

ВТОРИЧНОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ШИФЕРЕ

Л. Л. Нестерова, Д. В. Леонтьева, Е. А. Ромаданова, Л. А. Маликова, Т. В. Рудич, С. В. Чечнев

Понятие «асбест» объединяет большую группу природных волокнистых материалов: серпентинов (хризотилковый асбест) и амфиболов. Они существенно отличаются друг от друга составом, кристаллическим строением, физико-химическими свойствами, а также особенностями биологического воздействия на организм человека. Все эти материалы обладают фактором риска, особенно в условиях высокого уровня запыленности воздуха в производственных помещениях. Но, по сравнению с другими видами асбеста, биологическая активность хризотил-асбеста $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значительно ниже, поэтому именно его и используют сегодня в производстве асбестосодержащей продукции.

Области применения хризотил-асбеста очень широки. Сегодня насчитывается более 3000 изделий самого разного назначения, в которых хризотил-асбест используется как составной элемент. Примерно 15 % асбеста от общего состава исходного материала способны принципиально изменить физико-механические характеристики изделия.

После повального увлечения асбестом в середине XX в. этот материал подвергся гонению: вот уже 20 лет в мире продолжается «асбестовая война». Причины антиасбестовой кампании были связаны с ростом заболеваемости и смертности из-за неконтролируемого использования асбеста в 1940–1970-е гг. Однако, в конце концов, многие ученые, как в России, так и во всем мире пришли к выводу, что хризотил-асбест при условии соблюдения допустимых концентраций не представляет серьезной угрозы для здоровья человека. В последние десятилетия в мире и, в частности, в России были приняты значительные меры по улучшению условий труда.

Сегодня уровень профессиональных заболеваний на предприятиях, связанных с производством хризотил-асбеста и асбестосодержащих материалов, ниже, чем на многих предприятиях химической, металлургической и других отраслей промышленности. Тем не менее, под влиянием антиасбестовой кампании сформировалось устойчивое общественное мнение об особой опасности асбеста и асбестосодержащих изделий для здоровья людей, которое существенно повлияло на экономическую политику правительств разных стран. На волне запретов на использование асбеста начались поиски искусственных заменителей. Однако после углубленных исследований искусственных минеральных волокон (ИМВ) и их влияния на здоровье людей и животных Международное агентство по изучению рака (МАИР) признало, что практически все общеизвестные ИМВ могут оказывать канцерогенное влияние на организм человека [1].

При производстве асбестоцементных изделий используется главным образом следующее сырье: портландцемент, вода и волокнистый минерал хризотил-асбест. Процесс твердения портландцемента можно рассматривать как следствие процессов структурообразования, развивающихся в системе цемент-вода, в результате гидратации клинкерных минералов и образования тонкокристаллических и коллоидных гидратных минералов, главным образом, гидросиликатов кальция, которые совместно с волокнами хризотила образуют прочный каркас асбестоцементного изделия [2]. За период эксплуатации в этих изделиях под влиянием внешней среды и атмосферы продукты гидратации цемента преобразуются в новые вторичные минералы, а также взаимодействуют с волокнами хризотила, которые также претерпевают частичные изменения [3].

Цель данной работы: показать, что в шифере кристаллизуются вторичные минералы, и происходят изменения в волокнах хризотил-асбеста, что, в свою очередь, не может не повлечь за собой изменений физических и химических свойств самих волокон.

Для решения данной задачи были отобраны образцы асбестоцементных кровельных листов (шифера), имеющих срок эксплуатации от 6 до 45 лет, а также свежеприготовленные

(60 суток), с различных климатических зон страны – г. Ханты-Мансийск, г. Белгород и республика Башкортостан (табл. 1).

Макроописание шиферных листов

Первоначально образцы были исследованы под бинокулярным стереомикроскопом Stemi-2000C.

Шиферные листы, представленные для исследований, имеют различный вид в зависимости от положения на кровле: поверхность, обращенную вверх от кровли, мы назвали внешней, а обращенную вниз от кровли – внутренней. Как правило, внешняя сторона листов более плотная, а волокна асбеста зажаты продуктами гидратации цемента (рис. 1–6).

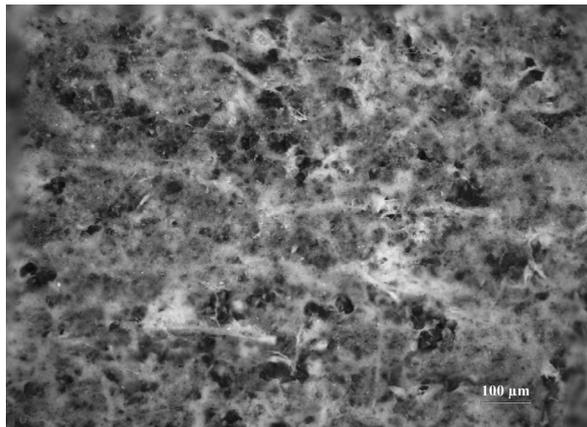


Рис. 1. Внешний вид обр. 1а (60 суток)

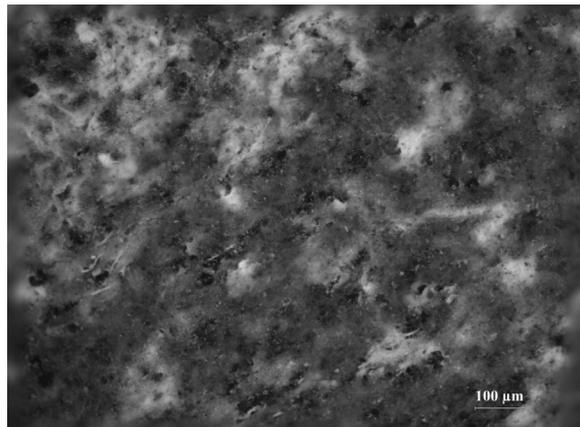


Рис. 2. Внешний вид обр. 2а (25 лет)

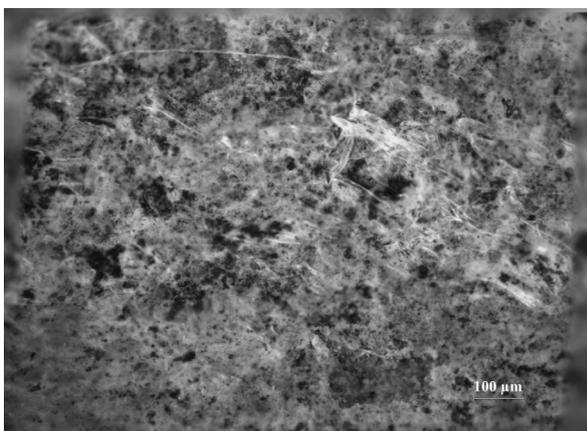


Рис. 3. Внешний вид обр. 2б (45 лет)

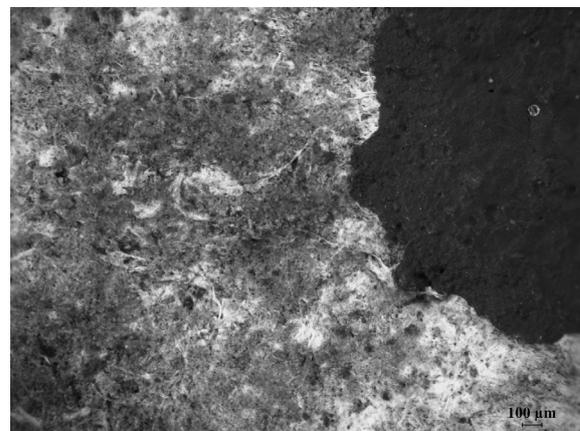


Рис. 4. Внешний вид обр. 9 лет

На рис. 4 показан фрагмент шифера, который покрыт краской, которая хорошо перекрывает все составляющие асбестоцементной композиции, в том числе и волокон хризотил-асбеста. Окрашивание кровельных шиферных листов может придавать им не только улучшенный разнообразный декоративный вид, но и дополнительно препятствовать эмиссии волокон с их поверхности.

И только в двух образцах из Башкирии (361 и 362), прослуживших 45 лет, на внешней стороне было обнаружено большее по сравнению с другими образцами количество волокон. Однако данные волокна имеют тусклый белый цвет, хрупкое состояние, что может указывать на изменения волокон.

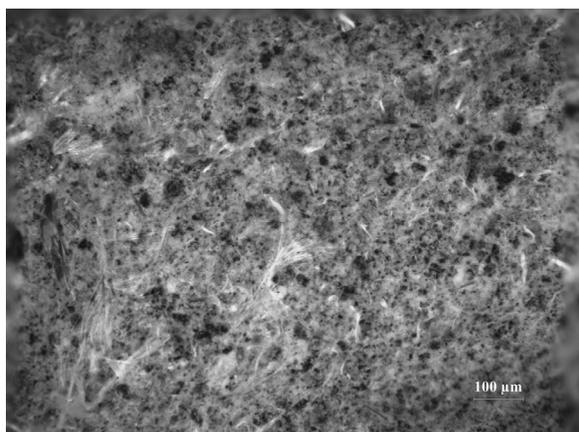


Рис. 5. Внешний вид обр. 361 (45 лет)

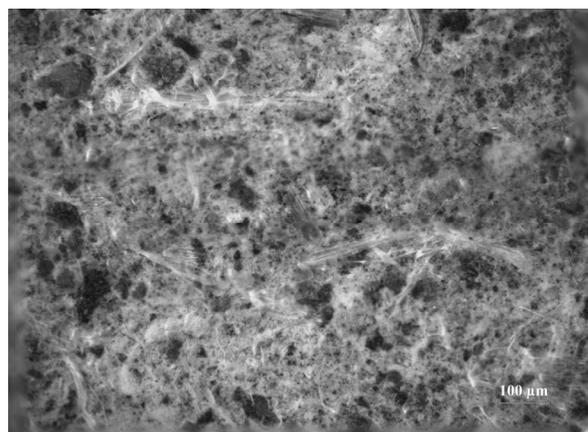


Рис. 6. Внешний вид обр. 362 (45 лет)

Исследование образцов шифера в карбонатометре

Затем образцы были растерты в фарфоровой ступке и просеяны через сито № 008 для дальнейшего исследования в карбонатометре КФ-04 (рис. 7). Данный прибор предназначен для отдельного определения содержания кальцита, доломита и нерастворимого минерального остатка в измельченном образце горной породы.



Рис. 7. Карбонатометр КФ-04

Принцип работы прибора заключается в измерении давления и температуры двуокси углерода в реакционной камере, выделяемой в процессе взаимодействия карбонатных веществ измельченного образца с 6 % водным раствором соляной кислоты, и в последующем расчёте концентраций кальцита и доломита, основанном на различии кинетики их реакции с кислотой. Для удобства работы и повышения достоверности результатов измерений предусмотрена синхронизация автоматического запуска программы регистрации и обработки данных с моментом впрыска дозированного объёма кислоты в реакционную камеру и включения магнитной мешалки.

Рекомендуемая навеска пробы для испытаний на карбонатометре должна находиться в пределах от 10 до 1000 мг. Нами отбиралась навеска от 105 до 548 мг.

От одного образца отбирали от 3 до 10 навесок и подвергали их испытанию на карбонатометре. В таблице 1 приведены усредненные результаты испытаний порошка шифера по определению в них кальцита, доломита и нерастворимого остатка.

Таблица 1. Результаты определения кальцита, доломита и нерастворимого остатка

Место отбора образцов	Образец	Кальцит	Доломит	Нерастворимый остаток (НО)
г. Ханты-Мансийск	2а (25 лет)	18,5	15,5	65,8
	2б (45 лет)	16,5	22,3	61,2
Башкирия	3а1 (25 лет)	42,9	8,8	48,4
	3а2 (25 лет)	10,6	9,3	80,0
	3б1 (45 лет)	7,7	16,5	83,2
	3б2 (45 лет)	37,3	16,6	46,1
г. Белгород	60 суток	0,0	21,7	78,3
	6 лет	7,5	12,9	79,7
	7 лет	0,0	9,2	85,8
	8 лет	3,1	17,5	79,5
	14 лет	0,0	14,8	85,3
	15 лет	1,8	12,6	86,2
	45 лет	20,9	2,9	76,3

Выводы по результатам определения кальцита, доломита и нерастворимого остатка:

1. Для всех образцов характерно присутствие доломита (от 2,9 до 22,3 %), тогда как наличие кальцита наблюдается от 0,0 до 42,9 %; нерастворимый остаток (НО) в этих образцах находится в пределах 46,1–86,2 %.

2. Для ханты-мансийских образцов приблизительно 25-летнего срока службы кальцит присутствует в количестве 18,5 % , а доломит – 15,5 %, НО – 65,5 %, а 45-летнего – доломит (22,3 %) несколько преобладает над кальцитом (16,5 %), НО – 61,2 %.

3. Для башкирских образцов наличие доломита и кальцита следующее: для 25-летнего образца кальцита 10,6–42,9 % и доломита 8,8–9,3 %, НО – 48,4–80,0 %, а для 45-летнего возраста кальцита 7,7–37,3 %, доломита 16,5 % и НО – 46,1–83,2 %.

4. Для белгородских образцов в возрасте от 60 суток до 15 лет наблюдается или отсутствие кальцита (60 суток, 7 и 14 лет), или присутствие в незначительном количестве: у образца 6-летнего возраста – 7,5 %, у 8-летнего – 3,1 %, у 15-летнего – 1,8 %. Наибольшее количество кальцита у 45-летнего образца – 20,9 %. Наличие доломита более стабильно: от 9,2 до 21,7 %, снижаясь только до 2,9 % у 45-летнего образца. Таким образом, для образца 45-летнего возраста характерно максимальное наличие кальцита: до 20,9 % и минимальное доломита – 2,9 %. Содержание НО держится на высоком уровне от 76,3 % до 86,2 %.

5. Нерастворимый остаток по всем образцам изменяется от 46,1 до 86,2 %. Причем наибольшие показатели по нерастворимому остатку сохраняются у белгородских образцов (76,3 %–86,2 %), у башкирских они достигают наибольших колебаний от 46,1 до 83,2 %; у ханты-мансийских – от 61,2 до 65,8 %.

6. Общее количество вновь образовавшихся карбонатов по продуктам гидратации асбестоцементных композиций составляет 35–38 % для ханты-мансийских образцов шифера; до 50 % у башкирских образцов и до 24 % у белгородских образцов.

По результатам определения карбонатов были построены также графики, показанные на рис. 8.

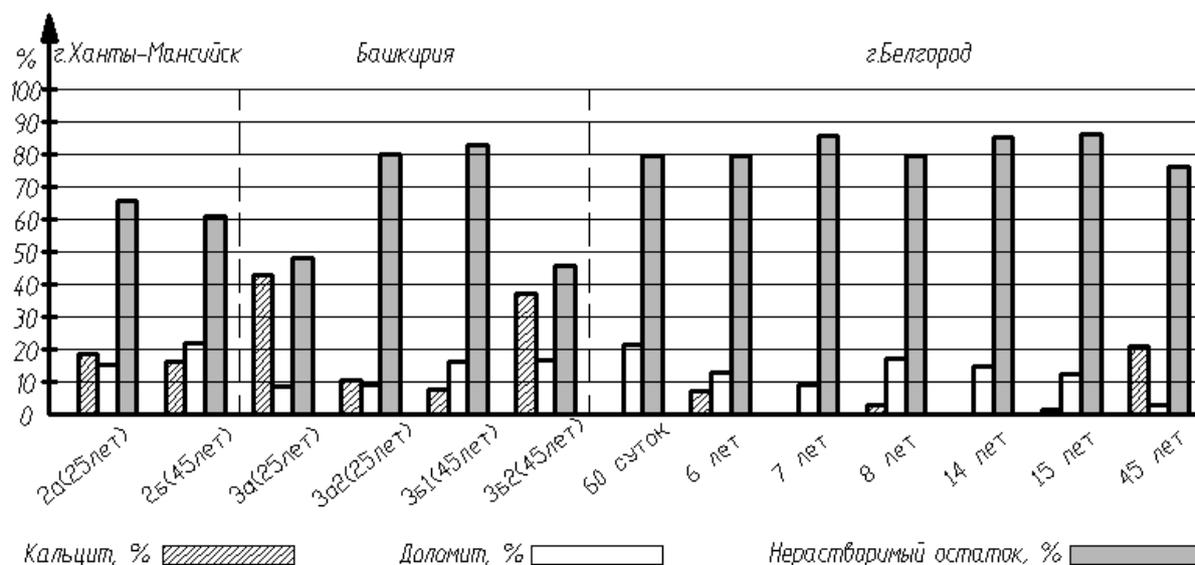


Рис. 8. Гистограммы результатов определения карбонатов и нерастворимого остатка

Выводы

Содержание карбонатов наибольшее в ханты-мансийских и башкирских образцах и наименьшее – в белгородских, что указывает на разное влияние климатических условий по изменению минерального состава асбестоцементных композиций.

В асбестоцементной композиции кристаллизуются новые минералы: кальцит и доломит. Доломит мог образоваться, получая дополнительно магний из магнийсодержащего хризотила, т. к. с цементом привносится менее 1 % MgO.

В результате потери ионов магния волокнами хризотил-асбеста они изменяют свой химический состав, что влечет за собой изменение и других свойств, в т. ч. и биологических.

ЛИТЕРАТУРА

1. Везенцев, А. И. О безопасности асбестоцементных материалов [Текст] / А. И. Везенцев, С. В. Каштанский, С. М. Нейман. – М. : РИФ «Стройматериалы», 2006. – 62 с.
2. Сулименко, Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе [Текст] / Л. М. Сулименко. – М. : Высш. шк., 2000. – 303 с.
3. Турский, В. В. Изменения в хризотил-асбесте, вызванные длительной службой в изделиях [Текст] / В. В. Турский, И. Г. Лугинина, Е. И. Иванова, Л. Л. Нестерова // Цемент. – 2002. – № 4. – С. 27–29.