бетонов с использованием модифицированных волокон хризотил-асбеста.

#### Цель исследования

Установить механизмы модифицирования хризотил-асбеста силикатными материалами, с целью улучшения эксплуатационных характеристик термостойких асбестоцементных изделий.

#### Материалы и методы исследования

Технологические и химические свойства хризотил-асбеста оценивали по знаку и величине электрокинетического потенциала асбестовых волокон и их активности по способности поглощать CaO, щелочестойкость – по потерям массы в результате растворения волокон в 25 % растворе KOH (после четырехчасового кипячения), кислотостойкость хризотил-асбеста определяли по растворению (четырёхчасовому кипячению) составляющих хризотил-асбеста в насыщенном растворе HCl ( $d = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), предел прочности при изгибе осуществляли на образцах-балочках раз-

мером 10x10x30 мм. Теплостойкость образцов оценивали на основании средне арифметического значения предела прочности при изгибе испытуемых образцов, помещенных в муфельную печь при температуре 600 °С и выдержке в течение 15 мин, к пределу прочности контрольных образцов. Испытания на атмосферостойкость проводили в естественных условиях в течение 28 сут.

В качестве модификатора использовали натриевое жидкое стекло с модулем 3,5 и плотностью 1,36 г/см<sup>3</sup> и разные способы их введения.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Одной из важнейших операций в производстве композиционных хризотилцементных изделий, определяющих производительность технологических линий и качество выпускаемых изделий, является распушка хризотила.

**Таблица 1**  
Степень распушки хризотила

Наименование объекта исследования	Влажность, масс. %	Степень распушки хризотила, %
Хризотил контрольный	64,8–67,6	75,8–76,3
Хризотил модифицированный	66,4–70,6	94,7–98,0
Хризотиловая шихта контрольная	63,5–68,0	73,4–76,6
Хризотиловая шихта модифицированная	68,0–70,2	91,0–95,0

Введение добавки натриевого жидкого стекла в количестве 0,1-0,5 мл/10 г хризотила осуществляли на стадии распушки хризотила марки А-5-65 – 100 % и хризотиловой шихты состава А-4-30 (15 масс. %), А-5-65 (55 масс. %), А-6-45 – (30 масс. %) Баженовского месторождения. Свойства хризотила и хризотиловой шихты представлены в табл. 1.

**Таблица 2**  
Предел прочности при изгибе хризотилцемента

Способ введения добавки	Объект исследования	Предел прочности при изгибе, МПа
При распушке хризотила в гидропушителе	Метод полусухого прессования	
	Товарный (К <sub>1</sub> )	13,0
	Модифицированный (Э <sub>1</sub> )	18,5
	Метод фильтрации	
При водонасыщении в увлажнителе	Товарный (К <sub>2</sub> )	10,4
	Модифицированный (Э <sub>2</sub> )	12,1
	Модифицированный (Э <sub>3</sub> )	13,0
	Модифицированный (Э <sub>4</sub> )	15,7
	Модифицированный (Э <sub>5</sub> )	16,8

Введение жидкого стекла способствует увеличению степени распушки хризотила и хризотиловой шихты на 18-22%, что важно для получения изделий с требуемыми свойствами.

Технологические испытания хризотилцементной суспензии и хризотилцемента на модифицированном хризотиле показали, что унос цемента при фильтрации хризотилцементной суспензии в ваннах сетчатых цилиндров уменьшился на 0,6036 г/л, что объясняется увеличением степени распушки хризотила, а значит, большей поверхностью сцепления волокон хризотила с частицами цемента, что способствует увеличению плотности хризотилцемента на 200 кг/м<sup>3</sup>, уменьшению, соответственно, водопоглощения на 0,6 масс. % и пористости на 5,2 об. %.

Основные свойства хризотилцементных изделий изучали на образцах, изготовленных на хризотиле, модифицированном жидким стеклом (индекс образцов – Э<sub>1</sub>, Э<sub>2</sub>). Также изучали свойства образцов, твердеющих в растворе жидкого стекла с различной концентрацией: 0,5; 1,0 и 1,5 масс. % от общего объема воды (Э<sub>3</sub>, Э<sub>4</sub>, Э<sub>5</sub>, табл. 2).

Экспериментально показано, что при введении добавки жидкого стекла прочность хризотилцементных образцов, испытанных в 7 – суточном возрасте, возросла по сравнению с хризотилцементными образцами на товарном хризотиле в среднем в 1,3 раза. Возрастание прочности при изгибе хризотилцементных образцов на модифицированном хризотиле объясняется лучшими адгезионными свойствами распушенных волокон хризотила, способствующих прочному сцеплению с цементным камнем.

Анализ результатов испытаний на тепло- и морозостойкость позволил установить, что потеря прочности при изгибе для хризотилцементных образцов, изготовленных на товарном и модифицированном хризотиле составила, соответственно, 9,6 и 7,6% и 7,4 и 5,7%. Таким образом, потеря прочности не превысила 10%, что соответствует требованиям физико-механических испытаний. В ходе определения атмосферостойкости наблюдалось не снижение прочности хризотилцементных изделий, а наоборот, ее нарастание, которое составило 32,6 и 33,8%, соответственно, для хризотилцементных изделий на товарном и модифицированном хризотиле. При этом трещинообразования и видимого расслоения не наблюдалось. Рост прочности объясняется тем, что в течение 28 суток твердения увеличивается степень гидратации цемента. Повышение прочности хризотилцементных изделий

связано не только с увеличением удельной поверхности распушенного хризотилового асбеста, но и качественным изменением состава его поверхности за счет хемосорбции кремнекислородных анионов и катионов кальция, а также диффузионных процессов, протекающих в межфибриллярном пространстве пучков волокон. Модифицирование поверхности волокон хризотил-асбеста позволяет говорить и об уменьшении его канцерогенных свойств.

### Заключение

Таким образом, авторами выявлен механизм модифицирования хризотил-асбеста, приводящий к улучшению эксплуатационных характеристик асбестоцементных изделий, который заключается во взаимодействии жидкого стекла с волокнами и выделении гидрогеля кремнезема, способствующего уплотнению асбестоцементного слоя при обезвоживании, повышению водоотделения, увеличению плотности и долговечности асбестоцементных изделий. Имеющийся научный задел позволяет высказать предположение о возможности использования модифицированных волокон хризотил-асбеста в получении термостойких композитов с усовершенствованными характеристиками и расширенным спектром области применения.

*Работа выполнена при поддержке проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 11.2034.2014/К и гранта РФФИ, проект № 14-41-08067.*

### Список литературы

1. Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В., Ястребинская А.В. Нанонаполненные полимерные композиционные радиационно-защитные материалы авиационно-космического назначения // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 128.
2. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Композиционный материал, стойкий к воздействию высокоэнергетических излучений // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 25–27.
3. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 27–29.
4. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Композиционный материал для радиационной защиты // Патент РФ №2470395, 20.12.2010.
5. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 4. – С. 140.
6. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В., Бондаренко Г.Н. Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82–87.

7. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В. Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов // Строительные материалы. – 2004. – № 8. – С. 48–49.
8. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Полимерные радиационно-защитные композиты / Монография. – Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 199 с.
9. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н., Куприева О.В. Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 22–28.
10. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.
11. Павленко В.И., Ястребинская А.В., Павленко З.В., Ястребинский Р.Н. Высокодисперсные органосиликоксановые наполнители полимерных матриц // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 2. – С. 99–103.
12. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Ястребинская А.В. Полимерные диэлектрические композиты с эффектом активной защиты // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 62–66.
13. Павленко В.И., Липканский В.М., Ястребинский Р.Н. Расчеты процессов прохождения гамма-квантов через полимерный радиационно-защитный композит // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 12–15.
14. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 22.
15. Павленко В.И., Воронов Д.В., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2007. – № 4. – С. 40–42.
16. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Смоликов А.А., Дегтярев С.В., Воронов Д.В. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 47–50.
17. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Тяжелый бетон для защиты от ионизирующих излучений // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 48–49.
18. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Исследование тяжелого радиационно-защитного бетона после активации быстрыми нейтронами и гамма-излучением // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 661–665.
19. Павленко В.И., Смоликов А.А., Ястребинский Р.Н., Дегтярев С.В., Панкратьев Ю.В., Орлов Ю.В. Радиационно-защитный бетон для АЭС с РБМК на основе железо-серпентинитовых композиций с цементным связующим // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2004. – № 8. – С. 66.
20. Павленко В.И., Куприева О.В., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н. Дефектность кристаллов модифицированного гидроксида титана, подвергнутого термической обработке // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 125–129.
21. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Куприева О.В., Самойлова Ю.М. Радиационно-защитные транспортные контейнеры отработавшего ядерного топлива на основе высоконаполненной полимерной матрицы и железорудного сырья КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 320–330.
22. Соколенко И.В., Ястребинский Р.Н., Крайний А.А., Матюхин П.В., Тарасов Д.Г. Моделирование прохождения высокоэнергетических электронов в высоконаполненном полимерном композите // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 145–148.
23. Ястребинская А.В., Огрель Л.Ю. Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксидиановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 173.
24. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Коррозионностойкие полимеркомпозиты на основе эпоксидных и полиэфирных олигомеров для строительства // Перспективы развития строительного комплекса. – 2012. – Т. 1. – С. 243–247.
25. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В., Матюхин П.В. Структурообразование металло-олигомерных водных дисперсий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 121–123.
26. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В., Павленко З.В., Самойлова Ю.М. Конструкционные радиационно-защитные композиционные материалы на основе модифицированных железорудных пород КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 491–499.
27. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В. Механическая активация полимерных диэлектрических композиционных материалов в непрерывном режиме // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 74–77.
28. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Четвериков Н.А. Композиционный материал для защиты от гамма-излучения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 17–20.
29. Ястребинская А.В. Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук. / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Белгород. Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – 19 с.
30. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Модифицированные железооксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39–43.
31. Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. Транспортный упаковочный комплект для радиоактивных отходов на основе радиационно-защитной полимерной матрицы / Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 25–31.
32. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Kuprieva O.V., Epifanovskii I.S. Thermoplastic constructional composite material for radiation protection // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – Т. 2, № 2. – P. 136–141.
33. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Lipkanski V.M. Simulation of the processes of gamma-radiation transport through shielding containers for radioactive waste // Russian Physics Journal. – 2003. – Т. 46, № 10. – P. 1062–1065.
34. Pavlenko V.I., Yastrebinskij R.N., Degtyarev S.V. Modeling of processes of interaction of high-energy radiations with radiation-protective oxide of iron composites // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2005. – Т. 10, № 1–2. – P. 46–51.