

**Министерство образования и науки Российской Федерации**

**Федеральное агентство по образованию**

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Магнитогорский государственный  
технический университет  
имени Г.И. Носова»**

**О.А. Мирюк**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА»**

**Магнитогорск  
2006**

УДК 666.92.01  
ББК 35.41  
М 63

*Рецензенты:*

*Таймасов Б.Т.* – доктор технических наук, профессор  
Южно-Казахстанского государственного университета имени М. Ауезова

*Тимошенко Т.И.* – кандидат технических наук, доцент  
Белгородского государственного технологического  
университета имени В.Г. Шухова

*Олейник А.И.* – доктор технических наук, заведующий кафедрой  
Рудненского индустриального института

**Мирюк О.А.**

**М 63** Учебное пособие по дисциплине «Вязущие вещества». Магнитогорск:  
МГТУ, 2006. – 156 с.

**ISBN 9965 – 9849 – 2 – 1**

Изложены основополагающие закономерности, проявляющиеся в технологии получения и применения наиболее распространенных разновидностей минеральных вяжущих веществ. Приведены характеристики основных свойств минеральных вяжущих и методики их определения. Предложена тематика лабораторного практикума и перечень заданий для комплекса учебно-исследовательских работ. Приведены технологические задачи и примеры их решения.

Предназначено для студентов специальности «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и других строительско-технологических специальностей в качестве учебного пособия при изучении технологии получения и свойств минеральных вяжущих веществ.

УДК 666.92.01  
ББК 35.41

Табл. 25, ил. 25, список лит. : 35 назв., прил. 2.

М  $\frac{2803020000}{00(05) - 06}$

**ISBN 9965 – 9849 – 2 – 1**

© МГТУ им. Г.И.Носова, 2006  
© Мирюк О.А., 2006

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Общие сведения о вяжущих веществах	10
1.1 Классификация вяжущих веществ	10
1.2 Типичные технологические стадии производства минеральных вяжущих веществ	11
1.3 Основные характеристики вяжущих веществ	12
1.4 Твердение вяжущих веществ	14
2 Гипсовые вяжущие вещества	18
2.1 Классификация гипсовых вяжущих веществ	18
2.2 Сырье для получения гипсовых вяжущих	20
2.3 Технология производства низкообжиговых гипсовых вяжущих	20
2.3.1 Технология производства строительного гипса	21
2.3.2 Технология производства высокопрочного гипса	26
2.4 Технология производства высокообжиговых гипсовых вяжущих	27
2.5 Технология производства смешанных гипсовых вяжущих	28
2.6 Гидратация и твердение гипсовых вяжущих	28
2.6.1 Гидратация и твердение полуводного сульфата кальция	28
2.6.2 Гидратация и твердение нерастворимого ангидрита	30
2.6.3 Гидратация и твердение смешанных гипсовых вяжущих	30
2.7 Свойства и применение гипсовых вяжущих	31
2.7.1 Низкообжиговые гипсовые вяжущие	31
2.7.2 Высокообжиговые гипсовые вяжущие	35
2.7.3 Смешанные гипсовые вяжущие	35
2.8 Влияние химических добавок на свойства гипсовых вяжущих	36
2.9 Определение основных характеристик гипсовых вяжущих	36
2.9.1 Тонкость помола гипсовых вяжущих	37
2.9.2 Нормальная густота гипсового теста	37
2.9.3 Сроки схватывания гипсового теста	39
2.9.4 Марка гипса	41
2.10 Учебно – исследовательская работа 1.	49
Исследование влияния добавок на свойства гипсовых вяжущих	
2.10.1 Задание 1. Исследование влияния добавок на водопотребность гипсового вяжущего	44
2.10.2 Задание 2. Исследование влияния добавок на сроки схватывания гипсового теста	45
2.10.3 Задание 3. Исследование влияния добавок на продолжительность периода кристаллизации гипсового теста	46
2.10.4 Задание 4. Исследование влияния добавок на характер структурообразования гипсового теста	48
2.10.5 Задание 5. Исследование влияния добавок на прочность и водостойкость гипсового камня	49

2.10.6	Контрольные вопросы и задачи	52
3	Строительная воздушная известь	54
3.1	Классификация извести	54
3.2	Сырье для получения воздушной извести	55
3.3	Технология получения негашеной извести	56
3.4	Технология получения гашеной извести	59
3.4.1	Гашение извести	59
3.4.2	Факторы, влияющие на процесс гашения извести	59
3.4.3	Характеристика продуктов гашения извести	60
3.4.4	Получение извести – пушонки	61
3.4.5	Получение известкового теста и известкового молока	63
3.4.6	Особенности молотой негашеной извести	65
3.5	Твердение воздушной извести	65
3.6	Свойства и применение воздушной извести	67
3.7	Учебно – исследовательская работа 2.	72
	Исследование влияния технологических факторов на характер гашения извести	
3.7.1	Определение характеристик гашения исследуемых составов извести	72
3.7.2	Контрольные вопросы и задачи	74
4	Портландцемент	78
4.1	Классификация цементов	78
4.2	Портландцемент: вещественный, фазовый и химический составы	79
4.3	Сырьевые материалы для производства портландцементного клинкера	83
4.4	Технология производства портландцемента	84
4.4.1	Технологическая схема мокрого способа производства портландцемента	86
4.4.2	Технологическая схема сухого способа производства портландцемента	89
4.4.3	Физико-химические превращения при обжиге сырьевой смеси	92
4.4.4	Помол и хранение цемента	93
4.5	Гидратация и твердение портландцемента	95
4.5.1	Процессы, протекающие при гидратации	95
4.5.2	Свойства цементного теста	100
4.6	Цементный камень: состав, структура, свойства	104
4.6.1	Продукты гидратации – составляющая цементного камня	104
4.6.2	Структура цементного камня	105
4.6.3	Формирование прочности цементного камня	106
4.6.4	Факторы, влияющие на гидратацию, твердение и прочностные свойства портландцемента	107
4.6.5	Деформации цементного камня	110
4.6.6	Морозостойкость цементного камня	113

4.6.7	Коррозия цементного камня	113
4.7	Определение строительно-технических свойств портландцемента	116
4.7.1	Тонкость помола цемента	116
4.7.2	Нормальная густота цементного теста	117
4.7.3	Сроки схватывания цементного теста	119
4.7.4	Равномерность изменения объема цементного камня при твердении	120
4.7.5	Прочностные свойства портландцемента, определение марки	121
4.8	Разновидности портландцемента	126
4.9	Лабораторный практикум по исследованию свойств портландцемента	130
4.9.1	Учебно – исследовательская работа 3. Исследование влияния тонкости помола на свойства портландцемента	130
4.9.2	Учебно – исследовательская работа 4. Исследование влияния вещественного состава на свойства портландцемента	134
4.9.3	Учебно – исследовательская работа 5. Исследование влияния состава цемента на водоотделение цементного теста	138
4.9.4	Учебно – исследовательская работа 6. Исследование влияния режима твердения на прочность цементного камня	140
4.9.5	Учебно – исследовательская работа 7. Изучение микроструктуры портландцементного клинкера	142
4.10	Расчеты состава сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера и состава цементов	148
	Список литературы	150
	Приложение А. Классификация добавок по механизму действия на гипсовые смеси	152
	Приложение Б. Добавки для улучшения технических свойств вяжущих веществ	154

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие состоит из теоретической части и лабораторного практикума по изучению основных разновидностей минеральных вяжущих веществ: воздушной извести, гипсовых вяжущих и портландцемента. Теоретические основы включают сведения о классификации вяжущих веществ, технологии их производства, процессах гидратации и твердения, главных строительно-технических свойствах.

*Вяжущие вещества* – важнейшая разновидность строительных материалов. Уровень технического развития и состояния производства вяжущих веществ определяют промышленный потенциал страны, масштабы и качество современного строительства.

*Вяжущие вещества* – основообразующая составляющая бетонных смесей, от которой зависят реологические свойства формовочных масс, темпы твердения, физико-механические и структурные характеристики бетона, долговечность железобетонных изделий.

*Вяжущие вещества* – многочисленный ряд материалов различного происхождения и свойств, объединенных их предназначением соединять различные разрозненные элементы в единый монолит.

*Технология* – учение о ремеслах. В современном понимании *технология* – наука, изучающая процессы, способы, методы и приемы переработки сырья в продукты и предметы потребления.

Главная *задача* технологии как науки – выявление физических, химических и других закономерностей для использования наиболее эффективных и экономичных технологических процессов.

Производство и применение вяжущих веществ – совокупность сложных процессов, включающих элементы механической и химической технологий: при переработке материалов изменяются не только вид и форма, а также преобразуется состав исходных веществ.

Процессы производства и применения вяжущих веществ основаны на физико – химических превращениях материалов. Знание этих процессов и умение управлять ими – необходимое условие для производства высококачественных вяжущих веществ, для эффективного использования уникальных свойств этих важнейших строительных материалов.

В структуре учебного пособия разделам, посвященным изложению основ получения и проявления вяжущих свойств каждым из рассмотренных веществ, предшествует описание общих научных позиций, закономерностей. Это подчеркивает единство законов природы во всех ее проявлениях.

*Лабораторный практикум*, предусматривающий выполнение комплекса учебно – исследовательских работ, посвящен закреплению и углублению теоретических знаний, приобретению навыков экспериментальных исследований по совершенствованию технологии строительных материалов, развитию научного мышления.

*Общие правила работы в лаборатории.* На первом лабораторном занятии проводится общий инструктаж по технике безопасности при выполнении работ в лаборатории вяжущих веществ. Перед проведением конкретной работы проводится инструктаж по технике безопасности выполнения работы на данном оборудовании. Студенты должны изучить требования инструкций, вывешенных в каждой лаборатории. Студенты, прошедшие инструктаж, ставят подписи в специальном журнале, которые свидетельствуют о том, что обязуются выполнять следующие основные правила при проведении лабораторных работ.

1. Работать только в специальной защитной одежде (халатах, куртках, фартуках).

2. Перед началом работы внимательно ознакомиться с заданием, оборудованием, приборами и материалами. Получить допуск к работе в форме собеседования с преподавателем о цели работы, методиках выполнения опытов, особенностях обработки получения результатов.

3. Соблюдать осторожность при работе с приборами и оборудованием, фарфоровой и мерной стеклянной посудой.

4. Проявлять аккуратность и внимательность при работе с весами. Весы не допускается переносить или передвигать с установленного места. При работе с техническими весами взвешиваемый предмет кладут на левую чашу, гири – на правую. Установка предметов для взвешивания и гирь производится при арретированном положении весов. Всякое взвешивание материалов производить в какой – либо таре.

5. Не трогать, не включать и не выключать без разрешения преподавателя или лаборанта электрические приборы и оборудование.

6. Работа на испытательных машинах, включение оборудования разрешается только в присутствии сотрудников кафедры.

7. Все сыпучие материалы набирать совком или лопаткой. Вяжущие следует хранить в плотно закрытых сосудах в сухих помещениях.

8. Для проведения испытаний цемента и извести (приготовление смесей и выдерживание образцов) нельзя применять алюминиевые или цинковые формы, чаши, ванны, т.к. сильная щелочная реакция этих материалов разрушает алюминий и цинк, переводя их в алюминаты и цинкиты кальция.

9. При просеве вяжущих веществ предохранять глаза и дыхательные пути от попадания в них пыли.

10. Не допускать попадания на кожу известкового теста и кислот. Пораженные места промыть струей воды.

11. Допускается использовать только то оборудование, которое необходимо для выполнения данной лабораторной работы.

12. Не разрешается загромождать рабочее место посторонними предметами, не относящимися к выполняемой работе.

13. В лаборатории следует выполнять только ту работу, которая определена заданием.

14. Студент обязан немедленно сообщать преподавателю или лаборанту обо всех замеченных неисправностях оборудования, приборов и инструментов; нарушениях правил техники безопасности.

При выполнении лабораторных работ следует:

- после внимательного ознакомления с заданием и изучения методик проведения эксперимента определить последовательность действий, необходимый перечень приборов и оборудования, уточнить их местоположение в лаборатории и порядок работы с ними;

- сделать подготовительные записи в рабочем журнале, которые включают описание процесса подготовки материалов, особенности их превращения в ходе эксперимента, условия проведения эксперимента (температура воздуха, продолжительность процесса и т.п.); записи выполняют подробно, аккуратно и последовательно;

- рассчитать количество материалов, необходимое для выполнения заданий, исходя из расходов веществ на проведение каждого опыта;

- для сравнительного анализа результатов эксперимента необходимо предусмотреть получение контрольного показателя (например, вяжущее вещество без добавок);

- маркировать пробы материалов на всех этапах эксперимента, обозначение проб должны быть расшифрованы в записях рабочего журнала.

Рабочий журнал – отдельная тетрадь, в которую вносят все сведения о выполняемых лабораторных работах. На основе данных рабочего журнала составляют отчеты об учебно – исследовательских работах.

*Организация лабораторных занятий.* Цель лабораторного практикума – закрепление теоретических знаний по дисциплине, отработка методов испытания, приобретение навыков экспериментальных исследований по выявлению взаимосвязей между составом, структурой и свойствами вяжущего; развитие способности сопоставлять результаты, грамотно формулировать выводы.

Для выполнения лабораторных работ группа студентов делится на звенья по 2 – 4 человека. Каждое звено получает индивидуальное задание.

При подготовке к лабораторным занятиям студент внимательно изучает учебную литературу, соответствующий раздел лекционного курса и данного учебного пособия, методики проведения опытов; в рабочем журнале делает краткие записи: название, цель работы, перечень используемых приборов и материалов, таблицы для последующего внесения результатов опыта.

В учебном пособии приведены описания методик испытания минеральных вяжущих веществ в соответствии с действующими стандартами.

Выполнению лабораторных работ предшествует получение допуска у преподавателя. При этом студент должен показать знание методик опытов, последовательность их выполнения, устройства и принципа работы приборов.

*Оформление и защита отчета.* После окончания выполнения работы ее результаты оформляют в виде пояснительной записки на листах формата А4.



Каждый студент составляет индивидуальный отчет, который защищает в форме собеседования с преподавателем.

*Отчет* по учебно – исследовательской работе должен включать разделы:

- титульный лист с указанием названия работы и других необходимых данных;

- введение (краткие сведения о данном вяжущем веществе и исследуемых факторах влияния на его свойства);

- цель работы;

- материалы, приборы и оборудование (краткая характеристика указанных объектов, используемых в работе);

- порядок выполнения задания (описание последовательности действий при проведении работы);

- результаты экспериментов (данные экспериментальных исследований, представленные в форме таблиц, графиков, и сопровождаемые комментарием о выявленных зависимостях);

- выводы (сравнительный анализ полученных результатов, заключение о характере влияния исследуемых факторов на свойства вяжущего, оптимальные концентрации, рациональные приемы и режимы; рекомендации).

Выводы формулируют четко, лаконично. Содержание выводов должно коррелировать с целью и задачами учебно – исследовательской работы.

Защита отчетов проводится после выполнения лабораторной работы. При подготовке к защите студент использует учебный материал, анализирует экспериментальные данные, готовит ответы на контрольные вопросы, приведенные в конце описания каждой лабораторной работы.

Наличие в учебном пособии практических задач по расчету состава и расхода сырьевых масс для получения различных материалов позволяет расширить представления о производстве вяжущих веществ.

Учебное пособие предназначено для изучения технологии производства, процессов твердения и строительно – технических свойств минеральных вяжущих веществ, для освоения стандартных и общепринятых в исследовательской практике методов испытания вяжущих. В учебном пособии обобщены сведения из научно-технической, учебно – методической и справочной литературы.

# 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

Вяжущие вещества предназначены для решения двух основных задач:

- синтез искусственного технического камня, обладающего определенным комплексом свойств;
- сочленение в единое целое различных элементов, а также объединение строительных деталей в сооружение.

## 1.1 Классификация вяжущих веществ

Все многообразие вяжущих веществ в зависимости от их *происхождения* (природы) делят на следующие группы:

- *неорганические* (минеральные), например, гипсовые и магнезиальные вяжущие, различные виды цементов;
- *органические* – битумные и дегтевые;
- *полимерные* (разновидность органических вяжущих) – различные виды полимеризационных (термопласты) и поликонденсационных (реактопласты);
- *комплексные: смешанные* (тщательно перемешанные две или несколько разновидностей неорганических вяжущих с добавками или без них),  
*компаундированные* (сплавы или механические смеси нескольких органических материалов),  
*комбинированные* (сочетание неорганического вяжущего с органическими или полимерными) [1].

В данном учебном пособии рассмотрены неорганические (минеральные) вяжущие вещества, составляющие основу бетона и железобетона.

Минеральные вяжущие вещества – *порошкообразные* материалы, которые при смешивании (затворении) с водой (или другой жидкостью) образуют *пластичную* массу (тесто), со временем самопроизвольно затвердевающую в *камневидное* тело.

В зависимости от *условий твердения и отношения к воздействию окружающей среды* минеральные вяжущие вещества подразделяют на воздушные, гидравлические, кислотоупорные и автоклавного твердения [2].

*Воздушные* вяжущие вещества – после затворения водой твердеют, набирают и длительно сохраняют прочность только на воздухе. При длительном воздействии воды они снижают прочность и разрушаются. Такие материалы можно применять лишь в условиях ограниченной влажности, в сооружениях, не подвергающихся воздействию воды. К воздушным вяжущим относят известь воздушную, гипсовые и магнезиальные вяжущие, растворимое стекло.

*Гидравлические* вяжущие вещества – после затворения водой и предварительного затвердевания в воздушной среде способны продолжать твердение и наращивать прочность в воде. Гидравлические вяжущие – большая группа веществ, включающая известь гидравлическую, цементы, смешанные вяжущие.

*Кислотоупорные* вяжущие вещества – после затвердевания на воздухе способны длительное время сохранять прочность при воздействии минеральных кислот. К этой группе вяжущих относят кислотоупорный и кварцевый кремнефтористый цементы.

Вяжущие вещества *автоклавного твердения* – превращаются в камневидное прочное тело только при гидротермальной (автоклавной) обработке в автоклаве: при давлении насыщенного водяного пара 0,9 – 1,3 МПа и температуре 167 – 198 °С [2]. К этой группе относят известково – кремнеземистые вяжущие.

## **1.2 Типичные технологические стадии производства минеральных вяжущих веществ**

В технологии различных вяжущих можно выделить следующие *стадии*, типичные для производства этой группы строительных материалов.

*Добыча сырья.* Основу сырьевой базы образуют горные породы осадочного происхождения (известняк, гипс, глина). Широко используются также техногенные материалы (отходы металлургического производства, тепловой энергетики, добычи и обогащения руд, химической промышленности).

*Измельчение и классификация сырья.* Измельчение сырья необходимо для получения частиц заданных размеров, которые должны соответствовать условиям обжига. В зависимости от технологии вяжущих измельчение осуществляют путем дробления (производство извести, гипсовых и магнезиальных вяжущих) или путем дробления и помола (производство гипсовых вяжущих, различных цементов).

В ряде производств вяжущих используют однокомпонентный сырьевой материал, зачастую горные породы (например, для получения извести, гипсовых и магнезиальных вяжущих). Для производства цементов в качестве сырья используют многокомпонентную искусственную смесь с заданным химическим составом. В последнем случае осуществляют расчет состава сырьевой смеси.

Классификация (фракционирование) сырья позволяет обеспечить однородность зернового состава.

*Термическая обработка (обжиг) сырья.* В процессе обжига происходят изменения химического состава и структуры исходных материалов. Температура обжига должна обеспечить образование новых соединений заданного состава, способных самопроизвольно, активно взаимодействовать с водой.

*Помол обожженного материала.* Продукт обжига, как правило, измельчают в тонкий порошок совместно с добавками или без них. Тонкий помол способствует активному взаимодействию вяжущего вещества с водой.

Для производства вяжущих веществ характерно большое потребление сырьевых ресурсов, высокая энергоемкость технологических процессов (измельчение, обжиг), повышенная запыленность воздушной среды.

### 1.3 Основные характеристики вяжущих веществ

Применение вяжущего вещества предполагает последовательное изменение его состояния по схеме: порошок → тесто → камень. Каждую ипостась вяжущего характеризуют конкретными свойствами, показатели которых меняются в зависимости от вида вяжущего.

Порошкообразное состояние вяжущего оценивают *тонкостью помола* – характеристика размеров зерен. Тонкость помола выражают следующими показателями: остатком (%) на ситах со стандартными размерами ячеек; удельной поверхностью ( $\text{м}^2/\text{кг}$ ;  $\text{см}^2/\text{г}$ ), зерновым составом (%). Для характеристики тонкости помола вяжущих используют, как правило, сита с размером ячеек  $0,2 \text{ мм} = 200 \text{ мкм}$  (№ 02) и  $0,08 \text{ мм} = 80 \text{ мкм}$  (№ 008).

*Удельная поверхность* – суммарная площадь поверхности всех частиц в единице массы порошка. Например, удельная поверхность цемента  $300 - 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Различают: *внешнюю удельную поверхность* – суммарная площадь всех зерен в единице массы; *полную удельную поверхность* – сумма внешней поверхности зерен и поверхности пор и капилляров частиц. На удельную поверхность влияют размеры, форма и микроструктура частиц вяжущего.

Для получения теста вяжущего необходимо определенное количество затворителя – воды. *Водопотребность* – количество воды, необходимое для получения теста заданной пластичности (подвижности). Водопотребность зависит, главным образом, от тонкости помола и состава вяжущего.

*Нормальная густота теста вяжущего* – консистенция с регламентированной подвижностью, которую определяют по специальным стандартным методикам с учетом особенностей вяжущего.

Нормальная густота характеризуется минимальным количеством воды (% массы вяжущего), необходимым для получения теста стандартной (определенной) консистенции.

*Вода* в вяжущих системах (тесто, бетонная смесь) выполняет две важные функции:

- обеспечение заданной подвижности массы;
- участие в процессах гидратации – взаимодействия веществ с водой с образованием гидратов - новых соединений, формирующих камень вяжущего.

Поверхность частиц вяжущего, взаимодействуя с водой, обладает некомпенсированными молекулярными силами. За счет действия указанных сил молекулы воды ориентируются и уплотняются. В адсорбированных пленках вода становится неподвижной, приобретая свойства твердого тела (упругость, прочность, пониженную температуру замерзания, повышенную плотность). По мере удаления от твердой поверхности воздействие молекулярных сил на воду уменьшается.

Водные оболочки, образующиеся на поверхности мельчайших частиц вяжущего, выполняют *двойную функцию*:

- придают вяжущей суспензии связность и устойчивость;
- обладают «смазочными» свойствами, облегчая скольжение твердых частиц одна по другой.

Расход воды для приготовления теста вяжущего должен быть *оптимальным*, соответствующим его водопотребности: обеспечивать образование водных оболочек определенной толщины вокруг частиц. При *недостатке* воды затворения получается плохо перемешиваемая масса, так как велики силы трения между твердыми частицами, а «смазочные» свойства тонких оболочек не выразительны.

При *избытке* воды вяжущая суспензия теряет устойчивость, происходит водоотделение (прослойки воды между твердыми частицами имеют значительные размеры, это исключает воздействие молекулярных сил на большую часть объема воды).

Водопотребность вяжущих (связана с первой функцией воды) превосходит количество воды, химически связываемое вяжущим (обусловлено второй функцией воды). Поэтому в затвердевшем вяжущем имеется значительный избыток *химически не связанной воды*, которая создает в камне систему пор и капилляров. Повышение пористости вызывает снижение прочности, морозостойкости материала. Уменьшение водопотребности вяжущих может быть достигнуто за счет введения добавок пластифицирующего действия.

Пластичное тесто вяжущего со временем самопроизвольно превращается в камневидное тело. *Сроки схватывания* – период времени от момента затворения вяжущего до полной потери пластичности. Различают начало и конец схватывания. *Начало схватывания* – время от момента затворения до момента *начала загустевания*, потери пластичности. *Конец схватывания* – время от момента затворения до момента *полного загустевания*, когда тесто превращается в твердое тело, не обладающее еще значительной прочностью. Скорость схватывания – важное свойство вяжущих, определяющее жизнеспособность бетонных и других формовочных смесей. Сроки схватывания изменяются в широких пределах от десятков минут до нескольких часов. Схватывание теста зависит от состава и тонкости помола вяжущего, количества воды, добавок.

Основной характеристикой камня вяжущего является *прочность*. Для большинства вяжущих веществ по показателям прочности определяют марку. Другими важными свойствами камня вяжущего являются пористость, водопоглощение, водостойкость, водонепроницаемость, коррозионная стойкость, морозостойкость, объемные деформации, истираемость.

Водостойкость вяжущих оценивают по *коэффициенту размягчения* ( $K_p$ ), который представляет отношение прочности образцов в водонасыщенном состоянии к прочности образцов, высушенных до постоянной массы [3]. Водостойкими являются материалы с  $K_p > 0,8$ .

Востребованность того или иного показателя качества затвердевшего камня определяется назначением материала, полученного на основе вяжущего вещества.

## 1.4 Твердение вяжущих веществ

Твердение вяжущих веществ – сложный физико-химический процесс, продолжающийся длительное время (например, для цемента исчисляется годами).

*Твердение* – превращение теста вяжущего в камень и дальнейшее упрочнение последнего.

Твердение обусловлено гидратацией вяжущего, кристаллизацией гидратов, формированием кристаллического сростка. Твердение достигается за счет скрепления отдельных гидратов в единую структуру камня.

Основные стадии гидратационного твердения вяжущих:

1) *Растворение* исходного вяжущего вещества ( $ВВ_{ТВ}$ ) в воде с образованием его насыщенного раствора ( $ВВ_{НР}$ ):



Поскольку вяжущие мало растворимы в воде, то раствор быстро становится насыщенным, и большая часть вяжущего остается нерастворенной.

2) *Химическое взаимодействие* вяжущего вещества с водой, в результате которого образуются гидратные соединения ( $ГВВ_{НР}$ ):



Гидратные новообразования – продукты гидратации и гидролиза вяжущих веществ. Существуют две точки зрения на механизмы этих процессов.

Согласно *кристаллизационной* теории Ле Шателье (первая точка зрения), реакции гидратации протекают в растворе, т.е. с водой взаимодействует растворенная часть вяжущего ( $ВВ_{НР}$ ), и в растворе же образуются гидраты ( $ГВВ_{НР}$ ). Растворимость в воде гидратных новообразований ниже, чем исходных вяжущих веществ. Поэтому раствор, *насыщенный* по отношению к вяжущему, будет *пересыщенным* относительно гидратов. В последующем гидратные соединения выделяются в виде *кристаллов* ( $ГВВ_{НР}$ ) из пересыщенного раствора:



Согласно *коллоидной* теории Михаэлиса и Байкова (вторая точка зрения), первоначально процесс идет по схеме Ле Шателье, но выделяющиеся из пересыщенного раствора кристаллы гидратов не играют существенной роли в процессе твердения.

Гидраты образуются в результате непосредственного (прямого) взаимодействия еще нерастворившихся твердых зерен вяжущего вещества с водой, т.е. реакции гидратации и гидролиза протекают гетерогенно. Наряду с реакцией (1), происходит взаимодействие:



Образующийся пересыщенный раствор характеризуется тем, что концентрация вещества в нем выше, чем это соответствует насыщенному в тех же условиях раствору. Пересыщенный раствор характеризуется неустойчивым (метастабильным) состоянием, в растворе возникают условия для кристаллизации избытка гидратов, т.е. для перехода данной системы в более устойчивое состояние – реакция (3).

Поскольку раствор пересыщен, то скорость кристаллизации велика. Это приводит к образованию мельчайших кристаллов, размер которых близок к размерам *коллоидных* частиц ( $10^{-9} - 10^{-7}$  см). Реакция протекает в растворе, уже пересыщенном гидратами. Поэтому гидратные новообразования не растворяются, а сразу выделяются в *коллоидно-дисперсном* состоянии и образуют гелевую массу. Следовательно, одновременно с реакциями (4), (3) происходит процесс:



Гелевидная масса обладает коагуляционной структурой, которой присуще свойство тиксотропности, что обуславливает пластичность теста вяжущего.

В дальнейшем процесс гидратации распространяется на более глубоко расположенные слои зерен вяжущего: происходит отсасывание воды из гелевидной массы вглубь частиц. Это приводит к увеличению слоя гелевидной массы на поверхности зерен и к уплотнению массы (вследствие «внутреннего отсасывания» воды). На этой стадии коагуляционная структура теста переходит в условно-коагуляционную, что сопровождается потерей пластичности – начало схватывания, затем твердение. Схватыванию и твердению способствует также испарение части воды.

3) На третьей стадии (кристаллизация) происходит *перекристаллизация* новообразований коллоидно-дисперсных размеров в более крупные, при этом гель превращается в кристаллический сросток.

Процессы перекристаллизации обусловлены тем, что растворимость мельчайших кристаллов значительно выше, чем крупных. Поэтому происходит растворение коллоидно-дисперсных новообразований, что способствует пересыщению раствора. Из пересыщенного раствора выпадают новые кристаллы, осаждающиеся на поверхности ранее образованных более крупных. Таким образом, кристаллы укрупняются, гель переходит в кристаллическое состояние, что сопровождается твердением системы. Следует отметить, что отдельные стадии твердения не идут в строгой последовательности друг за другом, а налагаются одна на другую.

При гидратационном твердении вяжущих выделяют следующие *три типа* структур (П.А. Ребиндер): коагуляционные, условно-коагуляционные, кристаллизационные (рисунок 1).

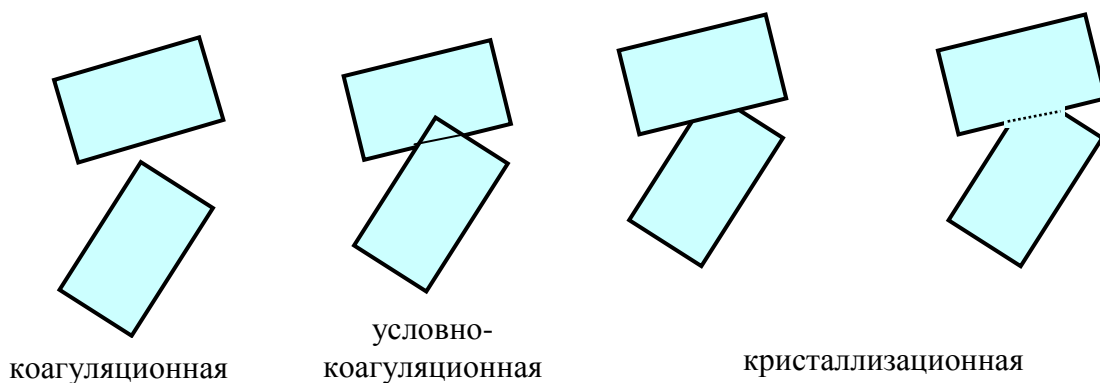


Рисунок 1 – Типы структур твердения

*Коагуляционная структура* – представляют собой рыхлую пространственную сетку, образованную за счет энергии межмолекулярного притяжения частиц системы (силы Ван – дер – Ваальса), поэтому прочность ее невысока. Частицы теста вяжущего связаны друг с другом через прослойку жидкости дисперсионной среды (воды), которая играет роль «смазки». Поэтому тесто с коагуляционной структурой пластично, а разрушенная структура легко восстанавливается. Последнее свойство называется «тиксотропностью».

*Тиксотропность* – способность коагуляционной структуры разрушаться за счет динамических воздействий и самопроизвольно восстанавливаться после прекращения воздействий. Например, при механических воздействиях (перемешивание, встряхивание, вибрация и др.) коагуляционная структура разрушается, вязкость теста вяжущего уменьшается, оно приобретает текучесть. Через некоторое время после прекращения воздействий структура самопроизвольно восстанавливается.

Следовательно, характерными свойствами коагуляционных структур являются пластичность и тиксотропность.

Коагуляционные структуры в тесте вяжущего возникают в начальный период после затворения водой и являются кратковременными.

*Условно – коагуляционная структура* – характеризуется отсутствием прослойки жидкости и образованием точечных контактов между частицами. Такие контакты значительно прочнее коагуляционных, поэтому тесто теряет пластичность и схватывается.

*Кристаллизационная структура* – характеризуется тем, что частицы, образующие пространственный каркас, связаны между собой химическими (валентными) связями. В тесте вяжущего они возникают путем срастания кристаллов гидратных новообразований друг с другом. Кристаллизационные структуры не обладают пластичностью и разрушаются необратимо. Образование кристаллизационных структур характерно для стадии твердения теста вяжущего.



Процесс кристаллизационного структурообразования протекает в два этапа:  
- *первый* этап: формирование кристаллизационного каркаса;  
- *второй* этап: новые контакты уже не образуются, а происходит только развитие ранее сформированного каркаса.

Возникновение кристаллизационного каркаса обычно сопровождается *деструктивными явлениями*, обусловленными нарушением контактов срастания. Это связано с кристаллизацией гидратных новообразований в ограниченном объеме при недостаточном количестве воды, что приводит к возникновению в системе отрицательных напряжений.

В зависимости от соотношения между скоростями структурообразования и деструкции, а также от количества твердой и жидкой фаз в системе устанавливается равновесие между структурообразующими и деструктивными процессами. При преобладании структурообразующих процессов прочность вяжущей системы возрастает, в противном случае – понижается.

С точки зрения термодинамики, процесс гидратационного твердения вяжущих сводится к превращению одних веществ (исходные вяжущие вещества), обладающих избытком энергии Гиббса, в другие вещества (гидратные образования), у которых энергия Гиббса меньше.

Поскольку реакция гидратации сопровождается уменьшением энергии Гиббса, то физико-химический процесс гидратационного твердения протекает самопроизвольно, а гидратные новообразования термодинамически более устойчивы по сравнению с исходным вяжущим веществом.

Реакции гидратационного твердения *экзотермичны*. Рост температуры благоприятствует, как правило, увеличению скорости растворения.

Характер процессов взаимодействия вяжущих веществ с жидкой средой обусловлен, во-первых, *высокодисперсным* состоянием вяжущих, и, во-вторых, преобладанием *ионного* типа связи в молекулах этих веществ. Вследствие этого мельчайшие твердые частицы вяжущих преимущественно состоят из ионных кристаллических решеток с высокой суммарной молекулярной энергией связи. Вместе с тем, сохраняется способность к электростатическому взаимодействию с другими ионами.

Согласно общей теории отвердевания искусственных строительных конгломератов (Рыбьев И.А.) выделяют две стадии:

- *первая стадия* – разрушение молекулярной структуры частиц вяжущего, разупорядочение движения молекул, распад систем ионов, деструкция вещества; высокодисперсное вяжущее переходит в качественно измененную метастабильную систему; продолжительность деструкции вяжущего зависит от размера частиц, концентрации твердой фазы в жидкой среде, температуры и др.;

- *вторая стадия* – упорядочение частично или полностью разрушенной системы, ее переход из жидкого состояния в более агрегатно-устойчивое – твердое; основным сложным механизмом перехода из метастабильного состояния раствора в упорядоченное являются ассоциации молекул, ионные реакции, кристаллизация.

## 2 ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Гипсовые вяжущие вещества – первые искусственные обжиговые вяжущие, полученные человеком еще за 4 – 3 тысячелетия до нашей эры. Уникальные древние постройки в Египте, Мексике, Китае сооружены с использованием гипсовых вяжущих и извести.

Человечеством накоплен огромный опыт в области производства и использования гипсовых вяжущих, однако их возможности еще не исчерпаны.

Возрастающий рост производства и применения гипсовых вяжущих обусловлен следующими преимуществами этих материалов:

- низкая энергоемкость: расход топлива и энергии для производства гипсовых вяжущих соответственно в 4 и 5 раз меньше, чем для выпуска портландцемента [3];
- низкие капиталовложения и металлоемкость оборудования гипсовых предприятий: в 2 – 3 раза меньше по сравнению с цементными заводами;
- обширные запасы природного сырья, возможность использования многотоннажных гипсосодержащих техногенных материалов;
- экологическая безопасность производства и применения;
- высокие показатели технических свойств: белизна, звуконепроницаемость, огне – и пожаростойкость, биостойкость, химическая инертность, архитектурная выразительность и декоративность;
- изделия из гипсового вяжущего быстро твердеют, проявляя при этом способность увеличиваться в объеме; имеют низкую плотность и теплопроводность; обеспечивают благоприятный микроклимат в помещении за счет способности поглощать избыточную влагу и отдавать ее при изменении влажности окружающей среды.

### 2.1 Классификация гипсовых вяжущих веществ

Гипсовые вяжущие вещества – тонкоизмельченные материалы, основу которых составляют разновидности сульфата кальция.

В зависимости от способа производства и состава вяжущего различают:

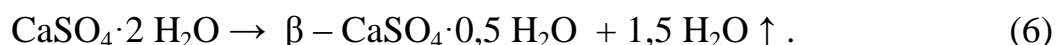
- *низкообжиговые* – получают обработкой сырья при температуре 130 – 180<sup>0</sup>С; состоят в основном из полуводного гипса (полугидрата)  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; к ним относят строительный гипс, высокопрочный гипс, формовочный гипс, технический гипс, медицинский гипс;
- *высокообжиговые* – получают обработкой сырья при температуре 600 – 1000<sup>0</sup>С; состоят преимущественно из безводного сульфата кальция – ангидрита  $\text{CaSO}_4$ ; к ним относят ангидритовые вяжущие, эстрих – гипс (высокообжиговый гипс);
- *безобжиговые* – получают путем измельчения природного гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или природного ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ) с активизирующими добавками; к ним относят гипсовый цемент, ангидритовое вяжущее;

- *смешанные* – получают путем смешения низкообжиговых, высокообжиговых или безобжиговых вяжущих с различными компонентами (известь, портландцемент и его разновидности, активные минеральные добавки, химические добавки); к ним относят гипсоцементнопуццолановые, гипсоцементношлакопуццолановые, гипсоизвестковошлаковые вяжущие, композиционные гипсовые и ангидритовые вяжущие; гипсоизвестковые и гипсошлаковые вяжущие.

Низкообжиговые, высокообжиговые, безобжиговые вяжущие, а также смешанные – гипсоизвестковые и гипсошлаковые вяжущие – материалы *воздушного* твердения. Разновидности смешанных вяжущих - гипсоцементнопуццолановые, гипсоцементношлакопуццолановые, гипсоизвестковошлаковые и композиционные – характеризуются водостойкостью [3].

Разнообразие обжиговых гипсовых вяжущих обусловлено особенностью дегидратации двуводного гипса, который в зависимости от условий термической обработки образует различные соединения [3 – 5].

При *низкотемпературной* обработке ( $125 - 180^{\circ}\text{C}$ ) двуводного гипса в атмосфере, ненасыщенной водяным паром (при *атмосферном* давлении  $P = 0,1$  МПа) в *открытых* аппаратах образуется  $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ :



При этом кристаллизационная вода выделяется в виде перегретого *водяного пара*, который вызывает сильное разрыхление кристаллов полуводного гипса. Поэтому  $\beta$  – модификация полугидрата представлена мельчайшими агрегатами плохо окристаллизованных зерен, характеризуется развитой внутренней поверхностью (удельная поверхность  $\beta$  – полугидрата сульфата кальция в 2,0 – 2,5 раза выше, чем  $\alpha$  – полугидрата сульфата кальция). Модификация  $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  при затворении характеризуется высокой водопотребностью, повышенной скоростью гидратации, ускоренным схватыванием.

При *низкотемпературной* обработке ( $105 - 135^{\circ}\text{C}$ ) двуводного гипса в атмосфере, *насыщенной* водяным паром (при *избыточном* давлении пара  $P = 0,2 - 0,3$  МПа), в герметически *закрытых* аппаратах (автоклав, «самозапарник») образуется  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ :

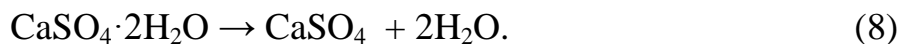


При этом кристаллизационная вода выделяется в *капельно-жидком* состоянии. Кристаллы  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  имеют крупные размеры, четкую огранку и плотно упакованы. При затворении модификации  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  потребляется меньшее количество воды, чем для  $\beta$  – модификации. Затвердевший камень  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  имеет плотную структуру и высокую прочность. Модификация  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – основа высокопрочного гипса.

Следовательно,  $\alpha$  – и  $\beta$  – модификации полугидрата сульфата кальция отличаются энергетическим состоянием, обусловленным микроструктурой,

размером внутренней поверхности частиц.

В составе *высокообжиговых* гипсовых вяжущих преобладает *нерастворимый* ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , который образуется в результате обработки двуводного гипса при температуре  $350^\circ\text{C}$  и выше:



Нерастворимый ангидрит – «намертво обожженный», трудно растворим в воде, его тесто практически не схватывается и не твердеет. Поэтому к нерастворимому ангидриту добавляют активизирующие компоненты. Такое вяжущее называю *ангидритовым*. Обжиг двуводного гипса при температуре  $800 - 1000^\circ\text{C}$  сопровождается разложением нерастворимого ангидрита на  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2\uparrow$ ,  $\text{O}_2\uparrow$ . Получаемый при этих температурах продукт состоит из нерастворимого ангидрита и небольшого количества (2–3%) оксида кальция, который оказывает активизирующее воздействие на нерастворимый ангидрит, обеспечивая его способность схватываться и твердеть. Такой материал называют *эстрих-гипсом*.

## 2.2 Сырье для получения гипсовых вяжущих

Основным источником сырья для производства гипсовых вяжущих являются природные месторождения осадочных пород: гипса и ангидрита. В небольшой степени используются гипсосодержащие породы – смесь мельчайших кристаллов гипса с глинистыми, песчанистыми и карбонатными породами (глиногипс, гипс землистый, ганч, гажа и др.).

Значительным резервом сырья для гипсовых вяжущих являются гипсосодержащие отходы ряда производств (фосфогипс, фторангидрит, борогипс и др.).

Мировые запасы природного гипса составляют 7500 млн. т. Запасы Республики Казахстан составляют около 250 млн. т [3]. Добыча гипса в зависимости от горно-геологических условий осуществляется как открытым, так и подземным способом. Большинство месторождений гипсовых пород разрабатываются открытым способом. При этом обеспечиваются: наибольшая производительность труда, наименьшие потери полезного ископаемого, создание благоприятных условий для селективной разработки гипса различного состава.

Характеристика природного и техногенного сырья для производства гипсовых вяжущих приведена в [3 – 9].

## 2.3 Технология производства низкообжиговых гипсовых вяжущих

Технологический процесс производства низкообжиговых гипсовых вяжущих включает следующие основные стадии:

- предварительная подготовка сырья (дробление, сушка и помол);
- тепловая обработка подготовленного сырья (дегидратация) с образованием полуводного сульфата кальция;

- дополнительный (при необходимости) или основной помол.

Принципиальным отличием существующих технологических схем является тип *агрегата для тепловой обработки* сырья. В зависимости от типа теплового оборудования определяется характер подготовки сырья, формируется модификационный состав готового продукта.

### **2.3.1 Технология производства строительного гипса**

Различают три технологические схемы, отличающиеся последовательностью выполнения операций:

- 1) дробление → сушка → помол (сушка + помол) → термическая обработка до образования полугидрата;
- 2) дробление → термическая обработка до образования полугидрата → помол;
- 3) дробление → сушка + помол + термическая обработка до получения полугидрата.

Своеобразие каждой схемы – состояние сырьевого материала, направляемого на термическую обработку до образования полугидрата сульфата кальция.

*Первая* технологическая схема (рисунок 2) предусматривает тонкое измельчение двухводного гипса и его последующую обработку в гипсоварочном котле. Сушка сырья назначается с учетом его влажности и при использовании сухих материалов исключается. Основной помольной установкой для измельчения сырья является шахтная мельница, которая оснащена ротором с билами (молотковая мельница) и гравитационным сепаратором. Эта мельница служит для совместного *помола* и *сушки* двухводного гипса. Измельченный материал увлекается потоком газов (температура 300 – 500<sup>0</sup>С), подсушивается и направляется в систему пылеулавливающих устройств (циклоны, батареи циклонов, рукавные фильтры и электрофильтры). Осажденный в системе пылеочистки гипсовый порошок поступает в расходный бункер над варочным котлом.

*Варочный котел* – стальной вертикальный цилиндр с вогнутым сферическим днищем, обмурован кирпичной кладкой. Под котлом находится топка, сводами которой служит днище котла. Топочные газы из-под днища котла поступают в обмуровочное пространство для обогрева цилиндрической боковой поверхности и в жаровые трубы (котлы большой емкости). Варочный котел оснащен 4 – 6 жаровыми трубами, которые служат газоходами. Варочный котел снабжен мешалкой, лопасти которой позволяют перемешивать порошкообразный материал и направлять его от стенок к центральной части.

Варка гипса в котле производится при постоянном перемешивании и длится 1 – 2 ч и более. Порошок, нагретый в котле выше 107<sup>0</sup>С, начинает «кипеть», становится легкоподвижным, подобным кипящей жидкости. Поверхностные слои порошка приподнимаются, из него выделяется пар до тех пор, пока температура не достигнет 115– 120<sup>0</sup>С. В порошке двухводного гипса протекает реакция (6). Максимальная температура материала составляет 140 – 180<sup>0</sup>С и зависит от свойств сырья.

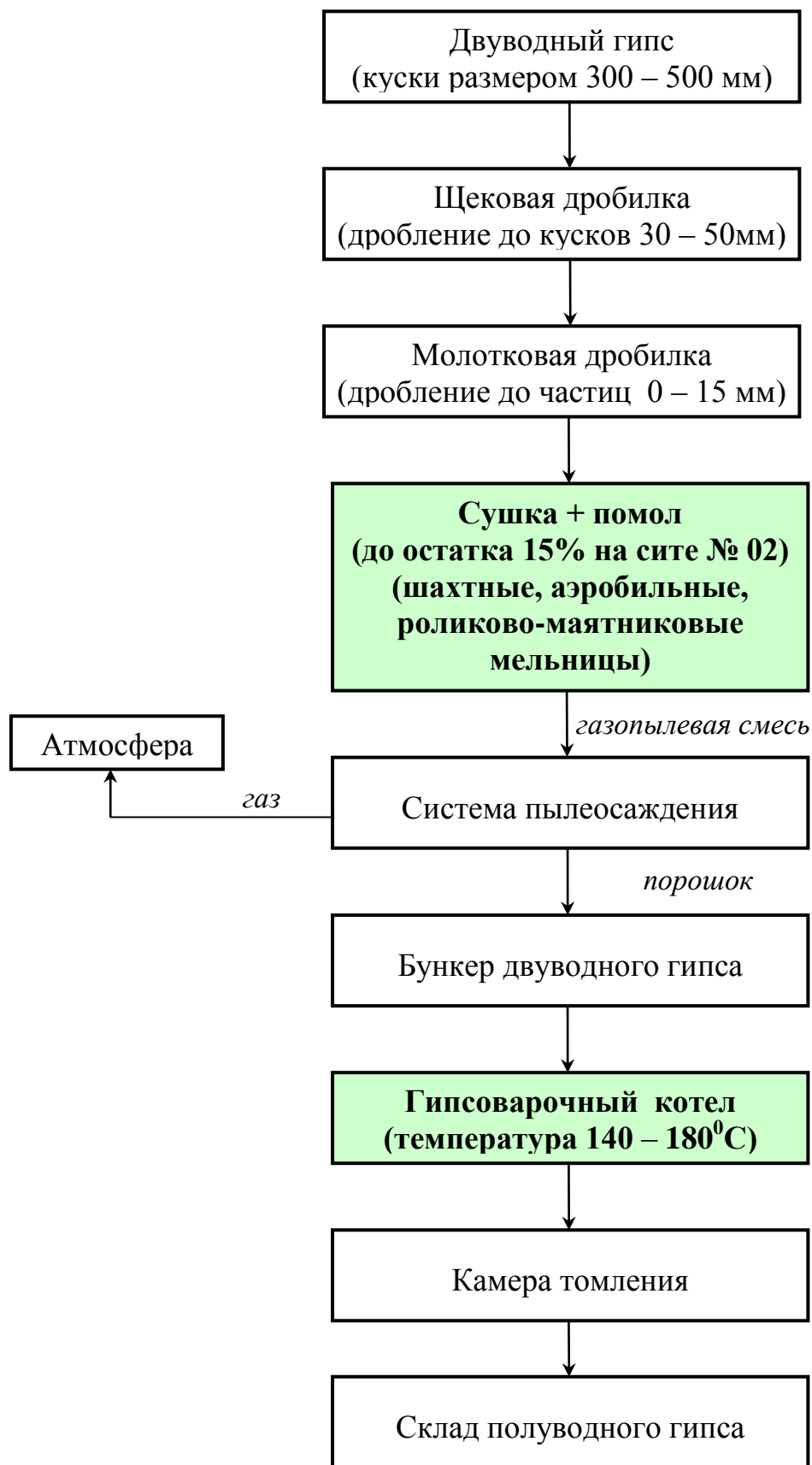


Рисунок 2 – Схема производства строительного гипса с применением варочного котла

В процессе варки двухводного гипса возможен локальный перегрев (при соприкосновении с горячими стенками и дном котла) и образование растворимого ангидрита  $\text{CaSO}_4$ . Одновременно крупные зерна двухводного гипса неполностью обезвоживаются и содержат в центральной части двухводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому после тепловой обработки материал направляют в *камеру томления*. За счет избытка тепла материала в камере томления происходит разложение сохранившегося  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с образованием  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Выделяющийся при этом водяной пар поглощается растворимым ангидритом до образования  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, происходит выравнивание состава гипсового вяжущего, которое после «дозревания» в камере томления транспортируется на склад.

В ряде технологических схем гипсовое вяжущее после варочного котла направляется на вторичный помол, в процессе которого протекают превращения, аналогичные для камеры томления. Наряду с выравниванием состава вяжущего, увеличивается тонкость помола частиц, которые приобретают при этом таблетчатую, чешуйчатую форму, обеспечивающую повышенные пластические свойства материала.

Варочные котлы – агрегаты периодического и непрерывного действия [3]. Емкость котлов 3 – 12 м<sup>3</sup>.

*Вторая* технологическая схема (рисунок 3) предусматривает подготовку дробленого гипса, его грохочение с разделением на фракции. Обжиг фракционированного гипсового щебня осуществляется во *вращающейся* печи. При обжиге гипс может непосредственно соприкоснуться с горячими газами, образующимися при сжигании топлива или за счет передачи тепла через стенки барабана печи при его наружном обогреве [3]. Вращающиеся печи (сушильные барабаны) могут работать на твердом, жидком и газообразном топливе. Температура газов на входе в печь при прямотоке 950 – 1000<sup>0</sup>С, при противотоке 750 – 800<sup>0</sup>С. Температура газов при выходе из печи соответственно 170 – 220<sup>0</sup>С и 100 – 110<sup>0</sup>С. Обожженный кускообразный материал поступает в расходный бункер, расположенный над шаровой мельницей. В мельницу поступает материал с температурой 80 – 100<sup>0</sup>С. Обычно используют двухкамерные мельницы, где осуществляется помол обожженных кусков гипсового камня. Кроме помола, в мельнице осуществляется выравнивание вещественного состава вяжущего за счет перехода недожога ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и пережога ( $\text{CaSO}_4$ ) в полугидрат ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Наличие в технологической линии вращающейся печи – агрегате непрерывного действия создает условия для производства по более компактной технологической схеме.

*Третья* технологическая схема (рисунок 4) предполагает получение дробленого гипсового камня и его последующую обработку в агрегатах, где *совмещаются* процессы тонкого измельчения и обжига. Основными агрегатами для совмещенного помола и обжига служат *шахтные, шаровые и другие мельницы*.

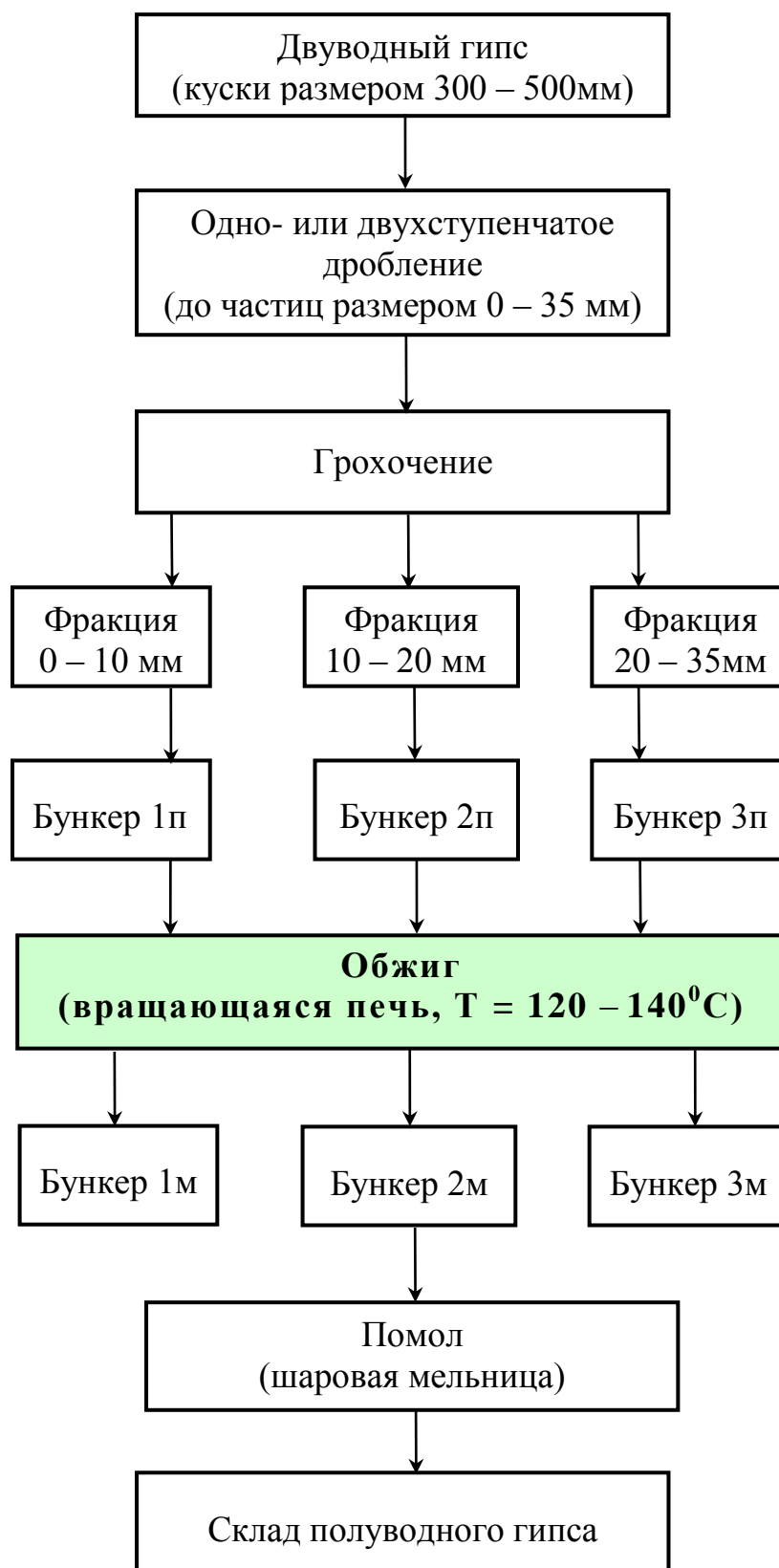


Рисунок 3 – Схема производства строительного гипса с применением вращающейся печи



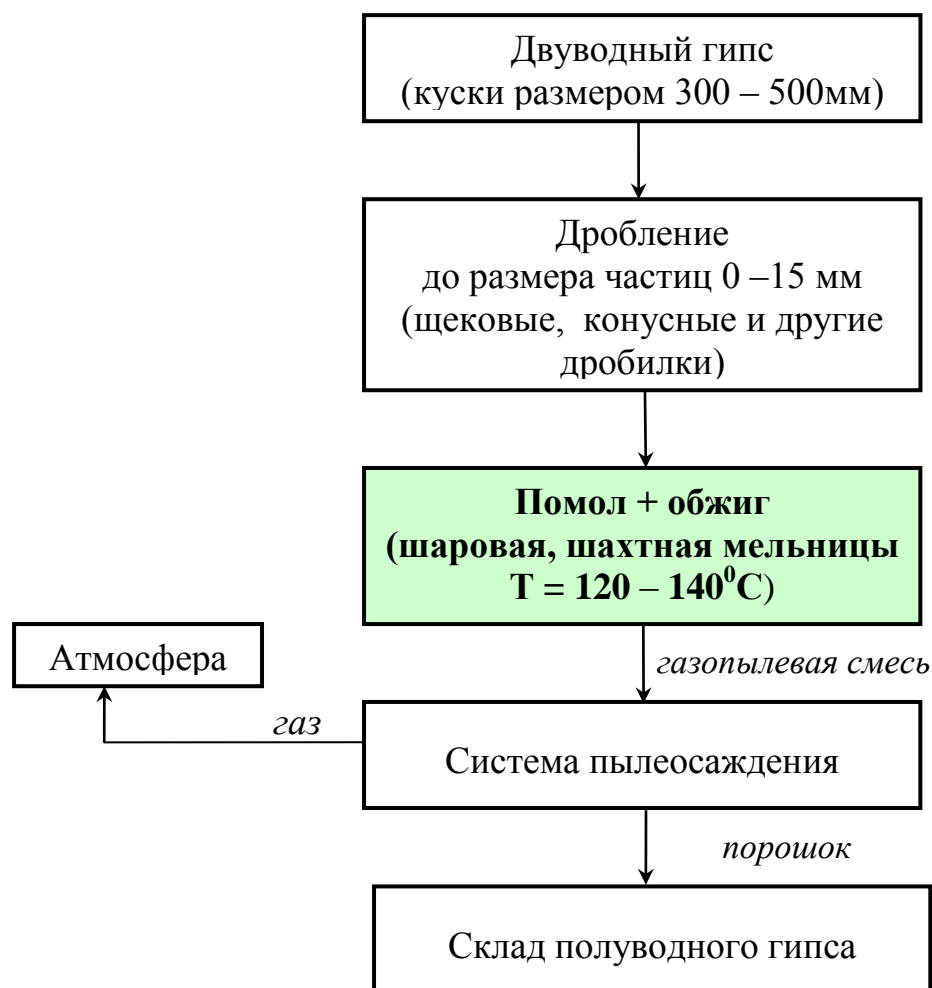


Рисунок 4 – Схема производства строительного гипса совмещенным помолом и обжигом

Теплоносителем являются дымовые газы, образующиеся в специальных топках при сжигании любого топлива. Температура газов, входящих в мельницу, составляет 600-700<sup>0</sup>С. Мельницы могут работать по замкнутому или открытому циклам помола. Мельницы оснащаются системой рециркуляции и возврата части теплоносителя после пылеулавливания или работают без возврата теплоносителя.

*Третья* технологическая схема отличается компактностью экономичностью, высокой производительностью, однако имеет недостатки: неравномерный обжиг и, как следствие, неоднородный состав вяжущего.

Производство строительного гипса осуществляется также по технологическим схемам, предусматривающим обжиг гипсового сырья в печах «кипящего слоя», в трубе-сушилке [3].

Способ производства влияет на свойства гипсовых вяжущих. По данным И.Г. Лугининой [4], строительный гипс, полученный во вращающихся печах, отличается пониженной водопотребностью (нормальная густота 48 – 57 % против 60 – 65 % для вяжущего из гипсоварочного котла).

### 2.3.2 Технология производства высокопрочного гипса

Для получения гипсового вяжущего повышенной прочности, состоящего в основном из  $\alpha$  –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , необходимо создать такие условия, чтобы кристаллизационная вода удалялась из  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в капельно-жидком состоянии.

Существует два основных способа получения высокопрочного гипса:

- обезвоживание двуводного гипса в среде насыщенного пара при давлении выше атмосферного (демпферы, автоклавы, «самозапарники»);
- обезвоживание двуводного гипса в жидкой среде – концентрированных растворах солей, кипящих выше  $107^\circ\text{C}$  [4].

*Демпфер* – вертикально установленный герметичный резервуар, снабженный люками для загрузки и выгрузки, обезвоживающим ситом для спуска конденсата и отвода сушильного агента на заключительной стадии сушки, с центральной перфорированной трубой. Демпфер загружают гипсовым щебнем (15 – 40 мм), который вначале сушат и нагревают; отводят конденсат, а затем выдерживают в среде насыщенного водяного пара при давлении 0,23 МПа и температуре  $124^\circ\text{C}$ . Затем дегидратированный гипс из демпфера направляется в сушильный барабан, далее на помол в мельницу.

В автоклавах обрабатывают гипсовый камень с размером частиц 100 – 400 мм. Материал загружают на полочные вагонетки. Запаривание осуществляют при давлении водяного пара 0,6 МПа в течение 6 ч. По окончании запаривания в течение 1,5 ч снижают давление до атмосферного. Затем материал сушат за счет тепла, передаваемого перегретым паром через стенки регистров [2,3].

В «самозапарниках» предусматривается создание избыточного давления в результате испарения из гипсового камня части гидратной воды. Дробленый гипсовый камень загружают в герметично закрываемый вращающийся «самозапарник», куда подают топочные газы с температурой около  $600^\circ\text{C}$ . Газы проходят по трубам, находящимся внутри аппарата, и нагревают материал. Дегидратация гипса протекает при повышенном давлении паровой среды 0,23 МПа в течение 5,5 ч. Излишки пара периодически сбрасываются. После запаривания материал сушат в этом же аппарате, снижая давление до атмосферного в течение 1,5 ч. Полученный материал тонко измельчают в мельнице.

Второй способ производства высокопрочного гипса предполагает термообработку гипсового сырья в водных растворах некоторых солей ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или других веществ при атмосферном или повышенном давлении. Такой способ возможен благодаря сравнительно низкой температуре перехода двуводного гипса в полуводный гипс: температура кипения многих растворов выше температуры дегидратации гипса. Способ основан на том, что в жидкой среде температура распределяется равномерно, теплопередача идет интенсивнее (коэффициент теплопередачи «от жидкой к твердой фазе» больше, чем «от газовой фазы к твердой»), химические и структурные превращения протекают быстрее.

Технологическая схема одного из производств высокопрочного гипса в жидких средах включает стадии [3]:

- дробление гипсового камня;
- тонкий мокрый помол гипсового камня в растворе соли при соотношении жидкой и твердой фаз 0,55 до размера частиц не более 0,1 мм;
- гидротермальная обработка при 105 – 115<sup>0</sup>С полученной гипсовой муки в растворе соли (концентрация 25 – 30%);
- фильтрование и промывка массы;
- сушка дегидратированного гипса;
- складирование высокопрочного гипса.

Существуют и другие схемы реализации способа получения высокопрочного гипса в жидких средах, отличающиеся размером частиц гипсового камня, погружаемого в раствор; условиями обработки в растворе. Во всех случаях образуется однородное по составу гипсовое вяжущее вещество, состоящее из  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Недостатком такого способа получения высокопрочного гипса является необходимость сушки материала после обработки или быстрого использования гипсовой суспензии.

#### 2.4 Технология производства высокообжиговых гипсовых вяжущих

При температуре обжига 350 – 750<sup>0</sup>С получается «намертво» обожженный гипс, который чрезвычайно медленно реагирует с водой и практически не твердеет. Для «оживления» такого материала добавляют активизаторы, которые увеличивают растворимость ангидрита.

*Ангидритовое вяжущее* получают по следующей схеме:

- дробление гипсового камня;
- обжиг гипсового щебня при 600 – 800<sup>0</sup>С (вращающая печь, колосниковая печь);
- совместный помол обожженного гипса (нерастворимый ангидрит) с добавками до остатка на сите № 008 не более 15%; в качестве добавок используют *щелочные* активизаторы: гашеную или негашеную известь (2 – 5 % массы ангидрита); обожженный доломит (5 – 8%); основной доменный шлак (10 – 15%); в качестве *сульфатных* активизаторов применяют: сульфат натрия, сульфат кальция, железный купорос, сульфат алюминия (1– 8%).

Водорастворимые добавки, например, сульфатные активизаторы могут вводить и при затворении вяжущего.

*Эстрих-гипс* получают при повышенной температуре по технологической схеме:

- дробление гипсового камня;
- обжиг щебневидного гипса при 750 – 1000<sup>0</sup>С с образованием в составе продукта, наряду с нерастворимым ангидритом, оксида кальция (2 – 3 %) в результате частичного разложения сульфата кальция; считают целесообразной примесь карбонатов кальция или магния в сырье – это обеспечит образование CaO и MgO в обожженном материале;
- помол обожженного гипса.

## 2.5 Технология производства смешанных гипсовых вяжущих

Технологический процесс производства смешанных гипсовых вяжущих состоит из следующих основных этапов:

- предварительная подготовка активных минеральных добавок (дробление, сушка, помол);
- интенсивное перемешивание гипсового вяжущего вещества с портландцементом, активной минеральной добавкой (при необходимости и с химическими добавками).

Содержание отдельных этапов технологии определяется состоянием исходных компонентов.

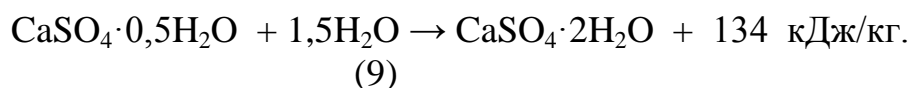
Состав гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, мас. %: гипсовое вяжущее 50 – 65; портландцемент 20 – 25; активная минеральная добавка 15 – 25 [2].

## 2.6 Гидратация и твердение гипсовых вяжущих

### 2.6.1 Гидратация и твердение полуводного сульфата кальция

При затворении полугидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  водой образуется текучая пластичная масса, которая с течением времени уплотняется и густеет (процесс схватывания). По окончании схватывания происходят физические и химические превращения, сопровождающиеся твердением и упрочнением материала.

В основе схватывания и твердения полуводного сульфата кальция лежит процесс гидратации:



Механизм твердения гипсовых вяжущих представлен в ряде теорий, сформулированных в различное время.

По теории Ле Шателье (1887 г.) при смешивании с водой полугидрат сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  растворяется до образования насыщенного раствора. В растворе протекает реакция гидратации (9). Поскольку растворимость полугидрата в воде составляет 8 г/л (в пересчете на  $\text{CaSO}_4$ ), а растворимость двуводного гипса – 2 г/л, то водный раствор становится пересыщенным по отношению к двуводному гипсу. Поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и их выпадения из пересыщенного раствора. Выпадение кристаллов вызывает уменьшение концентрации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в жидкой фазе и создает возможность для растворения новых порций полугидрата и образования пересыщенного раствора  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс продолжается до полной гидратации и кристаллизации всего полугидрата. Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растут, переплетаются, срастаются, обуславливая схватывание и твердение массы. Микроструктура затвердевшего камня имеет войлокоподобное строение. Конец гидратации по

теории  
ня.

Ле Шателье должен отвечать максимальной прочности камня.

По представлению В. Михаэлиса (1892 г.), в результате проникновения молекул воды в поверхностный слой частиц гипсового вяжущего образуется коллоидная масса из мельчайших частиц двуводного гипса. Процесс протекает топохимически. Двуводный гипс выделяется в коллоидном состоянии, а затем превращается в кристаллическую форму. Эта теория называется *коллоидальной*, объясняет потерю подвижности и начала схватывания гипсовой смеси образованием большого количества частиц двуводного гипса и трением при их соприкосновении.

По теории А.А. Байкова (1923 г.) твердение полугидрата сульфата кальция (также как и других вяжущих) происходит в *три периода*:

*I период* – растворение полугидрата в воде и образование его насыщенного раствора;

*II период* – взаимодействие воды с полугидратом – прямое присоединение воды к твердому веществу;

это сопровождается образованием двуводного гипса в виде высокодисперсных кристаллических частиц и приводит к возникновению коллоидной массы в виде геля; масса схватывается;

*III период* – перекристаллизация тонкодисперсных частиц двуводного гипса с образованием более крупных кристаллов, что обеспечивает твердение и рост прочности.

Теория твердения гипсовых вяжущих получила дальнейшее развитие в трудах многих ученых (П.П. Будников, А.В. Волженский, А.Ф. Полак, В.Б.Ратинов, П.А. Ребиндер и др.). В современных представлениях механизм образования гидратов протекает по *смешанной* схеме: одновременно с растворением части вещества в воде, последующей его гидратацией и переходом гидрата в осадок, происходят топохимические реакции – прямое присоединение воды к твердой фазе. При этом возможности топохимической реакции возрастают по мере увеличения поверхности частиц, уменьшения воды в смеси с вяжущим и увеличения температуры смеси.

С химической точки зрения твердение низкообжиговых вяжущих не зависит от модификации полуводного гипса и происходит по реакции (9). Для полной гидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  необходимо 18,6%  $\text{H}_2\text{O}$  (теоретический расход воды). Практически для получения подвижной удобоукладываемой массы используют воды значительно больше: 35 – 45% для  $\alpha$  –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и 50 – 80% для  $\beta$  –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Различная водопотребность модификаций полугидрата обусловлена неодинаковой степенью дисперсности кристаллов  $\alpha$  – и  $\beta$  –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . При смешивании с водой вяжущее из  $\alpha$  – модификации схватывается медленнее, чем из  $\beta$  – модификации вследствие более активной его гидратации за счет высокой дисперсности последнего.

Избыточная вода остается в затвердевшем материале, в дальнейшем испаряется, обуславливая высокую пористость камня. В связи с этим камень, полу-

ченный на основе  $\alpha$  –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , приобретает повышенную плотность и прочность по сравнению с камнем на основе  $\beta$  –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

После превращения полугидрата в двухводный гипс избыточная вода обволакивает кристаллы последнего, разделяя их. Для упрочнения камня вяжущего необходимо сращивание кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которому способствует испарение воды. При испарении воды из раствора выделяется также дополнительное количество двухводного гипса, упрочняющего контакты между кристаллическими сростками. После полного испарения свободной воды твердение и упрочнение гипсового камня прекращаются.

Наращение прочности затвердевшего гипсового вяжущего можно ускорить сушкой. Во избежание процесса дегидратации двухводного гипса температура сушки не должна превышать  $65^\circ\text{C}$ .

### **2.6.2 Гидратация и твердение нерастворимого ангидрита**

Твердение *ангидритового вяжущего* происходит в присутствии сульфатных или щелочных активизаторов (раздел 2.4). Под воздействием активизаторов сначала образуется комплексное соединение, включающее ангидрит и активизатор. В дальнейшем это комплексное соединение распадается с образованием двухводного гипса. Водопотребность ангидритового вяжущего 30 – 40%, пористость 30 – 35%.

Твердение *эстрих-гипса* (высокообжигового гипса) обусловлено образованием двухводного гипса из ангидрита. Скорость гидратации резко возрастает за счет щелочной среды, создаваемой СаО. Оксид кальция, присутствующий в вяжущем, гидратируется в гидроксид кальция, который затем переходит под действием углекислоты воздуха в карбонат кальция. Водопотребность эстрих-гипса 25 – 35%, что обеспечивает формирование камня высокой плотности и водонепроницаемости.

### **2.6.3 Гидратация и твердение смешанных гипсовых вяжущих**

Гипсоцементно – пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) – распространенная разновидность смешанных вяжущих. Предпосылкой создания ГЦПВ послужило стремление совместить достоинства строительного гипса с преимуществами портландцемента.

Если смесь строительного гипса и портландцемента затворить водой, то первоначально формируется камень высокой прочности. Однако после 30 – 40 сут твердения материал проявляет признаки разрушения. Это является результатом образования *эттрингита*  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  – соединения на основе гидратов портландцемента и двухводного гипса. Кристаллы эттрингита формируются и растут в уже затвердевшем камне, поэтому вызывают в нем опасные напряжения.

Для предотвращения разрушительных процессов, протекающих в твердеющем материале, А.В. Волженским предложено введение активной минеральной добавки (АМД) в смесь строительного гипса и портландцемента. Наличие АМД

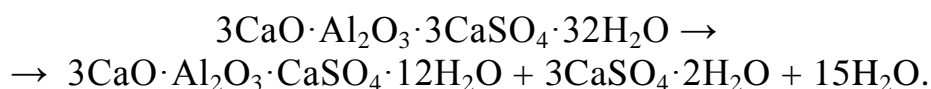
в составе ГЦПВ создает условия, исключаящие стабильность этtringита. Это достигается уменьшением содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидратации цемента, путем связывания гидрооксида кальция АМД в устойчивые гидросиликаты кальция.

Твердение ГЦПВ происходит по схеме:

- гидратация полугидрата сульфата кальция с образованием двуводного гипса; кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  создают каркас первоначальной структуры; за счет гидратации полугидрата происходит схватывание массы;

- одновременно начинается гидратация цемента, это сопровождается выделением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; активная минеральная добавка (трепел, опока и др.) регулирует щелочность среды и связывает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидросиликаты кальция;

- снижение концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе дестабилизирует высокоосновные гидроалюминаты кальция и способствует их преобразованию в скрытокристаллический этtringит; однако этtringит неустойчив в слабощелочной среде и превращается в более стабильную форму:



(10)

- гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации цементных фаз и взаимодействия АМД с гидрооксидом кальция, являются связкой, цементирующей крупные кристаллы двуводного гипса, и защищают их от растворения водой; благодаря этому ГЦПВ характеризуются повышенной водостойкостью по сравнению с гипсовыми вяжущими.

## 2.7 Свойства и области применения гипсовых вяжущих

### 2.7.1 Низкообжиговые гипсовые вяжущие

Гипсовые вяжущие – порошкообразные материалы белого и сероватого цветов. Цвет вяжущих зависит от химической чистоты сырья, примесей и способа производства.

Истинная плотность гипсового вяжущего  $2,60 - 2,75 \text{ г/см}^3$ , насыпная плотность  $1,20 - 1,45 \text{ г/см}^3$  (уплотненное) и  $0,8 - 1,1 \text{ г/см}^3$  (рыхлое).

Удельная поверхность строительного гипса  $300-500 \text{ м}^2/\text{кг}$ , высокопрочного –  $90-120 \text{ м}^2/\text{кг}$  [3]. В зависимости от величины остатка на сите № 02 различают гипсовые вяжущие (в скобках приведен индекс степени помола):

- *грубого* помола – остаток не более 23% (индекс I);
- *среднего* помола – остаток не более 14% (индекс II);
- *тонкого* помола – остаток не более 2% (индекс III).

Тонкость помола влияет на водопотребность, сроки схватывания и механическую прочность вяжущих.

*Водопотребность* (нормальная густота) гипсовых вяжущих зависит от следующих факторов:

- модификации полугидрата (раздел 2.6.1);
- тонкости помола вяжущего;
- вещественного состава вяжущего (наличия растворимого ангидрита);
- способа получения вяжущего (способ влияет на вещественный и дисперсный состав);
- наличия химических добавок.

Нормальная густота строительного гипса 50 – 70%, высокопрочного – 35 – 45%.

*Сроки схватывания* гипсового теста зависят от модификационного состава вяжущих, тонкости помола, вещественного состава, количества и температуры воды, наличия добавок.

Строительный гипс имеет самые короткие сроки схватывания и твердения. Эта замечательная способность позволяет интенсифицировать процесс изготовления изделий из гипса, повысить оборачиваемость форм.

По срокам схватывания различают *быстротвердеющие, нормальнотвердеющие и медленнотвердеющие* гипсовые вяжущие (таблица 1).

Таблица 1 – Требования к гипсовым вяжущим по срокам схватывания

Вид вяжущего	Индекс сроков схватывания (твердения)	Сроки схватывания, мин	
		начало, не ранее	конец, не позднее
Быстротвердеющее	А	2	15
Нормальнотвердеющее	Б	6	30
Медленнотвердеющее	В	20	не нормируется

При необходимости, обусловленной технологическим регламентом изготовления изделий из гипса, схватывание регулируют в сторону замедления или ускорения.

*Марку* гипсовых вяжущих определяют по прочности при сжатии образцов – призм размером 40x40x160 мм, изготовленных из теста нормальной густоты, в возрасте 2 ч после затворения. Образцы твердеют на воздухе при нормальной температуре. При назначении марки учитывают также предел прочности при изгибе образцов (таблица 2).

Строительный гипс характеризуется марками Г – 2 ... Г – 7; высокопрочный, а также формовочный, технический, медицинский характеризуются марками Г – 10... Г – 25.

Прочностные свойства затвердевшего вяжущего зависят от ряда факторов:

- модификации полугидрата;



- вещественного состава вяжущего;
- тонкости помола вяжущего;
- водогипсового отношения;
- наличия добавок.

Таблица 2 – Минимальные значения предела прочности гипсовых вяжущих каждой марки

Марка вяжущего	Предел прочности образцов в возрасте 2 ч, МПа, не менее	
	при сжатии	при изгибе
Г – 2	2	1,2
Г – 3	3	1,8
Г – 4	4	2,0
Г – 5	5	2,5
Г – 6	6	3,0
Г – 7	7	3,5
Г – 10	10	4,5
Г – 13	13	5,5
Г – 16	16	6,0
Г – 19	19	6,5
Г – 22	22	7,0
Г – 25	25	8,0

Удаление лишней влаги упрочняет камень вяжущего. Например, прочность высушенных образцов в 2,0 – 2,5 раза выше прочности влажных образцов после 2 ч твердения.

Благоприятно действует на прочностные свойства гипсового камня *старение* – изменение свойств во время хранения. Старение может быть естественным и искусственным.

Положительная роль естественного старения, протекающего при нормальных условиях хранения, проявляется до 20 – 30 сут. В дальнейшем – повышается водопотребность и частичная перекристаллизация мелких частиц в крупные, прочностные показатели снижаются. Поэтому гипсовые вяжущие необходимо хранить в закрытых емкостях (силосах).

Искусственное старение – кратковременная обработка вяжущего насыщенным водяным паром при 100<sup>0</sup>С и выше. Процесс осуществляется в закрытых смесителях в течение нескольких минут. В результате происходит гидратация поверхностных слоев зерен вяжущего и изменяется их смачиваемость. Гипсовое вяжущее приобретает пониженную водопотребность; прочностные показатели повышаются на 20 – 30%. Хранить такое вяжущее следует не более 10 сут.

*Условное обозначение* гипсовых вяжущих включает информацию о марке, сроках схватывания и тонкости помола. Например, гипсовое вяжущее с прочностью при сжатии 7,5 МПа, с началом схватывания 5 мин, с концом схватыва-

ния – 9 мин и остатком 4 % на сите № 02, обозначают Г–7АII.

*Деформативность* гипсовых вяжущих характеризуется уникальным свойством - увеличиваться в объеме до 1% в начальный период твердения. Расширение твердеющей массы обусловлено наличием растворимого ангидрита, поэтому гипсовые вяжущие, полученные при более высокой температуре и содержащие повышенное количество растворимого  $\text{CaSO}_4$ , характеризуются большим объемом расширения. Такое увеличение объема еще не затвердевшей массы не имеет вредных последствий, а зачастую является преимуществом при изготовлении изделий (отливка хорошо заполняет форму и передает ее очертания) или ремонтных работах. При дальнейшем твердении и высыхании гипсового камня происходит небольшая усадка 0,05 – 0,1%. При высыхании гипсового камня трещины не образуются, что позволяет применять гипсовое вяжущее без заполнителей.

Затвердевшему гипсовому вяжущему свойственна *ползучесть* - пластические деформации под действием постоянной нагрузки. Эти деформации весьма ограничены, если изделия находятся в сухом стоянии. Однако уже при незначительном увлажнении до 0,5 – 1,0% (и особенно до 5 – 10%) происходит резкое увеличение необратимых деформаций, ярко проявляющихся под действием изгибающих усилий.

Низкообжиговые гипсовые вяжущие *неводостойкие*: коэффициент размягчения  $K_p < 0,45$  [3]. Неводостойкость гипсового камня объясняется высокой растворимостью двуводного сульфата кальция, его высокой проницаемостью и расклинивающим действием молекул воды при проникании в межкристаллические полости (эффект Ребиндера). Структура затвердевшего гипсового вяжущего характеризуется высокой сообщающейся пористостью, удлиненными кристаллами  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые имеют между собой точечные контактные соединения, склонные к разрыву при небольших напряжениях. В структуре камня имеются также полости, в которые проникает вода, ослабляя связи и растворяя двуводный гипс. Кроме того, причиной неводостойкости является перекристаллизация мелких кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вызывающая кристаллизационное давление.

Затвердевшее гипсовое вяжущее обладает повышенной *огнестойкостью*. Это обусловлено тем, что при воздействии огня затрачивается значительное количество теплоты на испарение кристаллизационной воды, выделяющейся при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, при дегидратации образуется сильно развитая пористость структуры гипса, обладающая высоким коэффициентом термического сопротивления.

Низкообжиговые гипсовые вяжущие применяют для изготовления различных изделий: стеновых камней, блоков, перегородок, панелей; для производства отделочных, декоративных и акустических материалов и изделий: гипсокартонных и гипсоволокнистых листов, акустических плит, сухих строительных смесей; для получения теплоизоляционных изделий из пеногипса, газогипса. Низкообжиговые вяжущие используют при приготовлении строительных рас-

творов, для получения смешанных вяжущих. Производство изделий из гипсовых вяжущих отличается низкой энергоемкостью, высокой степенью автоматизации, высокой рентабельностью, разнообразием и отменным качеством готовой продукции.

### **2.7.2 Высокообжиговые гипсовые вяжущие**

*Ангидритовое вяжущее* требует тонкого помола: остаток на № 008 не более 15%; характеризуется сравнительно невысокой водопотребностью (нормальная густота 30 – 40%); не отличается быстрым схватыванием: начало 0,5 – 2,0 ч, конец 2 – 4 ч [3]. Марку ангидритового вяжущего определяют по прочности при сжатии образцов в возрасте 28 сут, сформированных из смеси жесткой консистенции (1:3 – вяжущее : песок). Предусмотрен выпуск вяжущего марок 5; 10; 15; 20 (МПа) [2]. Коэффициент размягчения для ангидритового вяжущего  $K_p = 0,58 – 0,62$  [3]. Ангидритовое вяжущее используют для изготовления бесшовных полов, в качестве подстилающего слоя под линолеум, для получения легких бетонов, искусственного мрамора, при производстве декоративно-отделочных работ, для получения смешанных вяжущих.

*Эстрих-гипс* – продукт тонкого помола (остаток на сите № 02 не более 2%) Нормальная густота 30 – 35%. Схватывание: начало 2 – 3 ч; конец 4 – 6 ч [3]. Плотный камень затвердевшего вяжущего имеет повышенную стойкость к воде: коэффициент размягчения  $K_p = 0,60 – 0,65$ . Марку вяжущего определяют в возрасте 28 сут образцов-кубов, сформированных из пластичной консистенции 1 : 0 (без песка). Выпускают эстрих – гипс марок 10, 15, 20 (МПа). Затвердевший камень отличается высоким сопротивлением истиранию. Эстрих-гипс применяют для настила тепло- и звукоизолирующих полов, в качестве подстилающего слоя под линолеум, для приготовления кладочных и штукатурных растворов, искусственного мрамора, смешанных вяжущих.

### **2.7.3 Смешанные гипсовые вяжущие**

*Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие* (ГЦПВ) – получают путем тщательного смешения компонентов; характеризуется остатком на сите № 02 не более 15%. ГЦПВ – быстро схватывающиеся и быстротвердеющие вяжущие: начало схватывания – не ранее 4 мин; конец – не позднее 20 мин. Через 2 – 3 ч после изготовления бетонов из ГЦПВ их прочность достигает 30 – 40% марочной [2]. Марку ГЦПВ определяют в возрасте 7 сут на образцах, твердевших во влажных условиях. Марки 10, 15, 20, 25, 30 (МПа), Вяжущее – водостойкое: коэффициент размягчения  $0,45 < K_p < 0,8$  и более [3]. При тепловлажностной обработке твердение вяжущего ускоряется.

ГЦПВ применяют для приготовления строительных растворов и бетонов, способных к гидравлическому твердению, для изготовления санитарно-технических кабин, других изделий и конструкций, для устройства самовыравнивающихся стяжек под полы.

*Композиционные гипсовые вяжущие* – новое поколение ГЦПВ – однородная смесь гипсового вяжущего (50 – 80%) с органо-минеральным модификато-

ром. Последний получают совместной механо-химической активацией портландцемента (или извести), кремнеземистого компонента, суперпластификатора и других модифицирующих добавок. Удельная поверхность вяжущего не менее  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Нормальная густота 30 – 40%, сроки схватывания регулируются с учетом пожеланий потребителя и ограничиваются 15 – 20 мин. Марки 15, 20, 25, 30 (МПа). Коэффициент размягчения  $0,6 < K_p < 0,8$  и выше.

## **2.8 Влияние химических добавок на свойства гипсовых вяжущих**

Эффективным способом улучшения многих свойств гипсовых вяжущих является введение химических добавок. Добавки вводят при затворении вяжущих водой или непосредственно при их производстве.

Основные направления использования добавок: уменьшение водопотребности вяжущего, регулирование сроков схватывания, процессов твердения и структурообразования.

Классификация добавок по механизму их влияния на процессы схватывания и твердения разработана Т.И. Розенберг и В.Б. Ратиновым (Приложение А).

В настоящее время наибольшее распространение получили многофункциональные добавки, включающие пластификаторы, полимеры, регуляторы твердения, гидрофобизаторы, водоудерживающие компоненты и другие. Основные виды добавок, применяемых для улучшения технических свойств гипсовых вяжущих, приведены в Приложении Б.

Большинство добавок влияет на соотношение растворимости полугидрата и двухводного гипса. Такие вещества, как фториды и фосфаты натрия и калия, бура, борная кислота, водорастворимые соли лимонной кислоты и другие сильно снижают растворимость полугидрата, что затрудняет гидратацию и замедляет схватывание гипсового теста. Добавки хлоридов, нитратов, нитритов натрия и калия и другие повышают растворимость полугидрата, ускоряют схватывание гипсового теста.

Фактором, лимитирующим скорость структурообразования и схватывания гипсового теста, является формирование зародышей кристаллов двухводного гипса из пересыщенной по отношению к ним жидкой фазы гипсового теста. Поэтому введение в гипсовое тесто двухводного гипса, выполняющего функцию готовых центров кристаллизации, ускоряет схватывание.

Большинство поверхностно-активных веществ в той или иной степени замедляет схватывание гипсового теста.

Введение в гипсовое вяжущее малорастворимых добавок способствует повышению водостойкости камня. Для этого используют портландцемент, трепел, опоку, тонкомолотый кварцевый песок, металлургические шлаки, золу ТЭС и др. Водостойкость гипсового камня повышается также при добавлении в воду затворения пластифицирующих добавок (ЛСТ, С – 3 и другие ПАВ), которые снижают водопотребность гипсового теста и повышают плотность камня.

## 2.9 Определение основных характеристик гипсовых вяжущих

Оценка качества гипсовых вяжущих осуществляется с помощью следующих характеристик: тонкость помола, нормальная густота, сроки схватывания, марка.

### 2.9.1 Тонкость помола гипсовых вяжущих

Эта характеристика зависит от способа производства вяжущего и типа помольного агрегата. Грубые частицы размером более 0,2 мм обладают незначительными вяжущими свойствами и представляют скорее мелкий заполнитель, поэтому их количество должно быть ограничено.

Тонкость помола гипсовых вяжущих оценивают по *остатку* при просеивании пробы на сите с отверстиями размером 0,2 мм (сито № 02). Пробу гипса массой 120–150 г высушивают при температуре 50 – 55 °С в течение 1 ч. Из высушенной пробы отбирают навеску массой 50 г и высыпают на сито. Просеивание ведут вручную или на механической установке.

Просеивание считают законченным, если при контрольном просеивании вручную в течение 1 мин через сито проходит не более 0,05 г вяжущего.

Тонкость помола, ТП, %, определяют по формуле:

$$\text{ТП} = \frac{O}{M_T} \cdot 100, \quad (11)$$

где  $O$  – масса остатка на сите № 02, г;

$M_T$  – масса исходной навески, равная 50 г.

Тонкость помола вычисляют с точностью до 0,1. За величину тонкости помола принимают среднее арифметическое двух испытаний. По результатам испытаний устанавливают степень помола вяжущего (раздел 2.7.1).

### 2.9.2 Нормальная густота гипсового теста

При затворении вяжущего водой образуется гипсовое тесто. Расход воды для приготовления теста должен быть оптимальным, соответствующим *водопотребности* гипса. Если расход воды меньше оптимального, полученная масса плохо перемешивается, укладывается и формуется в изделия. При *избытке* воды в тесте наблюдаются водоотделение, расслаивание, а полученное изделие характеризуется низкой прочностью.

Водопотребность строительного гипса характеризуют нормальной густотой (НГ). Нормальная густота – стандартная консистенция гипсового теста; выражается минимальным количеством воды, необходимым для получения стандартной (удобоформуемой) консистенции. НГ оценивают в *процентах* от массы гипса. Нормальная густота строительного гипса составляет 50 – 70%. Стандартная консистенция – состояние теста вяжущего, удобное для формования. Стандартную консистенцию определяют на вискозиметре Суттарда, характеризуют *диаметром распыла* гипсового теста, вытекающего из полого

цилиндра при его поднятии. Диаметр расплыва теста стандартной консистенции должен быть равен  $180 \pm 5$  мм.

Вискозиметр Сутгарда (рисунок 5) представляет собой полый полированный металлический (медь, латунь) цилиндр с внутренним диаметром 50 мм и высотой 100 мм. Полый цилиндр установлен на лист стекла (ширина 240 мм).

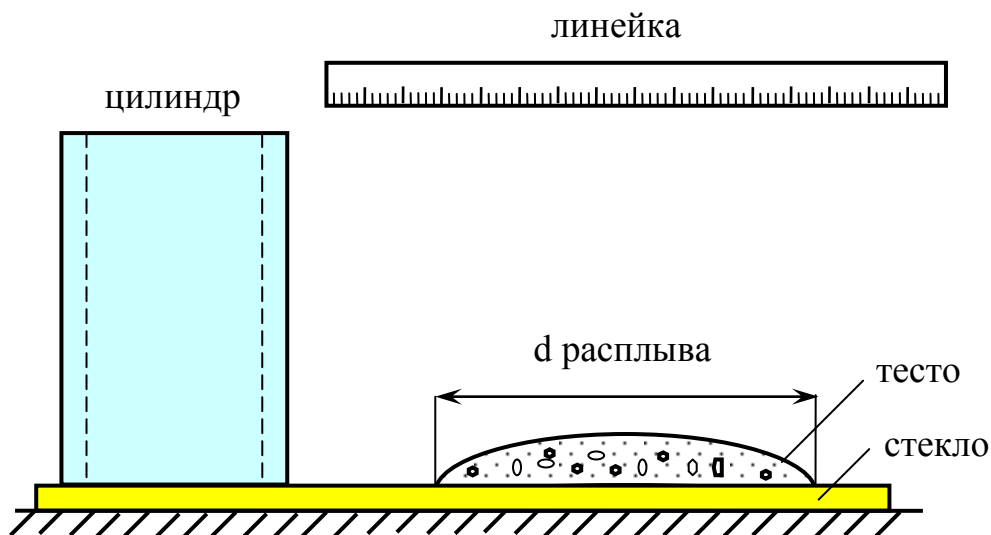


Рисунок 5 – Схема вискозиметра Сутгарда

Перед испытанием внутреннюю поверхность цилиндра и стекло протирают *влажной* тканью, цилиндр устанавливают в центр стекла.

Отвешивают 300 – 350 г гипса. Отмеряют воду затворения, ее количество выбирают из известного интервала ( $НГ = 50 - 70\%$ ). Например, 50% массы гипсового вяжущего.

В чистую сферическую чашу, предварительно протертую влажной тканью, *вливают* воду затворения. Навеску гипса *всыпают* в воду (в течение 2 – 5 с), одновременно включая секундомер, и тщательно перемешивают ручной мешалкой в *течение 30 с* с момента затворения. При перемешивании сферическую чашу периодически поворачивают для ускорения и улучшения приготовления *однородного* теста. Полученной массой быстро заполняют цилиндр вискозиметра, излишки теста срезают металлической линейкой. Через 45 с с момента затворения (или через 15 с после окончания перемешивания) цилиндр резким строго вертикальным движением *поднимают* на высоту 15 – 20 см и *отводят* в сторону.

Гипсовое тесто расплывается в лепешку, диаметр которой *измеряют* линейкой в двух перпендикулярных направлениях с погрешностью 5 мм и вычисляют *среднее арифметическое значение*.

Нормальную плотность,  $НГ, \%$ , рассчитывают по формуле:

$$НГ = \frac{В \cdot 100}{М}, \quad (12)$$

где В – количество воды затворения, мл, обеспечивающее диаметр расплыва  $180 \pm 5$  мм;  
М – масса гипса, г.

Если диаметр расплыва равен  $180 \pm 5$  мм, то гипсовое тесто имеет *стандартную* консистенцию, а использованное количество воды затворения соответствует *нормальной густоте*.

Если диаметр расплыва отличается от стандартных значений, то испытания *повторяют* с измененным количеством воды, добиваясь требуемого расплыва гипсовой массы.

### 2.9.3 Сроки схватывания гипсового теста

С течением времени гипсовое тесто загустевает и превращается в камневидное тело. Этот процесс называют *схватыванием*. Схватывание – начальная стадия твердения вяжущего. При этом различают *начало* схватывания – тесто начинает густеть, его перемешивание становится трудным; *конец* схватывания – полная потеря подвижности, тесто приобретает состояние твердого тела.

*Сроки* схватывания вяжущего определяют технологию изготовления изделий на его основе. Учет особенностей схватывания теста вяжущего необходим при ведении строительных работ.

Сроки схватывания гипсового теста определяют с помощью *прибора Вика с иглой* (рисунок 6) на тесте *стандартной* консистенции.

Прибор Вика имеет цилиндрический металлический стержень с указательной стрелкой. Стержень свободно перемещается в вертикальном направлении вдоль шкалы с ценой деления 1 мм (деления от 0 до 40 мм). Для закрепления стержня на требуемой высоте служит стопорное устройство. В нижней части стержня закреплена стальная игла (диаметр 1,1 мм, длина 50 мм). Масса стержня с иглой 300 г. На основание прибора помещают металлическую пластину (размер  $10 \times 10$  см), на которую устанавливают коническое кольцо-форму (металлическое, пластмассовое).

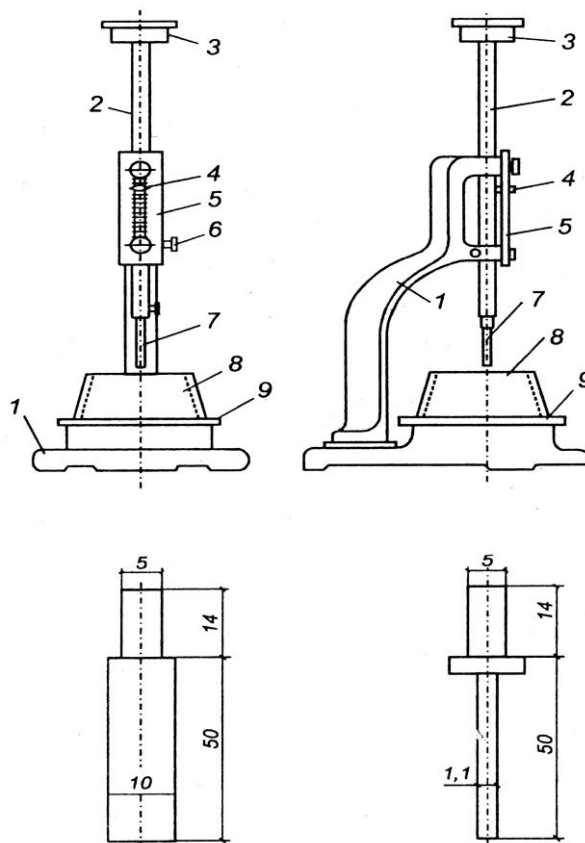
Перед испытанием *проверяют*, свободно ли опускается стержень прибора Вика; уточняют нулевое показание прибора, соприкасая иглу с пластиной, на которой расположено кольцо. Кольцо и пластину *смазывают* тонким слоем машинного масла.

*Методика определения сроков схватывания* гипсового теста. Отвешивают 200 г вяжущего и отмеряют воду в количестве, соответствующем *нормальной густоте*. В сферическую чашу, предварительно протертую влажной тканью, заливают воду, затем всыпают гипс. Одновременно включают секундомер и *фиксируют время* затворения. Перемешивание осуществляют в течение 1 мин (*не более*) до получения однородного теста.

Готовое тесто выливают в кольцо – форму. Для удаления воздуха, вовле-

ченного в тесто, кольцо с пластиной встряхивают 5 – 6 раз. Для этого поднимают и опускают одну из сторон пластины на 10 – 15 мм. Излишек теста срезают влажным ножом (металлической линейкой), одновременно заглаживая поверхность теста.

Заполненное тестом кольцо устанавливают на прибор Вика. Стержень прибора перемещают так, чтобы *игла касалась поверхности теста в центре кольца*.



- 1 – станина, 2 – металлический стержень, 3 – площадка,  
4 – указательная стрелка, 5 – шкала, 6 – зажимной винт,  
7 – стальная игла, 8 – усеченный конус, 9 – стеклянная пластинка

Рисунок 6 – Схема прибора Вика

Далее отпускают зажимной винт, и игла под давлением силы тяжести стержня погружается в тесто. Погружение начинают *через 2 мин* с момента затворения и производят *с интервалом 30 с*. После каждого погружения иглу тщательно *вытирают* влажной тканью, а пластину с кольцом передвигают так, чтобы игла при новом погружении попадала в другое неповрежденное место поверхности гипсового теста.

В процессе испытания фиксируют *момент начала схватывания* – игла прибора Вика *не доходит до поверхности* пластины (на шкале прибора стрелка занимает положение выше нуля); *момент конца схватывания* – игла прибора погружается в тесто *не более чем на 1 мм*. Время, соответствующее указанным



моментам, фиксируют и используют для расчета сроков схватывания.

*Начало* схватывания – выражают продолжительностью времени от *момента* затворения до *момента* начала схватывания.

*Конец* схватывания – продолжительность времени от *момента* затворения до *момента* конца схватывания.

*Период* схватывания – *продолжительность* времени от момента начала схватывания до *момента* конца схватывания.

Сроки схватывания гипсового теста выражают *числом минут*. Сопоставляя полученные данные с требованиями в таблице 1, определяют *вид* вяжущего по скорости схватывания (твердения).

#### **2.9.4 Марка гипса**

*Марка* – одна из главных характеристик вяжущего, позволяющая назначить область применения материала.

*Марку* строительного гипса определяют по *пределам* прочности при *изгибе* и *сжатии* стандартных образцов размером 40 × 40 × 160 мм, изготовленных из теста нормальной густоты. Гипсовые вяжущие твердеют *быстро*, поэтому испытания на прочность осуществляют *через 2 ч* после затворения. За это время гидратация и кристаллизация гипсового вяжущего заканчивается.

Стандартом предусмотрено деление гипсовых вяжущих на марки (таблица 2). Марка гипса по прочности зависит от состава вяжущего, тонкости помола, водопотребности, продолжительности хранения на складе до испытаний.

Марку гипса присваивают по величине предела прочности при сжатии с учетом предела прочности при изгибе.

Образцы формируют в трехгнездных формах, которые предварительно *очищают* и *смазывают* машинным маслом. Для *изготовления* образцов отвешивают 1200 г гипсового вяжущего, отмеряют *воду* в количестве, соответствующем *нормальной густоте*. В сферическую чашу, предварительно протертую влажной тканью, *вливают* воду, *засыпают* гипс в течение 5 – 20 с. Смесь интенсивно *перемешивают* в течение 60 с до получения однородной массы. Полученным гипсовым тестом одновременно заполняют гнезда формы, для чего чашу с тестом равномерно продвигают над формой. Для удаления вовлеченного воздуха заполненную форму встряхивают 5 – 6 раз. Для чего форму поднимают за торцевую сторону на высоту 8 – 10 мм и опускают.

После наступления *начала* схватывания излишки гипсового теста *срезают* ножом, передвигая его по верхним граням формы перпендикулярно к поверхности образцов от их середины к краям. Через 10 – 20 мин (не ранее 45 мин с момента затворения) после конца схватывания образцы *извлекают* из формы, *маркируют* и *хранят* в помещении для испытаний. Грани балочек должны быть гладкими, параллельными и иметь отклонения от плоскости не более чем на 0,5 мм.

По *истечении 2 ч* после затворения вяжущего образцы испытывают на *изгиб* на приборе МИИ – 100. Схема расположения образцов при испытании приведена на рисунке 7. Образец устанавливают таким образом, чтобы направ-

ление действия нагрузки было *параллельно* слоям укладки гипсового теста (границы, которые были горизонтальными при изготовлении, находились бы в вертикальном положении). На счетчике прибора фиксируется показатель предела прочности образцов при изгибе. Предел прочности при изгибе (МПа) вычисляют как *среднее арифметическое* результатов *трех* испытаний образцов одной серии.

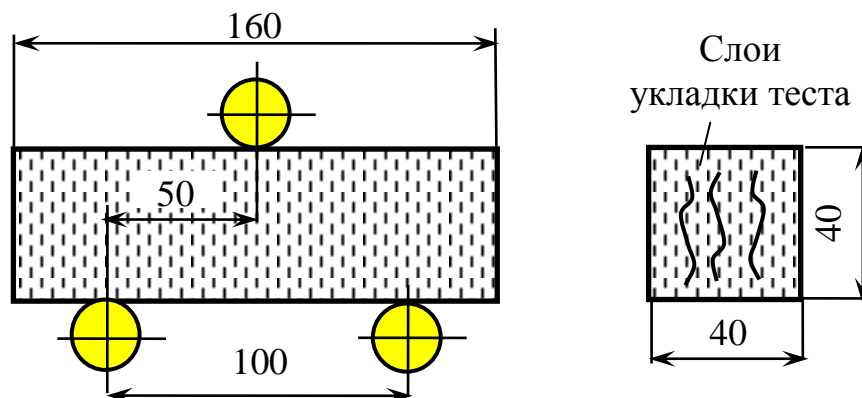
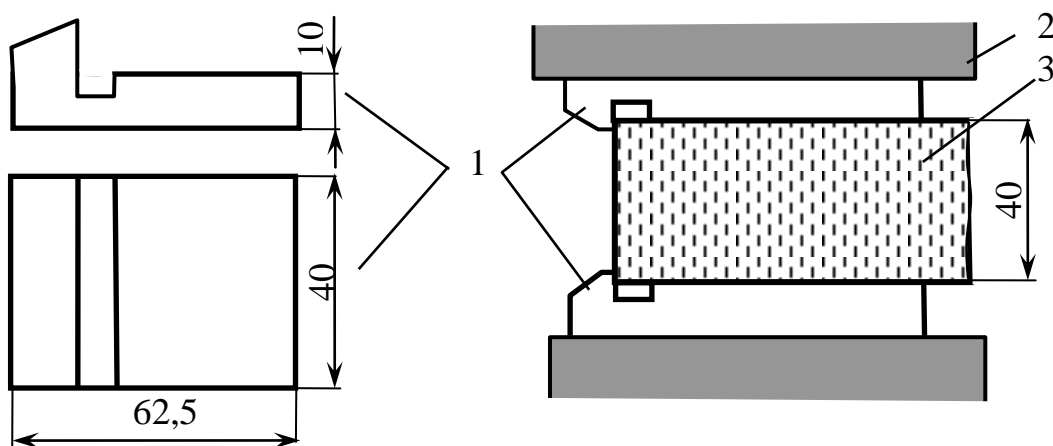


Рисунок 7 – Схема расположения образца при испытании на изгиб

Полученные после испытания на изгиб шесть половинок образцов – балочек используют для определения прочности *при сжатии*. Для того чтобы результаты испытаний половинок образцов были сопоставимы, несмотря на разный размер, используют *металлические пластинки*, через которые нагрузки от плит пресса передаются на образец (рисунок 8). Пластинки, изготовленные из нержавеющей стали, имеют плоскую полированную поверхность. Площадь поверхности пластины, соприкасающейся с образцом, равна  $25 \text{ см}^2$ .



1 – металлические пластины, 2 – плиты прессы, 3 – половинка образца

Рисунок 8 – Схема испытания половинок образцов на сжатие

Половинку образца помещают между пластинами таким образом, чтобы направление нагрузки было *параллельно* слоям укладки гипсового теста. Время от начала нагружения образца до его разрушения должно составлять от 5 до 30 с, средняя скорость нарастания нагрузки 0,5 – 1,5 МПа/с.

Результаты испытаний обрабатывают: из шести полученных показателей *исключают наибольший и наименьший*.

Предел прочности при сжатии,  $R_{СЖ}$ , МПа, каждого из *четырёх* образцов вычисляют по формуле:

$$R_{СЖ} = 0,1 \frac{P}{F}, \quad (13)$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, кгс;

$F$  – площадь металлических пластин (равна 25 см<sup>2</sup>);

0,1 – коэффициент для перевода кгс/см<sup>2</sup> в МПа.

Предел прочности при сжатии для образцов серии вычисляют как среднее арифметическое значение *четырёх* результатов испытаний без наименьшего и наибольшего показателей.

Марку гипсового вяжущего (таблица 2) устанавливают по *наименьшему* значению предела прочности при *изгибе* и при *сжатии* (например, если предел прочности при изгибе соответствует марке Г – 6, а предел прочности при сжатии – Г – 7, марку вяжущего устанавливают Г – 6).

## 2.10 Учебно-исследовательская работа 1.

### Исследование влияния добавок на свойства гипсовых вяжущих

*Цель работы:* исследование влияния вида и (или) концентрации на свойства строительного гипса

*Задачи работы:*

- определение водопотребности гипсовых вяжущих;
- определение сроков схватывания гипсового теста;
- определение периода кристаллизации гипсового теста;
- определение характера структурообразования гипсового теста;
- определение прочности и водостойкости гипсового камня.

Общая продолжительность времени для выполнения учебно-исследовательской работы 16 академических часов.

Вид и концентрацию добавок указывает преподаватель в индивидуальном задании для каждого звена. Количество добавки выражают в процентах (%)

массы гипсового вяжущего. Добавки водорастворимых веществ вводят в воду затворения до высыпания в нее гипсового вяжущего. Нерастворимые в воде вещества в тонкоизмельченном состоянии тщательно перемешивают с порошком гипсового вяжущего.

Предварительно рассчитывают необходимое количество материалов для проведения всего эксперимента.

Каждому составу вяжущего, включая контрольный, присваивают шифр – обозначение.

### **2.10.1 Задание 1. Исследование влияния добавок на водопотребность гипсового вяжущего**

*Приборы и оборудование:* весы, мерный цилиндр для воды, сферическая чаша, ручная мешалка, уменьшенный вискозиметр Суттарда, секундомер, линейка, нож.

В данной работе определяют сравнительные характеристики вяжущих различного состава. Поэтому с целью экономии материала используют вискозиметр с пропорционально уменьшенными размерами ( $D = 25$  мм,  $H = 50$  мм). Для определения нормальной густоты требуется всего 40 г вяжущего.

*Методика выполнения задания.* В сферическую чашу заливают воду количество которой принимают из известного интервала НГ = 50 – 70 %. Навеску гипсового вяжущего 40 г всыпают в воду, одновременно включая секундомер, и тщательно перемешивают ручной мешалкой в течение 30 с. Полученную массу быстро вливают в цилиндр, установленный на стекле, избыток теста срезают (все это делают за 15 с). Затем резким, строго вертикальным движением поднимают вискозиметр на высоту 15 – 20 см и отводят в сторону.

Гипсовое тесто расплывается в лепешку, диаметр которой замеряют линейкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Если диаметр расплыва равен  $50 \pm 1$  мм, то использованное количество воды соответствует *нормальной густоте*.

Если диаметр расплыва отличается от указанной величины, испытания повторяют с другим количеством воды, добиваясь требуемого расплыва массы.

**ВНИМАНИЕ!**

1) Перед началом опыта сферическую чашу, стекло, мешалку и внутреннюю поверхность цилиндра протирают влажной мягкой тканью.

2) Время перемешивания строго соблюдается, т.к. вязкость гипсового теста быстро возрастает. Нарушение этого условия искажает результаты испытаний. Гипсовое тесто сохраняет подвижность в течение ограниченного времени, после чего начинается интенсивное загустевание, превращение в камневидное состояние.

3) Исследуемые добавки вводят *в воду*, перемешивают в чаше, затем всыпают гипсовое вяжущее. Исключение составляют *минеральные добавки*, которые предварительно смешивают с гипсом до однородного состояния. При этом готовят количество смеси, необходимое для проведения всех опытов.

4) При исследовании нескольких составов вяжущего сначала испытанию подвергают бездобавочный гипс (контрольный состав), затем вяжущие в порядке возрастания в них добавки.

Результаты испытаний записывают в таблицу, аналогично приведенному примеру (таблица 3). Нормальную густоту рассчитывают по формуле (12).

*Выводы* о влиянии вида и концентрации добавок на водопотребность гипсового вяжущего. Указать эффективную добавку и оптимальную концентрацию.

Таблица 3 – Влияние добавки на нормальную густоту гипсового теста (пример)

Обозначение состава	Добавка		Количество воды, для затворения, мл	Диаметр расплыва теста, мм	Нормальная густота теста, %
	вид	концентрация, %			
1	–	–	17,5	60	-
			16,3	45	-
			16,8	50	48
2	пластификатор	0,5	16,8	65	-
			15,5	51	44

### **2.10.2 Задание 2. Исследование влияния добавок на сроки схватывания гипсового теста**

*Приборы и оборудование:* весы, мерный цилиндр для воды, сферическая чаша, ручная мешалка, нож для заглаживания теста, прибор Вика с иглой, секундомер.

Быстрое схватывание теста в большинстве случаев является положительным свойством гипса, т.к. позволяет ускорить извлечение изделий из форм. Однако в ряде ситуаций быстрая потеря подвижности теста нежелательна. Для регулирования процесса схватывания в гипсовое вяжущее вводят *различные добавки*, позволяющие сократить или удлинить сроки схватывания.

Сроки схватывания гипсового теста определяют по стандартной методике (раздел 2.9.3).

Время затворения, момента начала и конца схватывания, а также результаты расчетов записывают в таблицу 4 (пример). Устанавливают индекс сроков схватывания по данным таблицы 1.

*Выводы* о влиянии вида и концентрации добавок на схватывание гипсового теста. При одинаковом характере действия добавок выделяют такие, влияние которых проявилось в наибольшей и наименьшей степени.

Таблица 4 – Влияние добавки на схватывание гипсового теста (пример)

Обозначение состава	Добавка		Время, затворения, ч-мин-с	Момент, ч-мин-с		Сроки схватывания, мин – с			Индекс состава
	вид	концентрация, %		начала схватывания	конца схватывания	начало	конец	период	
1	-	-	10 -15 - 00	10 – 20 - 30	10 - 25-00	5-30	10-00	4 -30	А
2	бура	0,5	10 -30 - 00	10 – 45 - 30	10 - 58-00	15-30	28-00	12 -30	Б

### **2.10.3 Задание 3. Исследование влияния добавок на продолжительность периода кристаллизации гипсового теста**

*Приборы и оборудование:* весы, мерный цилиндр для воды, сферическая чаша, ручная мешалка, секундомер, термосный сосуд, бумага-калька.

Гидратация полуводного сульфата кальция сопровождается *выделением тепла*. Регистрация температуры гипсового теста позволяет судить о начале и завершении реакции, характере взаимодействия гипса с водой.

*Период* кристаллизации – продолжительность времени от момента затворения до момента достижения максимальной температуры. Обычно период кристаллизации не превышает 12 мин.

*Методика выполнения опыта.* Длительность периода кристаллизации определяют с помощью *термосного сосуда*. Для испытания требуется 20 г гипсового вяжущего, из которого готовят тесто нормальной густоты. Записывают *время затворения* гипса.

Готовое тесто помещают в кулек из кальки, который погружают в термосный сосуд (термостатный стакан, закрывающийся пробкой, в которую вставлен термометр). Термометр вводят в середину массы, находящейся в кульке. Сосуд плотно закрывают пробкой.

Во избежание прилипания гипсового теста ртутный термометр смазывают вазелином, и термометр слегка поворачивают после того, как температура начнет повышаться со скоростью 0,5 °С / мин.

Начиная с 2 мин после затворения вяжущего, отмечают температуру каждые 30 с. Наблюдения осуществляют до того момента, пока температура не начнет снижаться. Последнее обстоятельство свидетельствует об окончании кристаллизации. После испытаний термометр осторожно освобождают из гипсовой массы легким прокручиванием.

Результаты наблюдений записывают в таблицу (пример в таблице 5) и строят графики зависимости температуры гипсовой массы от времени.

*Выводы* о влиянии вида и концентрации добавок на продолжительность кристаллизации, характер подъема и максимальную величину температуры.

### **2.10.4 Задание 4. Исследование влияния добавок на характер структурообразования гипсового теста**

*Приборы и оборудование:* весы, мерный цилиндр для воды, сферическая чаша, ручная мешалка, часы, прибор Вика с конусом (пластометр), нож.

Для оценки структурно-механических свойств теста вяжущего используют интегральную характеристику – *структурную* (пластическую) прочность. Структурная прочность зависит от предела текучести, вязкости, упругих характеристик гипсового теста.

Таблица 5 – Влияние добавок на продолжительность кристаллизации гипсового теста (пример)

Время затворения, ч-мин-с	Показания термометра, °С, во время замера – длительность с момента затворения, мин										Период кристаллизации, мин	Максимальная температура теста, °С
	0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	...	9,5		
10-30-00	21,0	21,5	22,0	22,5	22,8	23,4	24,6	25,2	...	30,1	29,8	30,1
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Добавка	кон- цент- рация, %	-	1
	вид	без добав- ки	NaCl
Обозна- чение состава		1	2

*Выводы* о влиянии вида и концентрации добавок на продолжительность кристаллизации, характер подъема и максимальную величину температуры.

#### **2.10.4 Задание 4. Исследование влияния добавок на характер структурообразования гипсового теста**

*Приборы и оборудование:* весы, мерный цилиндр для воды, сферическая чаша, ручная мешалка, часы, прибор Вика с конусом (пластометр).

Для оценки структурно-механических свойств теста вяжущего используют интегральную характеристику – *структурную* (пластическую) прочность. Структурная прочность зависит от предела текучести, вязкости, упругих характеристик гипсового теста.

В индукционный период (до начала схватывания) структурно-механические показатели почти не возрастают. По окончании индукционного периода наблюдается интенсивный рост структурной прочности. По литературным данным, структурная прочность свежеприготовленного теста  $0,1 \text{ г/см}^2$ , в момент начала схватывания –  $0,1 \text{ МПа}$ , а при наступлении конца схватывания –  $0,5 \text{ МПа}$ .

Для гипсового теста с нормальным структурообразованием величина структурной прочности плавно и непрерывно возрастает вплоть до конца схватывания. Нарушение процесса структурообразования, выражающееся в его задержке, временной остановке, обычно является признаком аномального схватывания.

*Методика выполнения задания.* Для измерения прочности структуры гипсового теста применяют *пластометр*. Простейшей разновидностью пластометра служит прибор Вика, в котором игла заменена *конусом*. Угол раскрытия конуса обычно находится в пределах  $15 - 90^\circ$ .

Метод основан на том, что чем больше структурная прочность гипсового теста, тем меньше глубина погружения в него конуса данной формы под влиянием определенной нагрузки. Глубина погружения конуса в гипсовое тесто при заданной нагрузке уменьшается с увеличением его угла раскрытия.

Величину структурной прочности,  $R_T$ , Па, гипсового теста рассчитывают



по формуле:

$$R_T = \frac{K_\alpha \cdot m}{H^2}, \quad (14)$$

где  $m$  – масса штока с конусом, г (360г);

$K_\alpha$  – константа прибора, зависящая от угла раскрытия конуса:

при  $\alpha = 30^\circ$  равна 0,96; при  $\alpha = 45^\circ$  – 0,41; при  $\alpha = 60^\circ$  – 0,21;

$H$  – глубина погружения конуса в тесто, мм.

Готовят тесто нормальной густоты и заливают его в кольцо прибора Вика. Фиксируют время затворения гипса. Конус прибора приводят в соприкосновение с поверхностью теста. Выбор угла конуса согласуют с преподавателем. По истечении 2 мин с момента затворения опускают конус в тесто. Глубину погружения конуса фиксируют с точностью до 0,5 мм. Поднимают шток и через 1 мин после предыдущего замер повторяют. Замер производят на *недеформированных* участках теста по истечении 5 с с момента погружения.

Результаты замеров и расчетов структурной прочности заносят в таблицу 6. По расчетным данным строят графики зависимости структурной прочности от времени наблюдения, от концентрации добавки.

*Выводы* о влиянии вида и концентрации добавок на кинетику структурообразования, величину структурной прочности. Объяснение причин наблюдаемых различий.

### **2.10.5 Задание 5. Исследование влияния добавок на прочность и водостойкость гипсового камня**

*Приборы и оборудование:* весы, мерный цилиндр для воды, сферическая чаша, ручная мешалка, часы, разъемные формы с размером ячеек 20x20x20 мм, нож для заглаживания теста, гидравлический пресс.

В данной работе необходимо проследить изменение прочности гипсового камня при введении добавок. Для подобных исследований используют малые образцы размером 20 × 20 × 20 мм, изготовленные из теста нормальной густоты (по полученным результатам не определяют марку вяжущего). Использование малых форм позволяет сократить расход материала, снизить трудоемкость.

Строительный гипс относится к вяжущим *воздушного* твердения. Если затвердевшие на воздухе образцы из гипсового вяжущего насытить водой, то их прочность снизится в 2 – 3 раза. Мерой водостойкости гипсового камня служит *коэффициент размягчения*  $K_p$  – отношение предела прочности образцов, насыщенных водой, к пределу прочности образцов того же состава и возраста, высушенных до постоянной массы. Для гипсовых вяжущих величина  $K_p$

составляет 0,30 – 0,45 (для водостойких материалов  $K_p \geq 0,8$ ).

Повышение водостойкости достигается введением в гипсовое вяжущее малорастворимых в воде добавок (портландцемент, шлаки, опока, зола ТЭС) и др.; применением пластификаторов, которые снижают водопотребность теста и обеспечивают получение более плотного камня; обработкой поверхности гипсового камня гидрофобными веществами, лаками, красками.

*Методика выполнения опыта.* Из навески 100 г гипсового вяжущего готовят тесто нормальной густоты. Полученной массой равномерно заполняют гнезда металлической формы, которую предварительно слегка смазывают машинным маслом. После заполнения формы тесто *штыкуют* по периметру гнезда, а затем встряхивают 5 – 6 раз, приподнимая форму за торцы на высоту

Таблица 6 – Влияние добавок на структурообразование гипсового теста

Момент замера глубины погружения конуса – время после затворения вяжущего, мин															
2		3		4		5		6		7		8		n	
Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па	Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па	Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па	Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па	Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па	Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па	Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па	Н, мм	Р <sub>Т</sub> , Па

Добавки	Время затвердения, ч - мин
	концентрация, %
	вид
Обозначение состава	

8 – 10 мм над столом и опуская на него. После начала схватывания срезают излишки теста и заглаживают поверхность ножом, перемещая его по краям формы перпендикулярно поверхности образцов.

Формы хранят на лабораторном столе, не подвергаясь механическим сотрясениям. Через  $15 \pm 5$  мин после конца схватывания образцы извлекают из форм и высушивают (при комнатной температуре или в сушильном шкафу при температуре не более  $65^{\circ}\text{C}$ ). Возможно твердение образцов при комнатной температуре. Режим твердения оговаривают с преподавателем.

Половину *высушенных* образцов помещают в воду, другую хранят на воздухе в течение 1, 3 или 7 сут, после чего испытывают на прочность. Испытания образцов проводят на гидравлическом прессе.

*Предел прочности* при сжатии вычисляют как частное от деления величины *разрушающей нагрузки на площадь* грани образца ( $4\text{ см}^2$ ). За предел прочности принимают среднее арифметическое значение полученных результатов, выраженных в МПа ( $10\text{ кгс/см}^2 = 1\text{ МПа}$ ).

Результаты испытаний и расчетов записывают в таблицу 7.

Таблица 7 – Влияние добавок на прочность и водостойкость гипсового камня

Обозначение состава	Добавка		Результаты испытаний на прочность				K <sub>p</sub>
	вид	концентрация, %	воздушное твердение		после насыщения водой		
			разрушающая нагрузка, кгс	R <sub>сж</sub> , МПа средняя	разрушающая нагрузка, кгс	R <sub>сж</sub> , МПа средняя	

*Выводы* о влиянии вида и концентрации добавок на прочность гипсового камня (по результатам испытаний образцов, твердеющих на воздухе), его водостойкость (по величине K<sub>p</sub>). Объясняют причину изменения прочности.

При составлении отчета о выполнении учебно-исследовательской работы рекомендуется свести все результаты эксперимента в таблицу 8, данные

определения периода кристаллизации и структурной прочности представить в виде графиков (ось абсцисс – время; ось ординат – температура гипсового теста или структурная прочность).

Таблица 8 – Влияние добавок на свойства гипсового вяжущего

Обозначение состава	Добавка		НГ, %	Сроки схватывания, мин – с			Характеристика кристаллизации гипсового теста		R <sub>сж</sub> , МПа, в возрасте, ... сут	K <sub>p</sub>
	вид	концентрация, %		начало	конец	период	продолжительность, мин	максимальная температура, °С		

### 2.10.6 Контрольные вопросы и задачи

При подготовке к защите лабораторной работы рекомендуются следующие вопросы для самопроверки:

1) Гипсовые вяжущие: разновидности и их отличия; состав; положение в классификации вяжущих; области применения.

2) Тонкость помола гипсовых вяжущих: показатели; методика определения; индекс степени помола; факторы, влияющие на тонкость помола; характер влияния дисперсности на свойства вяжущих.

3) Водопотребность гипсовых вяжущих: понятие, методики определения нормальной густоты с описанием прибора; зависимость от характеристик вяжущего; влияние на другие свойства вяжущего; пределы изменения; пути снижения.

4) Схватывание гипсового теста: особенности процесса; начало, конец и период; методика определения; индекс сроков схватывания; факторы влияния; технологическая значимость сроков схватывания и способы их регулирования. Почему сроки схватывания определяют на тесте нормальной густоты?

5) Период кристаллизации: понятие; методика определения; корреляция с другими характеристиками гипсового теста.

6) Структурообразование гипсового теста: характеристика процесса; методика определения и приборы; связь с другими свойствами гипсового теста. Можно ли с помощью пластометра оценить подвижность и сроки схватывания гипсового теста?

7) Прочностные свойства гипсовых вяжущих: методика определения марки; отличительные особенности методики определения прочности в данной работе; зависимость от других характеристик вяжущего; марки низкообжиговых вяжущих.

8) Водостойкость гипсового камня: методика определения; показатели; зависимость от характеристик вяжущего; причины снижения прочности гипсового камня при воздействии воды. Коэффициент размягчения.

9) Добавки для регулирования свойств гипсового вяжущего: классификация; характер влияния на свойства гипса (какие). Привести примеры.

10) Процессы, протекающие при твердении гипсовых вяжущих.

Для закрепления теоретических знаний о получении гипсовых вяжущих целесообразно решение технологических задач.

*Задача-пример.* Рассчитать количество природного гипсового камня, если за один цикл варки получается 15 т строительного гипса, содержащего 10% примесей.

*Решение.* Расчет количества примесей в 15 т (15000 кг) строительного гипса:  $15000 \cdot \frac{10}{100} = 1500$  (кг). Масса примесей (1500 кг) в строительном гипсе равна массе примесей в гипсовом камне, так как при тепловой обработке сырья примеси не претерпевают превращений.

Определение массы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в 15000 кг строительного гипса:  $15000 - 1500 = 13500$  (кг).

Для уравнения химической реакции (6) получения строительного гипса рассчитывают молекулярные массы веществ:

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 40 + 32 + (16 \cdot 4) + 2(1 \cdot 2 + 16) = 172;$$

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}) = 40 + 32 + (16 \cdot 4) + 0,5(1 \cdot 2 + 16) = 145.$$

Уравнение реакции (6) показывает, что при разложении 1 моля (172 кг)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образуется 1 моль (145 кг)  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Составление пропорции и расчет количества  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , необходимого для 13500 кг  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ :

$$\begin{aligned} 172 \text{ кг } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &\rightarrow 145 \text{ кг } \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \\ X \text{ кг } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &\rightarrow 13500 \text{ кг } \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}, \\ X &= \frac{(172 \cdot 13500)}{145} = 16014 \text{ (кг) } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Расчет количества природного гипсового камня, состоящего из  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и примесей:  $16014 + 1500 = 17514$  (кг)

*Задачи для самостоятельного решения:*

1) Рассчитать количество строительного гипса, получаемое из 50 т гипсового камня.

2) Рассчитать количество ангидритового вяжущего, получаемое из 80 т гипсового камня.

3) Вычислить процентное содержание двухводного гипса и примесей в гипсовом камне, если содержание  $\text{SO}_3$  в нем составляет 41%.

4) Рассчитать выход строительного гипса из 10 т камня, содержащего 94% двухводного гипса.

5) Рассчитать количество (%) связанной воды в 1 т полуводного гипса. Определить количество связанной воды при полной гидратации 1 т полуводного сульфата кальция.

### 3 СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТИЬ

Человечеством накоплен огромный опыт использования извести. Наряду с гипсовыми материалами, известь является одним из древних вяжущих веществ. Мягкие легко обрабатываемые известняки послужили человеку материалом для сооружения очагов. Температура, достигаемая в очагах при сгорании древесного топлива, обеспечивала диссоциацию известняка. Наблюдения за воздействиями воды на известняк, длительно служивший в очаге, позволили человеку выявить ценные свойства порошка, получающегося при попадании воды на обожженный известняк. Гашеная известь давала пластичное тесто. Известковые растворы широко применяли еще в Древнем Риме в 1 – 2 веках до нашей эры [4].

#### 3.1 Классификация извести

*Строительная воздушная известь* – продукт умеренного обжига кальциево-магниевого карбонатных пород, содержащих не более 8% глинистых и песчаных примесей. Обжиг ведут до возможно полного удаления углекислого газа.

Использование сырья с большим содержанием примесей обеспечит получение *гидравлической* извести.

Воздушная известь состоит преимущественно из оксида кальция  $\text{CaO}$ , который активно взаимодействует с водой. Наличие других составляющих зависит от состава сырья, характера обжига.

С учетом содержания в извести *оксида магния* (образуется при наличии в сырье карбоната магния  $\text{MgCO}_3$ ) различают:

- кальциевую известь ( $\text{MgO}$  до 5%),
- магнезиальную известь ( $\text{MgO}$  5 – 20%),
- доломитовую известь ( $\text{MgO}$  20 – 40%).

По характеру обработки обожженного продукта различают следующие виды извести:

- *негашеная* – продукт обжига, не подвергнутый воздействию воды;
- *гашеная* – продукт взаимодействия с водой негашеной извести.

Негашеная известь состоит в основном из CaO и может иметь различное *состояние* в зависимости от технологии получения:

- *негашеная комовая известь* – *кипелка* – кускообразный продукт обжига;
- *негашеная молотая известь* – порошкообразный продукт тонкого помола комовой извести.

Гашеная известь представлена следующими видами, отличающимися составом и состоянием:

- *гидратная известь* – *пушонка* – порошок, полученный при гашении извести ограниченным количеством воды, состоит в основном из Ca(OH)<sub>2</sub>;
- *известковое тесто* – пластичная масса, полученная при гашении извести повышенным количеством воды, состоит из Ca(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O;
- *известковое молоко* – суспензия, полученная при гашении извести значительным количеством воды, состоит из Ca(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при преобладании последней.

В зависимости от *продолжительности гашения* различают виды извести:

- *быстрогасящуюся* (не более 8 мин);
- *среднегасящуюся* (8 – 25 мин);
- *медленногасящуюся* (не менее 25 мин).

По величине *температуры*, достигаемой при гашении, различают:

- *низкоэкзотермическую* известь (до 70<sup>0</sup>C);
- *высокоэкзотермическую* известь (более 70<sup>0</sup>C);

В зависимости от *состояния теста*, получаемого при гашении, различают виды извести:

- *жирную* – весьма пластичная, жирная на ощупь масса, получаемая из быстрогасящейся извести с минимальным количеством примесей; при гашении выделяется большое количество теплоты, наблюдается значительное увеличение объема;
- *тощую* – тесто малой пластичности, в котором прощупываются мелкие непогасившиеся зерна; получают из извести с повышенным содержанием примесей (глина, песок), отошающих тесто; гашение протекает медленно; выход теста меньше, чем у жирной извести.

### 3.2 Сырье для получения воздушной извести

Для производства воздушной извести используют известково-магнезиальные карбонатные породы: известняки; мел; известняки доломитизированные, мергелистые; доломиты.

Минеральную основу сырья для получения извести составляет CaCO<sub>3</sub> [5]. Наиболее распространенными примесями являются MgCO<sub>3</sub> (доломитизирован-

ные известняки и доломиты),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (мергелистые известняки).

Для получения высококачественной воздушной извести необходимы чистые известняки с минимальным содержанием указанных примесей. Пригодными для получения извести считают породы, содержащиеся не менее 90%  $\text{CaCO}_3$ , не более 2%  $\text{SiO}_2$ , не более 2% ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и до 0,4%  $\text{SO}_3$  [4]. Примеси оказывают существенное влияние не только на количество извести, но и на характер обжига, состояние обожженных кусков породы.

Другой важной характеристикой сырья является его физическая структура, механическая прочность исходной и обожженной породы. Эти показатели учитывают при разработке технологической схемы, выборе типа печи для обжига извести [5, 6, 15, 16].

Для получения извести могут быть использованы отходы некоторых производств, состоящие в основном из  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Однако объемы таких материалов сравнительно невелики.

### **3.3 Технология получения негашеной извести**

Технология получения негашеной извести включает следующие основные стадии: добычу сырья, дробление и классификацию сырья, его обжиг и помол обожженного продукта (для молотой извести). Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 9.

Сырье (известняк, мел и др.) добывают открытым способом. Последующая обработка породы определяется типом обжиговой печи. Например, для обжига во вращающейся печи используют куски породы размером 5 – 20 или 20 – 40 мм; для шахтной печи целесообразны фракции 20 – 40, 40 – 80 и 80 – 150 мм; в печах с «кипящим слоем» обжигают материал с размером частиц 3 – 12 мм.

Для подготовки сырья к обжигу его подвергают *дроблению*. В зависимости от размеров исходных кусков, требуемой величины частиц породы и ее физических свойств. Дробление может быть одно- и двухступенчатым. Для дробления используют щековые, конусные и другие дробилки, зубчатые вальцы.

*Классификация* дробленной породы обеспечивает получение фракций частиц, мало отличающихся по размеру. Это важное условие для равномерного обжига и, следовательно, для высокого качества извести.

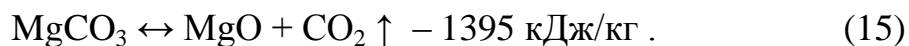
Дробление и классификацию целесообразно осуществлять непосредственно на карьере. Это снижает транспортные расходы и упрощает технологическую схему.

*Обжиг* известняка производят по фракциям преимущественно в шахтных и вращающихся печах. Обжиг – основная технологическая стадия, в ходе которой протекают сложные физико-химические процессы. Назначение обжига – максимально возможное разложение карбонатов кальция и магния (декарбонизация) и получение оптимальной микроструктуры частиц извести, способной к взаимодействию с водой.

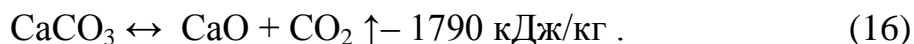
Условно выделяют следующие периоды обжига, отличающиеся значением температуры:



- до 100<sup>0</sup>С – удаление свободной воды;
- 100 – 500<sup>0</sup>С – подогрев сухого материала, выгорание органических примесей, дегидратация глинистых минералов;
- 500 – 700<sup>0</sup>С – декарбонизация карбоната магния (при наличии в сырье примесей доломита):



- 700 – 1200<sup>0</sup>С – декарбонизация карбоната кальция:



При наличии в сырье глинистых и песчаных примесей протекают реакции между CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> с образованием алюминатов, ферритов, силикатов, алюмосиликатов кальция (CA, C<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>AS и др.).

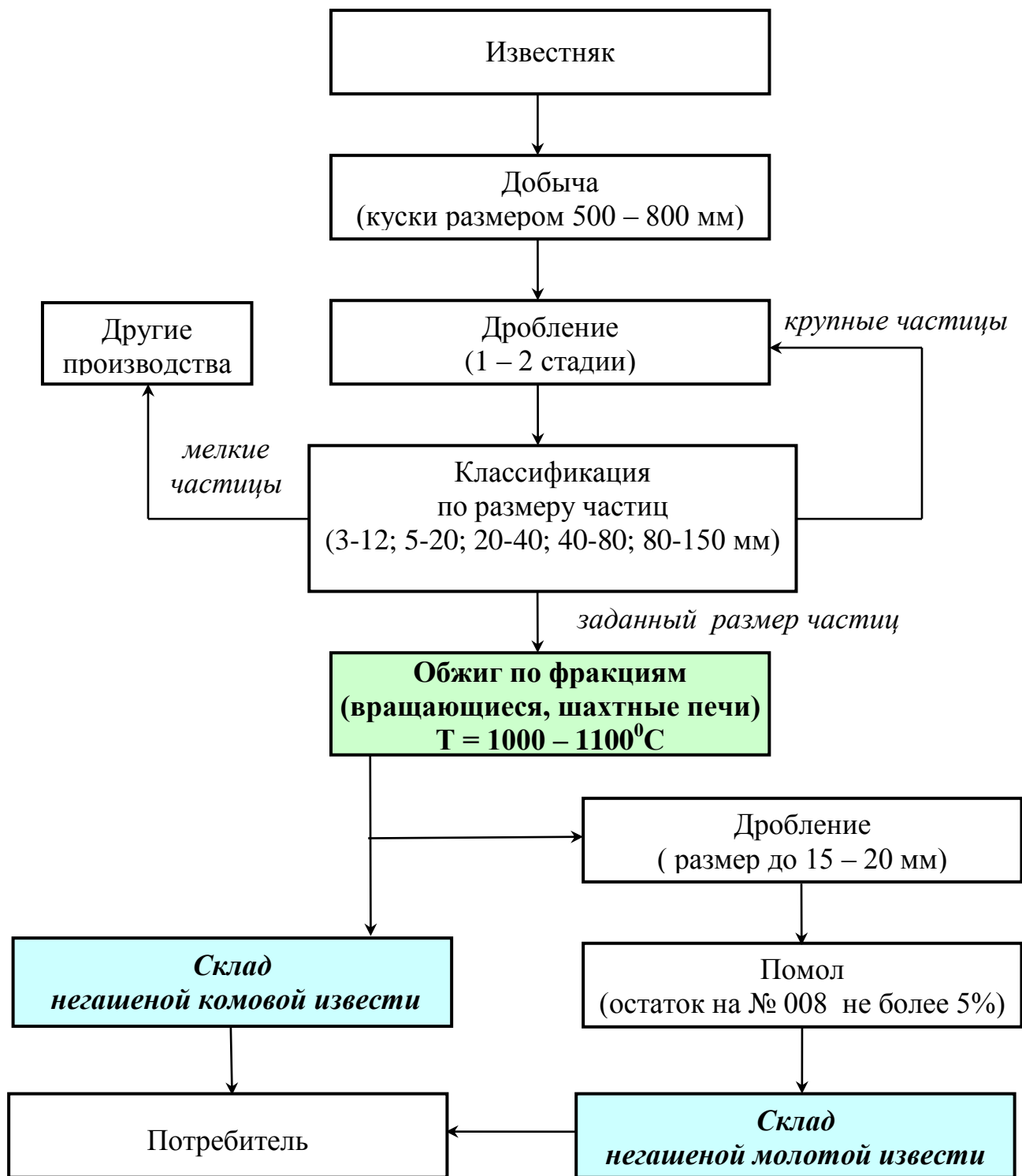


Рисунок 9 – Технологическая схема получения негашеной извести

Диссоциация карбоната кальция – эндотермическая обратимая реакция. Теоретическая температура декарбонизации составляет 880 – 920<sup>0</sup>С [4].

Важными факторами, определяющими направление и полноту процесса декарбонизации, являются: температура, парциальное давление углекислого газа и размер кусков породы.

Декарбонизация CaCO<sub>3</sub> возможна только при условии, когда давление диссоциации будет больше парциального давления CO<sub>2</sub> в окружающей среде. Это достигается удалением углекислого газа из печи.

Температура обжига в печах поддерживается выше теоретически необходимой. Это обеспечивает ускорение процесса декарбонизации и повышает производительность печи. Температура обжига (температура обжигаемого известняка) зависит от физических свойств породы, наличия примесей в сырье, размера кусков, типа печи.

Декарбонизация CaCO<sub>3</sub> начинается с поверхности обжигаемых кусков, постепенно продвигаясь к их центру. На поверхности образуется слой декарбонизированного материала, который отличается повышенной пористостью и обладает теплоизолирующим свойством. Поризованный слой затрудняет подвод тепла к неразложившейся центральной части куска. Причем с увеличением толщины указанного слоя повышается сопротивление проникновению тепла в центральную часть куска. По этой причине для ускорения процесса декарбонизации температуру повышают до 1100 – 1200<sup>0</sup>С.

Нарушение режима обжига приводит к получению некачественной извести: недожогу и пережогу.

*Недожог* – образуется при недостаточной температуре обжига (например, в центре крупных кусков); представляет собой неразложившийся CaCO<sub>3</sub>.

*Пережог* – получается при чрезмерно высокой температуре и длительном обжиге, при содержании примесей в сырье. Пережог – «намертво» обожженные частицы, в которых CaO представлен крупными плотными кристаллами, медленно взаимодействующими с водой.

Куски обожженного известняка – куски извести сохраняют исходные размеры, но отличаются повышенной пористостью (до 20 – 50 %) за счет удаления углекислого газа. Однако повышение температуры обжига, наличие примесей в сырье, увеличение скорости обжига способствуют образованию менее пористых кусков.

Породы, содержащие примеси MgCO<sub>3</sub>, следует обжигать при ограниченных температурах, так как свыше 1100<sup>0</sup>С образуется MgO, который теряет вяжущие свойства.

Для получения *молотой негашеной извести* обожженные куски подвергают дроблению, а затем измельчают в шаровых, вибрационных и других мельницах. Производство молотой негашеной извести сопровождается значительными затратами электроэнергии, необходимостью установки пылеулавливающих устройств (известковая пыль едкая).

Комовую негашеную известь транспортируют в крытых вагонах навалом

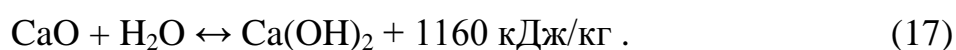
или в контейнерах; молотую негашеную – в бумажных битумизированных мешках, в герметически закрытых контейнерах, в автомобилях – цементовозах. Срок хранения молотой негашеной извести не должен превышать 20 сут [2].

### 3.4 Технология получения гашеной извести

Особенностью извести является способность превращаться в тонкий порошок при взаимодействии с водой без дополнительного помола.

#### 3.4.1 Гашение извести

*Гашение* – технологический процесс, используемый только в производстве извести. Гашение – взаимодействие извести с водой, сопровождается реакцией:



Особенности гашения:

- реакция (17) *экзотермическая* – протекает со значительным выделением теплоты, количество которой способно воспламенить древесину; при уменьшении расхода воды затворения температура гашения возрастает;

- реакция (17) *обратимая*: при 547<sup>0</sup>С начинается разложение Ca(OH)<sub>2</sub>; направление процесса зависит от температуры и давления водяных паров в окружающей среде;

- процесс гашения характеризуется *увеличением объема* продукта гашения Ca(OH)<sub>2</sub> по сравнению с исходным CaO в 2,5 – 3,0 раза; это обусловлено повышением объема пустот между отдельными зернами Ca(OH)<sub>2</sub> по сравнению с CaO; как следствие, плотность CaO – 3,2 г/см<sup>3</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub> – 2,2 г/см<sup>3</sup>;

- гашение обеспечивает *диспергацию* частиц извести: после гашения размер зерен Ca(OH)<sub>2</sub> не превышает 0,01 мм; при затворении вода проникает в глубь частиц извести, взаимодействует с CaO; выделяющаяся теплота вызывает кипение воды, образование пара; резкое увеличение объема пара по сравнению с объемом жидкости вызывает внутренние растягивающие напряжения в зернах извести и их разрушение на мельчайшие частицы.

#### 3.4.2 Факторы, влияющие на процесс гашения извести

Характер гашения оценивают по продолжительности времени от затворения до достижения максимальной температуры или по скорости процесса.

Скорость гашения зависит от следующих факторов.

*Условия обжига извести* влияют на размер кристаллов CaO, на пористость кусков извести. При увеличении размеров кристаллов CaO скорость гашения снижается (при увеличении размера кристаллов от 0,3 до 10 мкм скорость снижается в 120 раз). При повышении пористости кусков извести скорость гашения увеличивается. Наличие недожога и пережога ухудшает качество извести; уменьшает скорость гашения и выход готового продукта.

*Состав извести:* наличие примесей снижает активность извести и скорость гашения. Силикаты, алюминаты и алюмосиликаты кальция, образованные при обжиге, не гасятся и не превращаются в порошок.

*Размер кусков извести:* измельчение извести способствует ускорению процесса гашения.

*Температура гашения:* повышение температуры до определенных значений ускоряет процесс. Отмечено, что изменение температуры от 20 до 100<sup>0</sup>С сопровождается увеличением скорости гашения в 256 раз. При повышении температуры на каждые 10<sup>0</sup>С скорость гашения увеличивается в 2 раза. Однако при высокой температуре формируются крупные агрегаты Ca(OH)<sub>2</sub>, не способные образовывать пластичное тесто. Кроме того, при этом затрудняется доступ воды к внутренним слоям зерен извести. Поэтому необходимо поддерживать умеренно высокую температуру гашения 60 – 80<sup>0</sup>С.

*Давление водяных паров* в окружающей среде: повышение упругости водяных паров над Ca(OH)<sub>2</sub> обеспечивает ускорение процесса и прямое направление реакции с образованием гидроксида кальция.

*Количество воды:* определяет ход процесса и состояние продуктов гашения. При недостатке воды в поверхностных слоях кусков гасящейся извести образуются плотные скопления Ca(OH)<sub>2</sub>, которые препятствуют проникновению воды в глубь кусков. Обилие воды обеспечивает ускорение гашения и исключает его преждевременное прекращение. Следует учитывать, что часть воды испаряется за счет теплоты реакции гашения.

*Механическое воздействие:* энергичное перемешивание гасящейся массы ускоряет процесс гашения. При этом с непрореагировавших частиц CaO срывается оболочка Ca(OH)<sub>2</sub>, препятствующая доступу воды к внутренним слоям.

*Добавки,* вводимые для регулирования скорости гашения, влияют на гидратацию CaO. Добавки электролитов CaCl<sub>2</sub>, NaCl, NaOH и другие, введенные в количестве 0,2-1,0%, образуют с CaO соединения, которые имеют повышенную растворимость. Как результат, увеличение скорости гашения. Замедляют гашение все вещества, которые в результате реакции образуют малорастворимые в воде соли: например, CaSO<sub>4</sub> тормозит гашение.

*Продолжительность хранения негашеной извести:* длительное хранение, а также пребывание извести в условиях, обеспечивающих ее взаимодействие с влагой (водяными парами окружающей среды) снижают активность и скорость гашения извести. На поверхности зерен извести образуется оболочка Ca(OH)<sub>2</sub>, которая под воздействием углекислого газа превращается в CaCO<sub>3</sub>.

### **3.4.3 Характеристика продуктов гашения извести**

В зависимости от количества используемой воды в процессе гашения образуются: известь – пушонка, известковое тесто, известковое молоко.

*Известь – пушонка* (гидратная известь, сухая гидратная известь) – рыхлый тонкодисперсный порошок, состоящий из Ca(OH)<sub>2</sub>. Размер частиц извести составляет в среднем 5 – 20 мкм. Насыпная плотность извести – пушонки

400 – 500 кг/м<sup>3</sup>. Влажность извести не более 5%.

Теоретически необходимое количество воды для гашения извести в пушонку составляет 32,13%. Практически используют 50 – 80% (т.е. в 2 – 3 раза больше), так как значительная часть воды испаряется, небольшая часть адсорбируется на поверхности частиц Ca(OH)<sub>2</sub>.

При недостаточном количестве воды масса перегревается, известь «перегорает», и в результате отдельные ее зерна, не успевшие погаситься, приобретают плотную структуру, трудно поддаются дальнейшей гидратации.

Выделяют несколько стадий гашения извести в пушонку. Сначала впитывается вода, и исходный порошок уплотняется в результате образования оксигидрата – CaO·2H<sub>2</sub>O. Затем гомогенная плотная масса превращается в «бурлящий» порошкообразный продукт. При этом выделяется основное количество теплоты, что ведет к разложению массы и парообразованию. Как результат, самопроизвольное разложение CaO·2H<sub>2</sub>O на Ca(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Заключительный этап – образование пушонки, т.е. появление агрегатов гидроксида кальция вследствие взаимного притяжения разноименно заряженных участков отдельных кристаллов Ca(OH)<sub>2</sub>.

*Известковое тесто* – пластичная масса, содержащая 50 – 60% Ca(OH)<sub>2</sub> и 40 – 50% H<sub>2</sub>O. Плотность теста 1300 – 1400 кг/м<sup>3</sup>. Размер частиц Ca(OH)<sub>2</sub> 0,02 – 0,50 мкм. Известковое тесто – коллоидная система, в которой зерна Ca(OH)<sub>2</sub> являются ядрами мицеллы. Ядра окружены слоями адсорбированной воды, наличие которых уменьшает трения между частицами и обуславливает пластичность (жирность) теста. Чем жирнее тесто, тем больше воды адсорбировано на поверхности зерен.

Для получения известкового теста необходимо 150 – 250% воды от массы извести-кипелки. Причем количество воды зависит от качества извести, способа гашения и других факторов.

Процесс гашения протекает медленно вследствие образования на поверхности частиц извести тестообразного слоя, который препятствует доступу воды к непогасившимся внутренним слоям.

*Известковое молоко* – суспензия, где частицы Ca(OH)<sub>2</sub> находятся во взвешенном состоянии в воде. Плотность суспензии не превышает 1300 кг/м<sup>3</sup>. Для получения известкового молока используют не менее 300% воды массы извести – кипелки.

#### **3.4.4 Получение извести – пушонки**

Производство извести – пушонки предполагает гашение предварительно дробленной извести – кипелки количеством воды, обеспечивающим первоначальное получение тестообразной массы. Энергичное перемешивание массы обеспечивает быструю гидратацию. В результате испарения воды пластичное тесто превращается в порошок. В дальнейшем при силосовании идет гидратация непогасившихся частиц и сушка порошка за счет накопленной теплоты (рисунок 10).

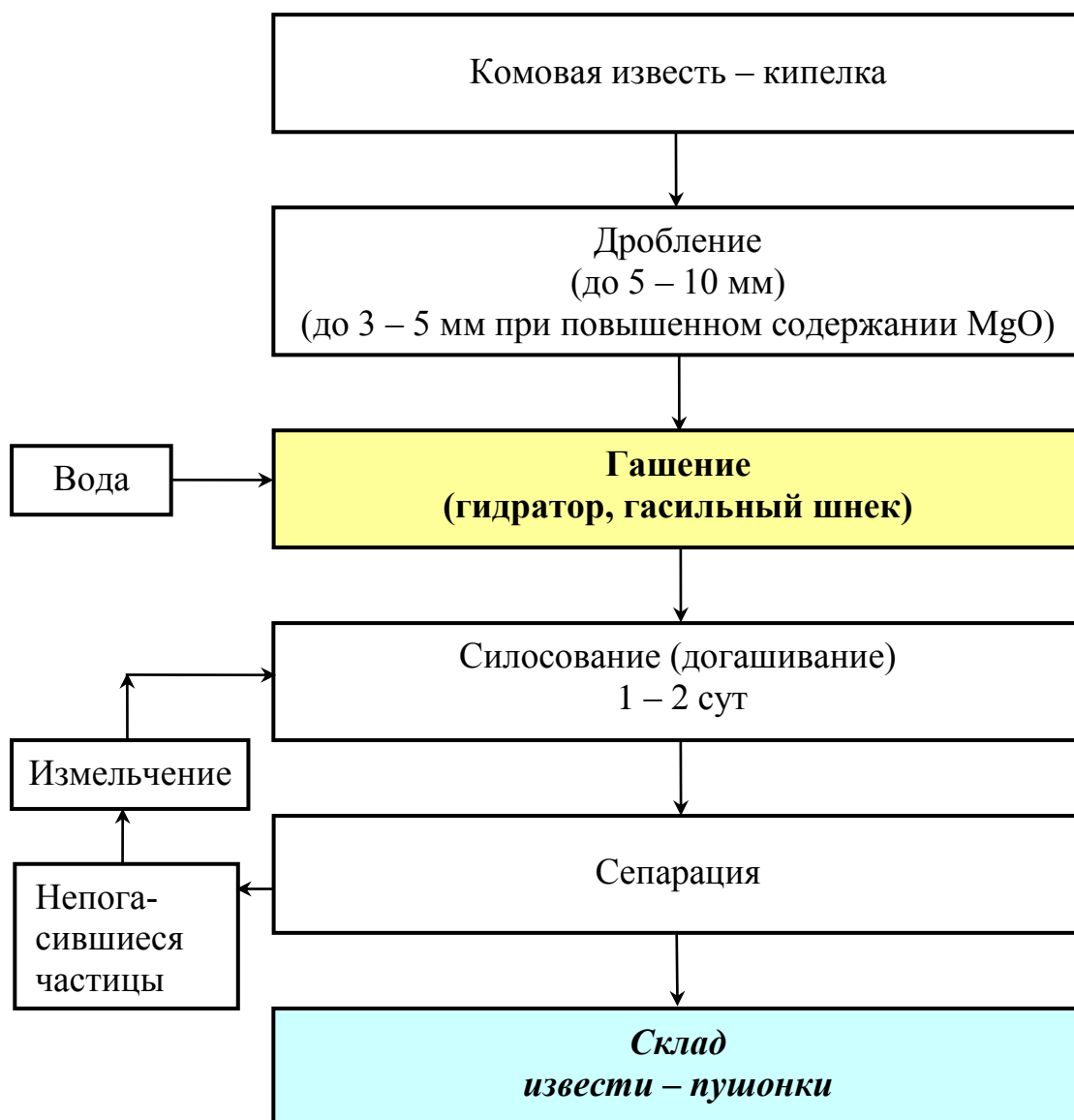


Рисунок 10 – Схема получения извести – пушонки

Для получения извести – пушонки широко используют гасильные барабаны, многобарабанный лопастной гидратор.

*Гасильный барабан* – агрегат периодического действия цилиндрической или бочкообразной формы вместимостью около  $15 \text{ м}^3$  [2]. При вращении барабана известь гасится паром в течение 30 – 40 мин. Давление пара составляет 0,3 – 0,5 МПа, это способствует более полной гидратации извести. Гасильные барабаны используют на заводах силикатных изделий.

*Многобарабанный лопастной гидратор* – агрегат непрерывного действия. Состоит из семи металлических цилиндрических гидраторов – барабанов (диаметр до 200 мм), установленных один над другим. Внутри каждого цилиндра вращается горизонтальный вал с лопастями. Барабаны соединены между

собой патрубками для перемещения материала. Негашеная известь поступает в приемную воронку верхнего барабана, где смачивается водой и посредством лопастей перемещается к патрубку, через который попадает в ниже расположенный барабан и далее. Известь – пушонка из нижнего барабана направляется на следующую технологическую операцию (рисунок 10).

Производство гидратной извести позволяет увеличить сроки ее хранения, упростить транспортирование. На силикатных заводах часто не предусматривается специального оборудования для гашения извести. Молотая негашеная известь, предварительно смешанная с песком и увлажненная, поступает в силос, в котором известь гасится при вылеживании массы [4].

При проектировании технологических процессов и предприятий следует учитывать влияние отдельных переделов на стоимость получаемого продукта. Зачастую экономически целесообразно приобретать негашеную известь. Приобретая известняк или гидратную известь, приходится оплачивать доставку углекислого газа (44%) или воды (32%) [4]. Кроме того, себестоимость извести – пушонки включает затраты на ее выпуск, упаковку в мешки или контейнеры.

#### **3.4.5 Получение известкового теста и известкового молока**

Производство известкового теста предусматривает гашение извести обильным количеством воды до получения известкового молока, которое в последующем отстаивается и сгущается в тесто. Избыток воды отделяют от массы (рисунок 11).

Предварительно дробленую известь – кипелку орошают горячей водой на виброгрохоте, что обеспечивает первоначальное гашение. Увлажненная масса выдерживается в гасильном бункере, где продолжается подготовительный этап гашения. Окончательное гашение происходит в гасителе, в который подают подогретую воду (для ускорения процесса гашения). Полученное в гасителе известковое молоко пропускают через виброгрохот для отделения крупных частиц и затем направляют для отстоя. Отстаивание известкового молока происходит в железобетонных емкостях (высота 6 м, диаметр 5,5 м) с вертикальными фильтрами. Фильтр – оцинкованная труба, имеющая отверстия (0,003 м) по всей высоте и заполненная крупным песком. Фильтры (диаметр 0,6 м, высота 6 м) проходят через днище отстойника и заканчиваются патрубком с краном для выпуска воды. За время пребывания в отстойнике избыточная вода уходит через фильтр, масса приобретает сметаноподобную консистенцию.

Для гашения извести в известковое тесто используют агрегаты различной конструкции, однако для всех характерно энергичное перемешивание массы в период гашения.

Один из эффективных агрегатов – *термомеханический гаситель* непрерывного действия, который работает по принципу использования теплоты, выделяющейся при гидратации. Барабан известегасителя состоит из двух цилиндров, которые помещены один в другой с зазором 12 мм, в котором циркулирует вода. Такая конструкция образует теплообменник – вода подогревается до



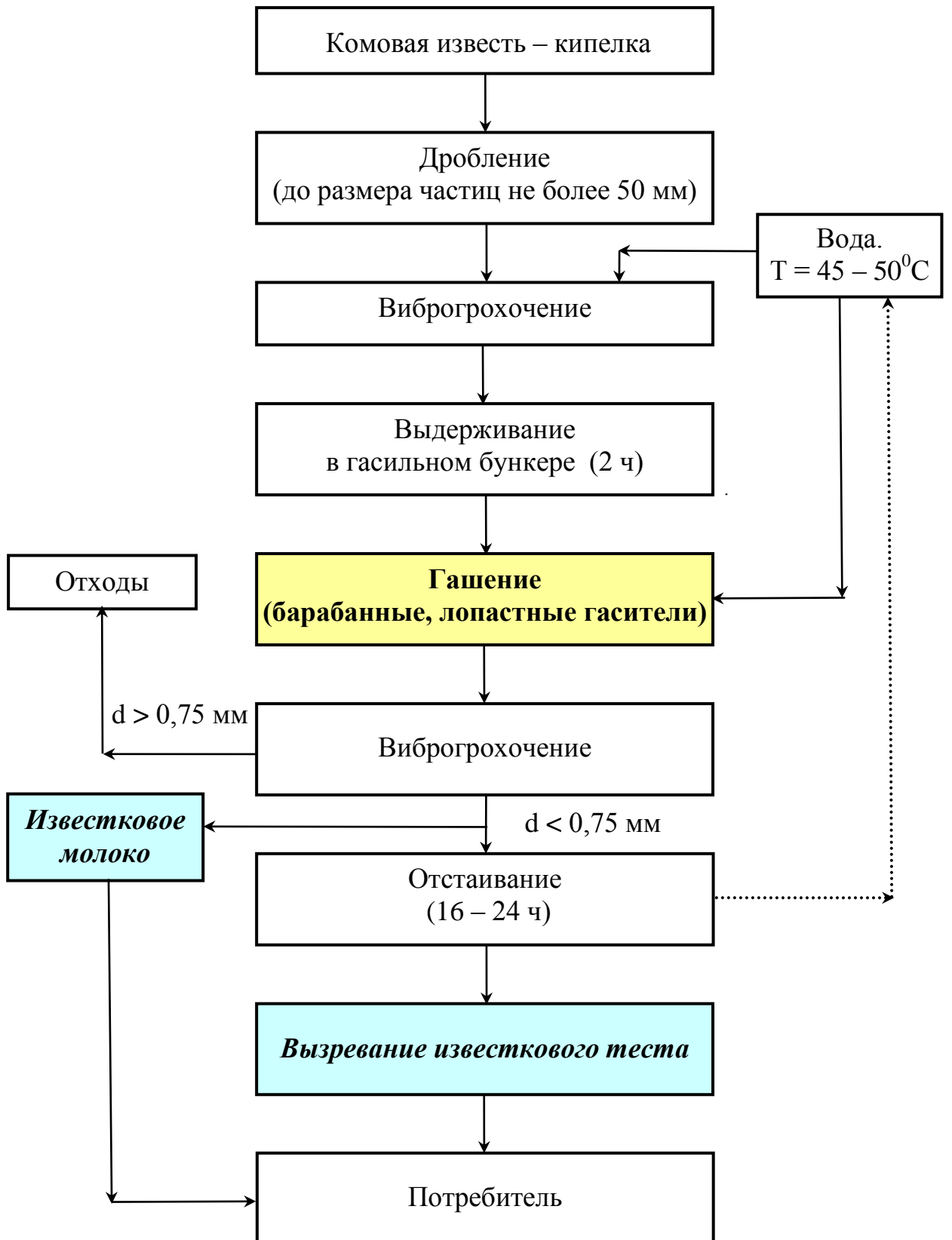


Рисунок 11 – Схема получения известкового теста и известкового молока

температуры 40 – 45<sup>0</sup>С за счет теплоты гидратации извести. Подогретая вода поступает внутрь барабана и используется для гашения извести последующих партий.

Внутренний цилиндр известегасителя разделен решетчатой диафрагмой на две части: камеру гашения и камеру измельчения, загруженную стальными шарами. Камера гашения снабжена гребенками для перемешивания и разрушения кусков извести. Непогасившиеся частицы, не прошедшие через диафрагму, выгружаются через специальный люк как отходы. В камере измельчения известковая крошка, прошедшая через диафрагму, размалывается.

### **3.4.6 Особенности молотой негашеной извести**

Тонкий помол извести исключает образование отходов при взаимодействии с водой, так как все составляющие гидратируются.

Меньшая (по сравнению с гидратной известью) удельная поверхность молотой извести обуславливает ее меньшую водопотребность. Для получения пластичной массы требуется 100 – 150% воды от массы извести. При затворении молотой извести не происходит взрывоподобного разрыхляющего выделения пара. Пластичная масса из молотой извести сравнительно быстро схватывается и твердеет, не обнаруживая при этом явлений неравномерности изменения объема (без образования трещин).

Разогрев извести при затворении соответствует началу схватывания. Масса быстро твердеет за счет тепла, выделяющегося при гидратации, и приобретает большую прочность, чем масса, приготовленная из извести – пушонки. При отводе тепла, ограниченном водосодержании теста (водо вяжущее отношение 0,35 – 0,60) и введении замедлителя схватывания из такой извести можно получить изделия с прочностью при сжатии 2 – 5 МПа (для материалов из гашеной извести – 0,5 – 1,5 МПа).

Молотая негашеная известь быстро связывает воду и в большем количестве, чем другие вяжущие. Поэтому изделия быстро сохнут в любое время года.

## **3.5 Твердение воздушной извести**

Характер твердения извести зависит от ее вида и условий протекания процесса. Различают гидратное, карбонатное и гидросиликатное.

*Гидратное* (гидратационное) твердение – происходит при затворении водой молотой негашеной извести. Температура окружающей среды 20±2<sup>0</sup>С. Конечный продукт твердения Са(ОН)<sub>2</sub>. Прочность камня 2 – 5 МПа.

Гидратное твердение выражается в следующем:

- гидратация оксида кальция (негашеная известь растворяется в воде с образованием насыщенного раствора, который быстро пересыщается; последнее происходит по причине снижения растворимости извести при нагревании и испарения части воды и ее отсасывания внутрь зерна);

- коллоидация гидроксида кальция (обусловлена быстрым и сильным пересыщением раствора, из которого выделяются субмикроскопические частички  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , срастающиеся между собой);

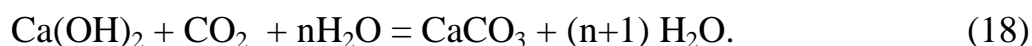
- кристаллизация гидроксида кальция (рост кристаллов, увеличение площади контактов, повышение прочности камня).

*Карбонатное* твердение – происходит в известковом тесте при нормальной температуре среды. Конечный продукт твердения  $\text{CaCO}_3$ . Процесс протекает медленно. Прочность камня 0,5 – 1,5 МПа.

Известковое тесто состоит из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , твердеет за счет одновременно протекающих процессов:

- испарение воды и кристаллизация гидроксида кальция (при уменьшении жидкой фазы происходит медленное и слабое пересыщение раствора и образования кристаллов; мельчайшие частицы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  сближаются между собой, срастаются и образуют прочный камень);

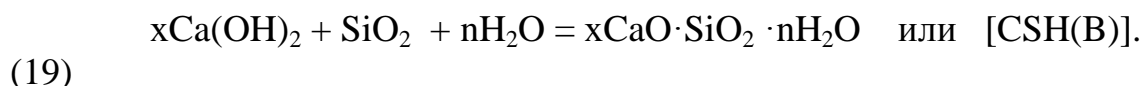
- карбонизация гидроксида кальция происходит за счет поглощения углекислоты из воздуха:



Процесс интенсивен только в присутствии воды. Карбонизация приводит к уплотнению и упрочнению структуры, повышению водостойкости камня, потому что растворимость  $\text{CaCO}_3$  в 40 раз меньше растворимости  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [2].

Карбонизация протекает медленно, растягиваясь на долгие годы, и начинается в поверхностных слоях. Медленный характер процесса обусловлен низкой концентрацией  $\text{CO}_2$  в атмосфере (0,04%) и формированием плотной пленки  $\text{CaCO}_3$  на поверхности, что препятствует проникновению  $\text{CO}_2$  во внутренние слои. В начальный период твердения влияние карбонизации на прочность камня отражается в меньшей степени, чем высыхание. Поэтому для твердения известковых изделий необходимы воздушно-сухие условия.

*Гидросиликатное* твердение – происходит в смеси извести и тонкомолотого кремнеземистого компонента (кварцевый песок, металлургические шлаки, золы ТЭС и др.). При обычных условиях взаимодействие между компонентами практически не происходит (кварцевый песок) или протекает с невысокой скоростью (шлаки, золы). При повышении температуры, особенно в гидротермальных условиях ( $T = 175 - 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,9 - 1,3$  МПа) процесс активизируется и обеспечивает образование гидросиликатов кальция:



*Гидросиликаты кальция* (ГСК) – соединения переменного состава, который зависит от соотношения компонентов, их состояния и параметров гидро-

термальной обработки. Гидросиликаты кальция обеспечивают прочность и водостойкость камня. Прочность камня 10 – 30 МПа (гидротермальная обработка).

В строительстве известь зачастую применяют в сочетании с заполнителем, например, кварцевым песком. Наличие заполнителя уменьшает усадочные деформации при высыхании; облегчает испарение воды и доступ углекислоты внутрь камня за счет повышения пористости; снижает стоимость изделий. При этом известковое тесто должно заполнить все пустоты между зернами песка и окружать тонким слоем каждую частицу.

### 3.6 Свойства и применение воздушной извести

Основным показателем качества воздушной извести является активность.

*Активность извести* – суммарное содержание оксидов кальция и магния, которые взаимодействуют с водой в течение 5 – 30 мин с момента затворения. Активность выражают в процентах (например, 90; 95%).

Активность характеризует способность извести к гидратации. Чем выше активность, тем выразительнее вяжущие свойства извести, тем меньше требуется такой извести для получения заданного объема строительного раствора.

Активность извести зависит от состава сырья, режима обжига, продолжительности и условий хранения.

Воздушная известь может содержать частицы, *не способные к гашению*, т.е. снижающие активность:

- инертные и малоактивные включения (внесены или образованы за счет примесей в сырье, например, кварцевого песка);
- недожог;
- пережог.

Истинная плотность негашеной извести составляет 3,1– 3,3 г/см<sup>3</sup> и зависит от наличия в сырье примесей, условий обжига, присутствия недожога и пережога. Средняя плотность комовой извести в куске составляет 1,6 – 2,9 г/см<sup>3</sup> и возрастает при увеличении температуры и длительности обжига.

Насыпная плотность молотой негашеной извести 0,9 – 1,1 г/см<sup>3</sup> (рыхлая) и 1,1 – 1,3 г/см<sup>3</sup> (уплотненная).

Строительную воздушную известь подразделяют на *три сорта* (для негашеной) и на *два сорта* (для гашеной). Основными показателями качества при оценке сортности извести являются активность, содержание непогасившихся зерен, концентрация СО<sub>2</sub> (указывает на присутствие неразложившихся карбонатов) представлены в таблице 9.

*Прочность воздушной извести не нормируется стандартом.*

Важной характеристикой известковых растворов является равномерность изменения объема. Наличие в извести *пережога* способно вызвать трещинообразование и разрушение изделий. Частицы пережога медленно взаимодействуют с водой, процесс протекает в уже упрочнившемся материале. Увеличение объема продуктов поздней гидратации пережога приводит к неравномерному

изменению объема – образуются трещины, происходит разрушение изделия или штукатурного слоя.

Частицы пережога отощают известковое тесто, ухудшают его пластичность и пескостойкость.

Известь широко применяется в строительстве, а также в химической промышленности (например, для нейтрализации выбросов сернистых газов), в черной металлургии, в пищевой промышленности.

Строительную известь применяют как в чистом виде, так и в сочетании с другими материалами. Известь – составляющая материалов для отделочных работ (сухие строительные смеси, краски и др.). Известковое тесто применяют в качестве пластификатора, например, в цементных растворах.

Известь входит в состав смешанных вяжущих веществ: известково-кремнеземистых, известково-шлаковых и др. Известь применяют в производстве бетонов низких марок, штукатурных и кладочных растворов, теплоизоляционных материалов. Одним из основных потребителей извести является производство силикатных строительных материалов (кирпич, изделия из бетона плотной и ячеистой структуры).

Таблица 9 – Требования к качеству воздушной извести

Показатель	Норма для извести, мас. %							
	<i>негашеной</i>						<i>гашеной</i>	
	кальциевой			магнезиальной и доломитовой			гидратной	
	с о р т							
	1	2	3	1	2	3	1	2
<i>Активные CaO + MgO не менее:</i> без добавок с добавками	90	80	70	85	75	65	67	60
	65	55	–	60	50	–	50	40
<i>Активный MgO, не более</i>	5	5	5	20(40)	20(40)	20(40)	–	–
<i>CO<sub>2</sub>, не более:</i> без добавок с добавками	3	5	7	5	8	11	3	5
	4	6	–	6	9	–	2	4
<i>Непогасившиеся зерна, не более</i>	7	11	14	10	15	20	–	–

Тонкость помола – остаток на сите, %, не более: № 02	1	1	1	1	1	1	–	–
№ 008	10	10	10	10	10	10	–	–

*Примечания:* 1. В скобках указано содержание MgO для доломитовой извести

2. В известь всех видов и сортов допускается вводить тонкоизмельченные минеральные добавки (шлаки, золы, песок).

Активность извести определяют методом титрования – известь титруют соляной кислотой HCl до полной нейтрализации активных щелочей CaO и MgO.

Предварительно *истирают* 4 – 5 г извести в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито №008. Отбирают *навеску* массой 1 г в стеклянную коническую колбу емкостью 250 мл, наливают 150 мл *дистиллированной воды*. Для лучшего перемешивания содержимого колбы в нее *добавляют* 10 – 15 *стеклянных бус* (или оплавленных кусков стеклянных палочек длиной 5 – 7 мм).

Колбу устанавливают на электрическую плиту и *закрывают* стеклянной воронкой. Содержимое колбы *нагревают* в течение 5 – 7 мин, *не доводя* до кипения. Содержащиеся в извести активные CaO и MgO взаимодействуют с водой, образуют *щелочной* раствор, состоящий из Ca(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>. Затем раствор охлаждают до температуры 20 – 30 °С. Стенки колбы и воронки *смывают* кипяченной дистиллированной водой.

В колбу добавляют 2 – 3 капли 1 % спиртового раствора фенолфталеина, который придает щелочному раствору малиновую окраску.

Содержимое колбы *титруют* однонормальным раствором соляной кислоты, добавляя его медленно по каплям в колбу. После внесения очередной капли соляной кислоты в колбу ее содержимое взбалтывают. титрование обеспечивает переход Ca(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> в CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>, образуется *нейтральный* раствор. Фенолфталеин не окрашивает нейтральные среды, поэтому по мере титрования малиновая окраска раствора будет исчезать. Титрование считают законченным, если по истечении 8 мин содержимое колбы не начнет окрашиваться.

Содержание *активных CaO и MgO* (активность А, %) для *негашеной* извести вычисляют по формуле:

$$A = \frac{2,804 \cdot V \cdot K}{m}, \quad (20)$$

где 2,804 – количество CaO, соответствующее 1 мл однонормального раствора соляной кислоты, умноженное на 100 %;

V – объем однонормального раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;

K – поправка к титру раствора соляной кислоты;

$m$  – масса навески извести, г.

Содержание непогасившихся зерен определяют путем приготовления известкового теста. В цилиндрический сосуд вместимостью 10 л наливают 4 л воды, нагретой до температуры 85 – 90 °С. Затем всыпают 1 кг комовой извести, (размер частиц не более 10 мм), непрерывно перемешивая содержимое до окончания интенсивного выделения пара (кипения). При испытании извести в учебных целях допускается использование 0,5 кг извести и 2 л воды.

Сосуд с полученным тестом закрывают крышкой и выдерживают 2 ч. Затем содержимое сосуда разбавляют водой до консистенции известкового молока и процеживают через сито № 063. Оставшуюся на сите известь промывают слабой непрерывной струей воды, слегка растирая мягкие кусочки стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

Остаток на сите высушивают при температуре 140 – 150 °С до постоянной массы. Содержание непогасившихся зерен, НЗ, %, вычисляют по формуле:

$$\text{НЗ} = \frac{m_0 \cdot 100}{m_H}, \quad (21)$$

где  $m_0$  – масса остатка на сите после высушивания, г;

$m_H$  – масса негашеной комовой извести (1000 или 500 г).

Для того чтобы отличить недожог от пережога на отдельные непогасившиеся зерна капают раствором соляной кислоты. Под действием соляной кислоты недожог обычно как бы вскипает, выделяя  $\text{CO}_2$ . Пережог с соляной кислотой не реагирует.

Гашение извести сопровождается интенсивным выделением тепла. Для характеристики процесса гашения используют:

- температуру – величина максимальной температуры, отмеченной при гашении извести, °С;
- продолжительность – время, прошедшее от момента затворения извести водой до момента достижения максимальной температуры гашения, мин.

Для определения температуры и продолжительности гашения используют прибор, позволяющий избежать потерь тепла в окружающую среду. Прибор состоит из фарфорового стакана, помещенного в сосуд большего размера (рисунок 12), пространство между поверхностями стакана и сосуда заполнено теплоизоляционным материалом (минеральная вата, асбест и др.). Такая конструкция обеспечивает прибору функцию термоса.

Для проведения испытаний используют пробу извести, хранившуюся в герметичной таре. Известь измельчают до полного прохождения через сито № 008. Массу навески извести,  $m_a$ , г, необходимую для гашения, определяют путем расчета по формуле:

$$m_a = \frac{1000}{A}, \quad (22)$$

где  $A$  – активность извести, % .

*Навеску* помещают в сосуд прибора (рисунок 12), вливают 25 мл *воды* и быстро перемешивают отполированной деревянной палочкой. *Фиксируют* время затворения извести. Сосуд закрывают пробкой со вставленным термометром с верхним делением на  $100^{\circ}\text{C}$  и оставляют в покое. Ртутный шарик термометра должен быть *полностью* погружен в реагирующую смесь.

Отсчет температуры реагирующей смеси ведут через каждые 30 с, начиная с момента добавления воды. Определение считают законченным, если в течение 4 мин температура не повышается более чем на  $1^{\circ}\text{C}$ .

По данным опыта строят графическую зависимость температуры гашения (ось ординат) от времени гашения (ось абсцисс). По максимуму на кривой устанавливают температуру и продолжительность гашения.

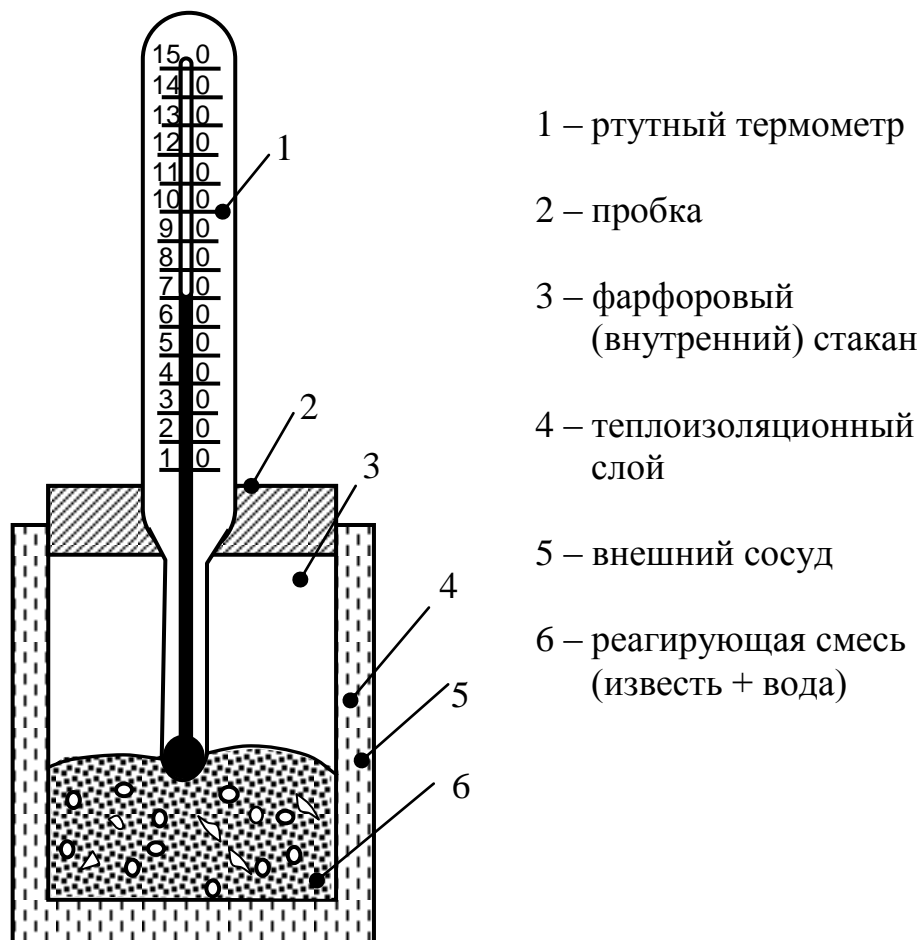




Рисунок 12 – Схема термосного прибора  
для определения характеристик гашения извести

### **3.7 Учебно-исследовательская работа 2. Исследование влияния технологических факторов на характер гашения извести**

*Цель работы:* исследование влияния состава и состояния извести на процесс гашения.

*Задачи работы:*

- определение температуры гашения исследуемых масс;
- определение продолжительности гашения исследуемых масс;
- оценка состояния продуктов гашения.

Общая продолжительность времени для выполнения учебно-исследовательской работы 8 академических часов.

Исследование проводят по следующим направлениям (конкретное задание определяет преподаватель для каждого звена студентов):

- влияние зернового состава извести (используют фракции негашеной извести, например, 0,140 – 0,315 мм; 0,315 – 0,630 мм; 0,630 – 0,90 мм и др.);
- влияние химических добавок (используют добавки разного состава или различные концентрации одной добавки; например,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , пластификаторы; концентрация 0,5 – 3,0 % с учетом состава добавки);
- влияние минеральных добавок (тонкоизмельченные горные породы или техногенные материалы, например, кварцевый песок, глина, зола ТЭС; концентрация добавки, например, 5 – 25 % и др.);
- влияние количества воды затворения (например, 50 – 300% массы извести);
- влияние температуры воды (например, 20, 40, 60<sup>0</sup>С).

При проведении исследования по каждому направлению необходимо использовать *не менее трех различных составов*, отличающихся заданным фактором, а также контрольный состав извести (например, без добавки; фракции частиц с размером не более 0,08 мм и др.).

*Приборы и оборудование:* фарфоровая ступка с пестиком, набор сит № 014 – № 5, весы, мерный цилиндр для воды, термосный сосуд, деревянная палочка, секундомер (часы).

#### **3.7.1 Определение характеристик гашения исследуемых составов извести**

*Температурой* гашения считают максимальную температуру, достигаемую при взаимодействии извести с водой. Выделение большого количества тепла при гашении извести в ряде случаев может быть ценным (ведение строительных работ в зимнее время), но нередко это обстоятельство оказывает вредное

влияние. Интенсивность тепловыделения регулируется различными технологическими приемами.

*Продолжительность* (скорость) гашения извести – период времени с момента затворения водой до момента, когда рост температуры не превышает  $0,25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Скорость гашения зависит от состава, состояния извести и воды.

*Методика выполнения задания.* Для испытания необходимо 10 г извести, выделенной из усредненной пробы заданного гранулометрического состава. Навеску извести помещают в емкость термосного сосуда, *заливают* водой, (количество и температуру воды указывает преподаватель). *Фиксируют* время затворения и температуру окружающей среды в этот момент. Содержание сосуда быстро и тщательно *перемешивают* деревянной палочкой. Сосуд плотно *закрывают* крышкой с плотно вставленным в нее термометром так, чтобы ртутный шарик был полностью погружен в реагирующую смесь. Температуру смеси *регистрают* через каждые 30 с с момента затворения водой. Определение заканчивают, если в течение 4 мин температура не повышалась более чем на  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

После испытаний емкость с известью извлекают из термосного сосуда, *характеризуют состояние продукта гашения*.

В зависимости от конкретного задания выполнение опыта имеет свои особенности.

При исследовании влияния *зернового состава* извести готовят пробы различных фракций. Для получения заданной пробы отбирают куски извести, близкие по размеру и массе; затем комовую известь дробят, просеивают через сита, при необходимости дополнительно измельчают. Масса полученной извести должна обеспечить выполнение всей работы, поэтому, приступая к работе, *рассчитывают общий расход извести каждой фракции*.

При исследовании влияния *количества воды* используют известь определенного фракционного состава. Количество воды указывает преподаватель (например, 50, 100, 150 % от массы извести).

При исследовании влияния *температуры воды* затворения в задании обозначают условия: фракционный состав извести, количество воды.

При исследовании влияния вида и (или) концентрации *добавок* используют известь определенного зернового состава. Количество и температура воды затворения постоянны. Концентрации добавок указаны в процентах от массы извести. Водорастворимые добавки вводят *в воду затворения*, добиваясь их полного растворения. При использовании других добавок способ введения оговаривают с преподавателем. При выполнении задания в качестве контрольного состава исследуют известь без добавок.

При исследовании влияния *активности* извести используют кипелку, обожженную по отличающимся режимам (температура, продолжительность), при различных сроках хранения. Если величина активности не указана в задании, ее определяют по стандартной методике (раздел 3.6). Другие характеристики, условия опыта должны быть постоянными.

Результаты определения характеристик гашения записывают в таблицу (таблица 10). Таблицу составляют для *каждой* исследуемой пробы извести.

При оформлении отчета результаты данной работы представляют только в форме графических зависимостей (рисунок 13). При построении графиков четко выделяют точки в системе координат, затем эти точки соединяют линией.

Таблица 10 – Определение характеристик гашения извести

<i>Условия гашения:</i>	
Размер частиц извести	- ... мм;
Количество воды	- ... %;
Температура воды	- ... °С;
Вид добавки	- ... ;
Концентрация добавки	- ... %;
Активность извести	- ... %;
Время с момента затворения извести водой, мин	Температура реагирующей смеси, °С
0 (время затворения – ... ч ... мин)	
0,5	
1,0	
1,5	
...	

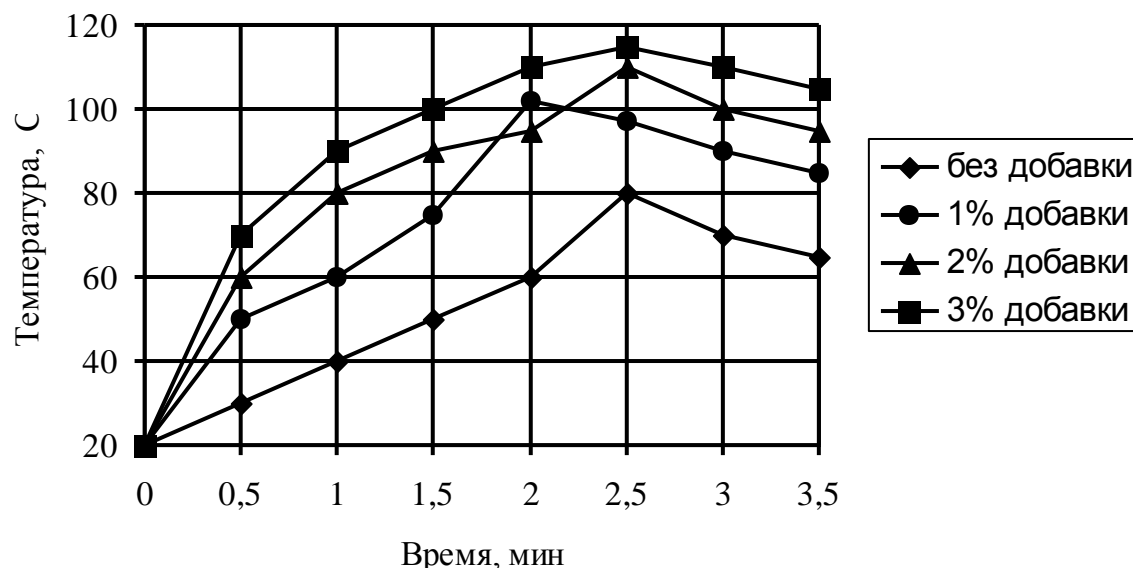


Рисунок 13 – Пример оформления результатов исследования гашения извести

### 3.7.2 Контрольные вопросы и задачи

При подготовке к защите лабораторной работы рекомендуются следующие вопросы для самоконтроля:

- 1) Известь воздушная строительная: состав, разновидности, применение.
- 2) Особенности выбора сырья для получения воздушной извести. Основные этапы производства негашеной извести. Процессы, протекающие при обжиге.
- 3) Гашение: понятие, основные процессы, характеристики и методика их определения.
- 4) Технологические схемы производства гашеной извести: последовательность этапов, основные аппараты и процессы, протекающие в них.
- 5) Виды гашеной извести: отличительные особенности состава и состояния. Почему и насколько разнятся теоретически и практически необходимые количества воды для гашения извести?
- 6) Активность извести: понятие, единица измерения, факторы влияния, методика определения.
- 7) Сортность извести: количество сортов, основные критерии определения. Жирная и тощая известь.
- 8) Недожог и пережог: понятие, причины образования, влияние на свойства извести.
- 9) Основные факторы, влияющие на процесс гашения: перечень, характер и причины изменения скорости гашения.
- 10) Виды твердения воздушной извести: особенности исходного состояния извести, условий твердения, состав и прочность затвердевшего материала.

Для закрепления теоретических знаний и приобретения практических навыков рекомендуется решение технологических задач.

*Задача – пример 1.* Рассчитать выход извести активностью 70% из 1 т известняка, содержащего 95%  $\text{CaCO}_3$  и 5% песчаных примесей. Учесть наличие недожога в извести.

*Решение задачи 1.*

1) Количество  $\text{CaO}$  в извести активностью 70% ( $X$  – выход извести, кг):

$$K = X \cdot \frac{70}{100} = 0,7 X, \text{ кг.}$$

2) Количество  $\text{CaCO}_3$  в 1 т (1000 кг) известняка, содержащего 95%

$$\text{CaCO}_3: И = 1000 \cdot \frac{95}{100} = 950, \text{ кг.}$$

3) Количество песчаных примесей в 1000 кг известняка:

$\Pi = 1000 - 950 = 50, \text{ кг.}$  Такое же количество примесей будет присутствовать в извести, так как масса песчаных примесей при обжиге не меняется.

4) Молекулярная масса  $M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + (16 \cdot 3) = 100$ ;  $M_{\text{CaO}} = 40 + 16 = 56$ .

5) Уравнение реакции (16) показывает, что при разложении 1 моля  $\text{CaCO}_3$  (100 кг) получается 1 моль  $\text{CaO}$  (56 кг).

Количество известняка для получения  $K$  ( $0,7 \cdot X$ , кг  $\text{CaO}$ ) определяют путем составления и решения пропорции:

100 кг CaCO<sub>3</sub> – 56 кг CaO

I<sub>1</sub> кг CaCO<sub>3</sub> – К кг CaO

$$I_1 = \frac{100 \cdot K}{56} = \frac{100 \cdot 0,7 \cdot X}{56} = 1,25 X, \text{ кг}$$

6) Масса недожога – неразложившегося CaCO<sub>3</sub>:

$$I_2 = I - I_1 = 950 - 1,25 X, \text{ кг.}$$

7) Выход извести (X) равен сумме масс: активной извести (0,7X), примесей (50) и недожога (950-1,25X):

$$X = 0,7X + 50 + (950 - 1,25X); \quad X = 645, \text{ кг.}$$

*Задача – пример 2.* Рассчитать количество и активность извести при обжиге 25 т известняка, содержащего 6% песчаных и 4% глинистых примесей (при условии полного разложения CaCO<sub>3</sub>).

*Решение задачи 2.*

1) Масса песчаных примесей в 25 т (25000 кг) известняка:

$$П = 25000 \cdot \frac{6}{100} = 1500, \text{ кг.}$$

Песчаные примеси не претерпевают химических превращений при обжиге извести. Масса песчаных примесей в извести также равна 1500 кг.

2) Масса глинистых примесей:  $\Gamma = 25000 \cdot \frac{4}{100} = 1000, \text{ кг.}$  Глинистые

примеси представлены в основном каолинитом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, который при обжиге различается на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Молекулярные массы веществ: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – 258, H<sub>2</sub>O – 18.

3) При разложении 1 моля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (258 кг) выделяется 2 моля воды (36 кг). Количество гидратной воды, выделяющейся при разложении 1000

кг глинистых примесей равно:  $B = \frac{36 \cdot 1000}{258} = 140, \text{ кг.}$

4) Масса глинистых примесей, сохранившихся в извести:

$$\Gamma_1 = \Gamma - B = 1000 - 140 = 860, \text{ кг.}$$

5) Масса CaCO<sub>3</sub> в 25000 кг известняка:

$$K = \frac{25000 \cdot (100 - 6 - 4)}{100} = 22500, \text{ кг.}$$

6) С учетом реакции декарбонизации (16), значений молекулярных масс CaCO<sub>3</sub> – 100, CaO – 56, составляют пропорцию и определяют количество CaO, образующегося при разложении 22500 кг CaCO<sub>3</sub>:

$$C = \frac{22500 \cdot 56}{100} = 12600, \text{ кг.}$$

7) Практический выход извести:

$I = C + П + Г_1 = 12600 + 1500 + 860 = 14960$ , кг.

8) Активность извести:

$$A = \frac{C \cdot 100}{I} = \frac{12600 \cdot 100}{14960} = 84, \%$$

Следовательно, выход извести составляет 14960 кг, а ее активность 84%.

*Задачи для самостоятельного решения:*

1) Рассчитать расход известняка влажностью 10% и с количеством песчаных примесей – 9 % (от массы сухого известняка) для получения 8 т известки-кипелки. Рассчитать активность извести.

2) Рассчитать количество известняка, содержащего 95%  $\text{CaCO}_3$  и 5% песчаных примесей, для получения 15 т извести активностью 80%. Учесть наличие недожога в извести.

3) Рассчитать выход извести при обжиге 50 т известняка, содержащего 4% глинистых примесей.

4) Рассчитать выход извести – пушонки при гашении 5 т извести – кипелки активностью 80%.

5) Рассчитать выход известкового теста при гашении 1 т извести, имеющей активность 90% при содержании воды в тесте 50 %.

6) Рассчитать содержание извести и воды (по массе) в  $1 \text{ м}^3$  известкового теста, если плотность его составляет  $1260 \text{ кг/м}^3$ . Истинная плотность гидратной извести в порошке  $2,1 \text{ г/см}^3$ .

7) При гашении 8 кг извести получено 17 л известкового теста, в котором 2 кг непогасившихся зерен. Определить выход извести, установить сорт извести по содержанию непогасившихся частиц.

8) Определить удельный расход извести активностью 80% для получения 1000 штук силикатного кирпича. Активность силикатной массы 7%. Кирпич: средняя плотность  $1850 \text{ кг/м}^3$ ; размеры  $250 \times 120 \times 65 \text{ мм}$ .

9) Определить возможность получения извести 1 сорта из известняка с содержанием, % :  $\text{SiO}_2 - 6,2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,3$ ;  $\text{CaO} - 49,9$ ;  $\text{MgO} - 0,7$ ; п.п.п. – 41,6.

10) Определить вид породы по данным химического анализа, % :  $\text{SiO}_2 - 0,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,2$ ;  $\text{CaO} - 55,3$ ;  $\text{MgO} - 0,5$ ; п.п.п. – 43,2. Рассчитать процентное содержание основного минерала породы.

## 4 ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Развитие мореплавания в XVII – XVIII веках потребовало для строительства портовых сооружений создания новых материалов, устойчивых к воздействию воды. В восьмидесятые годы XVIII века в Европе и России появились первые сведения об основных способах получения гидравлических вяжущих. В 1756 году патент на гидравлическую известь был выдан англичанину Джону Смиуту (Смитону), который для обжига извести использовал известняки с повышенным содержанием глины [2]. В 1796 году англичанин Д. Паркер запатентовал романцемент, твердеющий на воздухе и в воде.

Начало XIX века ознаменовано периодом бурного промышленного развития в Англии, а в России проводились восстановительные работы после нашествия Наполеона. Одновременно в этих странах, независимо друг от друга был найден способ получения цемента из искусственно составленной сырьевой смеси: известняка и глины. В Англии изобретателем цемента стал каменщик Джозеф Аспдин, который в 1824 году получил патент на «Усовершенствованный способ производства искусственного камня», названного портландцементом.

Это название сохранилось до наших дней, однако вяжущее, полученное Д. Аспдином, в современном смысле представляет собой разновидность романцементов. В 1825 году в России появилась книга Егора Челиева «Полное наставление, как готовить дешевой и лучший мертвый или цемент, весьма прочный для подводных строений...». Челиев руководил работами по восстановлению московского Кремля и обобщил в книге опыт строительства различных зданий. Гидравлическое вяжущее, описанное Е.Челиевым, по технологии изготовления и качеству было ближе к современному портландцементу. В книге Е.Челиева предлагается смешивать глину с гашеной известью, набить смесь в формы для кирпича, высушить и обжигать в горне «добела»; после обжига материал тщательно перетолочь и добавить гипс после затворения. Со второй половины XIX века портландцемент прочно вошел в мировую строительную практику, заслуженно получив название «хлеба строительства».

### 4.1 Классификация цементов

*Цементы* – группа гидравлических вяжущих веществ, состоящих, как правило, из клинкера и добавок.

Основные виды цементов, отличающиеся по составу:

- портландцемент (ПЦ);

- разновидности портландцемента (ПЦ с минеральной добавкой, быстротвердеющий, сульфатостойкий, пластифицированный, гидрофобный, белый и цветные, ПЦ для асбестоцементных изделий и др.);

- шлаковые цементы: шлакопортландцемент, а также известково – шлаковые, сульфатно – шлаковые, шлакощелочные вяжущие;

- пуццолановые цементы: пуццолановый портландцемент, а также известково-пуццолановые, гипсоцементно-пуццолановые вяжущие;

- глиноземистый цемент;

- разновидности глиноземистого цемента: высокоглиноземистый, ангидридоглиноземистый, сульфоалюминатный;

- цементы со специальными свойствами: кислотоупорный кварцевый цемент, цементы с полимерными добавками.

Для классификации цементов используют признаки: особенности схватывания, твердения, показатели прочности.

В зависимости от времени *начала схватывания* различают виды цементов:

- *медленносхватывающиеся* (не ранее 1 ч 30 мин);

- *нормальносхватывающиеся* (45 мин – 1 ч 30 мин);

- *быстротвердеющие* (не позднее 45 мин).

По *скорости твердения* различают следующие цементы:

- *обычные* (с нормированной прочностью в возрасте 28 сут);

- *быстротвердеющие* (прочность нормируют в возрасте 3 и 28 сут);

- *особо быстротвердеющие* (с нормированной прочностью 1 сут и менее).

По *величине прочности* (по марке):

- *высокопрочные* – М550, М600 и выше;

- *повышенной прочности* – М500;

- *рядовые* – М400;

- *низкомарочные* – М300 и ниже.

## 4.2 Портландцемент: вещественный, фазовый и химический составы

*Портландцемент* – гидравлическое вяжущее, полученное совместным тонким помолом портландцементного клинкера и двуводного гипса.

Двуводный гипс вводят для регулирования сроков схватывания в количестве 3 – 6% (в пересчете на содержание SO<sub>3</sub> 1,0 – 3,5% ; в высокопрочных и быстротвердеющих – 1,5 – 4,0 %). Гипс отодвигает начало схватывания и способствует повышению ранней прочности цементного камня.

Наряду с обычным портландцементом (без добавок), выпускают *портландцемент с минеральной добавкой*. Содержание активной минеральной добавки может быть до 5%; 5 – 10% (добавки осадочного происхождения) или 5 – 20% (добавки вулканического происхождения, глиежи, гранулированные доменные и электротермофосфорные шлаки).



В зависимости от содержания активных минеральных добавок портландцемент обозначают: ПЦ Д0; ПЦ Д5; ПЦ Д20 [2].

*Активные минеральные добавки (АМД)* – природные и искусственные вещества, которые не обладают вяжущими свойствами, но, будучи смешанными в тонкодисперсном состоянии с известью, при затворении водой образуют тесто, способное после твердения на воздухе продолжать твердеть и в воде.

Природные АМД – *осадочные* породы, содержащие активный кремнезем (диатомиты, трепелы, опоки) и *вулканические* породы, содержащие алюмосиликаты (пепел, туфы, пемза, трассы и другие).

Искусственные (*техногенные*) АМД – гранулированные доменные и электротермофосфорные шлаки, топливные шлаки; золы ТЭС и другие. Эти добавки иногда обладают слабыми вяжущими свойствами.

АМД вводят для снижения доли клинкера (снижения себестоимости цемента), для повышения водостойкости и улучшения антикоррозийных свойств цемента.

*Вещественный состав* портландцемента – соотношение содержания клинкера, гипса и активных минеральных добавок.

*Портландцементный клинкер* – продукт спекания сырьевой смеси заданного состава. Представляет собой гранулы черного цвета с размером 10–60 мм. Портландцементный клинкер – полуфабрикат в производстве портландцемента.

Качество клинкера (а также цемента) зависит от его состава, для выражения последнего используют:

- содержание основных оксидов (химический состав);
- содержание основных соединений – фаз (фазовый состав);
- соотношения между оксидами в виде коэффициента насыщения, в виде кремнеземного и глиноземного модулей.

*Химический состав* портландцементного клинкера, % : CaO 64 – 67; SiO<sub>2</sub> 21 – 25; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 – 8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 – 4. Кроме того, в составе клинкера могут присутствовать MgO 1 – 5 %; R<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и другие при суммарном содержании 1,5 – 3,0 %. В химическом составе преобладают SiO<sub>2</sub> и CaO, образующие в клинкере силикаты кальция.

*Фазовый состав* портландцементного клинкера – важнейшая характеристика, по которой прогнозируют свойства цемента: скорость твердения, тепловыделение при твердении, стойкость к действию пресных и минерализованных вод, степень усадочных деформаций.

Фазовый состав портландцементного клинкера, %: алит 40 – 65; белит 15 – 35; алюминаты кальция (трехкальциевый алюминат) 4 – 12; алюмоферриты кальция 10 – 18. Кроме того, в клинкере могут присутствовать свободные, не вступившие в химическое взаимодействие CaO и MgO. Допустимое содержание CaO 0,5 – 1 %, MgO (периклаз) 5 %; превышение указанных пределов может вызвать растрескивание и разрушение цементного камня.

*Алит* – твердый раствор, матрицей которого является трехкальциевый

силикат  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ). При кристаллизации фазы из расплава  $\text{C}_3\text{S}$  захватывает в свою структуру  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и другие (всего до 4%). Алит кристаллизуется в виде призматических и гексагональных кристаллов размером 40 – 60 мкм.

Алит – основной носитель вяжущих свойств цемента, обуславливает достижение высокой прочности цементного камня в ранние сроки и определяет прочностные показатели в возрасте 28 сут (марка).

*Белит* – твердый раствор, матрицей которого является двухкальциевый силикат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ), и содержащий в качестве примесей  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и другие). Установлено пять полиморфных разновидностей двухкальциевого силиката. В промышленных условиях присутствие в сырье примесей способствует стабилизации  $\beta - \text{C}_2\text{S}$ , обладающей гидравлическими свойствами. Модификации  $\alpha - \text{C}_2\text{S}$  – высокотемпературные, для их стабилизации в клинкере необходимы высокие концентрации примесей, чрезвычайно резкое охлаждение клинкера после спекания. При медленном охлаждении в клинкере происходит переход  $\beta - \text{C}_2\text{S}$  в  $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ ; процесс сопровождается рассыпанием клинкера в порошок вследствие увеличения объема (значения плотности  $\beta - \text{C}_2\text{S}$  и  $\gamma - \text{C}_2\text{S}$  отличаются почти на 10%). Образование  $\gamma - \text{C}_2\text{S}$  не допустимо, так как эта модификация не обладает вяжущими свойствами. Кристаллы белита имеют округлую форму с размером в поперечнике 20 – 50 мкм.

Белит отличается медленным твердением, но вносит значительный вклад в упрочнение цементного камня при длительном твердении.

*Алюминаты кальция* портландцементного клинкера имеют состав  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ). Алюминатная фаза клинкера принимает в свою кристаллическую решетку значительное количество примесей ( $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Трехкальциевый алюминат быстро гидратируется, активно участвует в процессах схватывания и раннего твердения. Однако вклад алюминатной фазы в формирование марочной прочности цемента невелик. Повышенное содержание алюминатов кальция отрицательно влияют на сульфатостойкость цементного камня.

*Алюмоферриты кальция* – твердые многокомпонентные растворы ряда  $8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ ) –  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_2\text{F}$ ). Наиболее часто в клинкере определяют  $\text{C}_4\text{AF}$ . Состав алюмоферритов кальция зависит от соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$  в сырьевой смеси, режима обжига и охлаждения клинкера [2]. Алюмоферритная фаза отличается высоким содержанием примесей ( $\text{R}_2\text{O}$  до 3%,  $\text{SO}_3$  – 7%,  $\text{MgO}$  – 5%) [4].

Алюмоферритная фаза характеризуется медленным твердением в ранние сроки, но в последующем способствует достижению высокой прочности.

Трехкальциевый алюминат и алюмоферриты кальция образуют промежуточное вещество клинкера, которое заполняет пространство между кристаллами алита и белита. Кроме фаз – плавней ( $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ), в промежуточной фазе клинкера может быть клинкерное стекло, которое появляется при быстром охлаждении не успевшей выкристаллизоваться жидкой фазы. Состав клинкерного стекла

переменный, близок к составу фаз – плавней, может включать также MgO, SiO<sub>2</sub>.

Наряду с фазовым составом клинкера, существенное влияние на вяжущие свойства цемента оказывает кристаллическая структура клинкера: размер кристаллов фаз и характер их распределения. Выявлено, что наибольшую гидравлическую активность имеют клинкеры с размером кристаллов 20 – 40 мкм [2], монадобластической крупнозернистой структурой [4].

Для характеристики состава сырьевой смеси и портландцементного клинкера процентное содержание оксидов выражают в виде коэффициента насыщения и модулей (кремнеземного и глиноземного).

*Коэффициент насыщения*, КН, характеризует отношение количества СаО, остающегося после полного насыщения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до C<sub>3</sub>A и C<sub>4</sub>AF, к количеству СаО, которое необходимо для полного насыщения SiO<sub>2</sub> до C<sub>3</sub>S. Коэффициент насыщения рассчитывают по формуле:

$$КН = \frac{СаО - 1,65 \cdot Al_2O_3 - 0,35 \cdot Fe_2O_3}{2,8 \cdot SiO_2}, \quad (23)$$

где СаО, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> – содержание оксидов в клинкере или сырьевой смеси, %.

Коэффициент насыщения портландцементного клинкера обычно составляет КН = 0,88 – 0,92. Увеличение КН осложняет процесс обжига клинкера, так как при этом возрастает содержание СаО, который должен быть связан с кислотными оксидами. Это требует повышение температуры спекания. По величине КН клинкера можно прогнозировать долю C<sub>3</sub>S: по мере увеличения КН соотношение C<sub>3</sub>S : C<sub>2</sub>S возрастает.

*Кремнеземный (силикатный) модуль* – отношение содержания в клинкере SiO<sub>2</sub> к сумме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}. \quad (24)$$

Для обычного портландцемента n = 1,9 – 2,6. Высокие значения силикатного модуля свидетельствуют о повышенной доле силикатов кальция (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S), но малом содержании промежуточной фазы. Высокий силикатный модуль затрудняет спекание клинкера. Однако низкие значения силикатного модуля также осложняют обжиг клинкера: легкоплавкая сырьевая смесь образует привары на футеровке печи. Цементы с высоким значением кремнеземного модуля медленно схватываются и твердеют, но со временем их прочность неуклонно растет и через длительные сроки оказывается весьма высокой. Кроме того, цементы с высоким силикатным модулем отличаются стойкостью к

действию агрессивных вод.

*Глиноземный (алюминатный) модуль* – отношение содержания глинозема к оксиду железа:

$$p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}. \quad (25)$$

Для обычных цементов  $p = 0,9 - 1,5$ . Высокое значение глиноземного модуля свидетельствует о повышенном содержании  $\text{C}_3\text{A}$  и малом количестве  $\text{C}_4\text{AF}$ . Низкий глиноземный модуль указывает, что значительная часть  $\text{Al}_2\text{O}_3$  связана в  $\text{C}_4\text{AF}$ . Увеличение значений глиноземного модуля затрудняет обжиг клинкера вследствие повышенной вязкости жидкой фазы (это замедляет образование  $\text{C}_3\text{S}$ ). При низких значениях глиноземного модуля легкоплавкая сырьевая смесь может образовывать большие комья. Цементы с высоким глиноземным модулем быстро схватываются и твердеют, однако достигнутая в ранние сроки прочность в дальнейшем увеличивается незначительно. Такие цементы менее устойчивы к воздействию минерализованных вод. Цементы с небольшим значением глиноземного модуля медленно схватываются и твердеют, но обеспечивают более высокую конечную прочность.

Значения  $\text{KH}$ ,  $n$  и  $p$  используют при расчете состава сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера.

### 4.3 Сырьевые материалы для производства портландцементного клинкера

Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера состоит из различных компонентов, которые в совокупности должны обеспечить в клинкере образование заданного количества фаз  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Следовательно, для осуществления синтеза клинкерных фаз необходимы сырьевые компоненты, содержащие  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при минимальном количестве вредных примесей ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ).

Сырьевую смесь составляют из 2 – 4 (чаще 3) компонентов, взятых в определенной пропорции. Соотношение между компонентами (состав смеси) рассчитывают на основе данных химического состава и заданных характеристик ( $\text{KH}$ ,  $n$ ,  $p$ ). При расчете соблюдают условие: число сырьевых компонентов смеси должно быть на единицу больше числа заданных характеристик. Например, если заданы значения  $\text{KH}$  и  $n$  ( $p$ ), то сырьевая смесь должна состоять из трех компонентов. Примерное соотношение компонентов в сырьевой смеси: карбонатный – 70%; алюмосиликатный – 25%; корректирующий – 5%.

*Карбонатный компонент* – основной носитель  $\text{CaO}$  – главного оксида клинкера. В количестве карбонатного сырья используют известняки, мел, известняковый туф, мергель и другие [2,5,6,8]. Цементные заводы размещают вблизи месторождений карбонатного сырья. Запасы кондиционных известняков

ограничены, поэтому расход природного кальцийсодержащего сырья может быть частично снижен при использовании алюмосиликатного компонента с повышенной долей оксида кальция (например, отходы ряда производств) [5].

*Алюмосиликатный компонент* – носитель, главным образом,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Традиционными видами алюмосиликатного сырья являются глины и глинистые породы. В настоящее время запасы кондиционного природного сырья сокращаются. Кроме того, глину считают преимущественно керамическим сырьем. С другой стороны, в результате деятельности многих производств накоплены многотоннажные отходы алюмосиликатного состава (вскрышные породы, отходы добычи угля и других полезных ископаемых, отходы обогащения руд, металлургические шлаки, золы ТЭС и другие). Научные исследования и производственный опыт последних десятилетий убедительно доказывают возможность, целесообразность и эффективность использования техногенного сырья взамен традиционного [17–22].

*Корректирующий компонент* – вводят в сырьевую смесь для обеспечения заданных значений модулей  $n$  и  $p$ . Зачастую в качестве корректирующего используют железосодержащий компонент, так как в карбонатном и алюмосиликатном сырье доля оксида железа сравнительно мала и не обеспечивает требуемого количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сырьевой смеси.

Длительное время в качестве корректирующей железосодержащей добавки используют пиритные огарки – отход сернокислотного производства, представляющий собой порошкообразный материал красно-бурого цвета с содержанием 70 – 75%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В последние десятилетия в цементной промышленности наметилась тенденция перехода на другие виды железосодержащего сырья. Это связано с изменением технологии сернокислотного производства и сокращением выхода пиритных огарков, а также их использованием в других целях. Взамен пиритных огарков используют железосодержащие отходы других производств (бокситовый шлам, отходы обогащения руд, металлургические шлаки, колошниковую пыль и т.д.). Зачастую такие материалы выполняют в сырьевой смеси роль комплексного компонента (железистого и алюмосиликатного).

При производстве цементных клинкеров с высоким значением  $\text{KH}$ ,  $n$ ,  $p$  возникает необходимость снижения температуры спекания. С этой целью в сырьевую смесь вводят специальные *добавки-минерализаторы*, например,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{CaCl}_2$  и другие в количестве 0,5 – 1,5%.

#### **4.4 Технология производства портландцемента**

Технология производства портландцемента включает основные этапы:

- добыча, доставка сырьевых материалов;
  - приготовление сырьевой смеси: дробление исходных материалов;
- шихтовка – составление массы из нескольких компонентов в заданном соотношении; помол сырьевой смеси; корректировка состава сырьевой смеси и ее усреднение (гомогенизация);

- обжиг сырьевой смеси – получение портландцементного клинкера (полуфабриката);

- тонкий помол портландцементного клинкера совместно с гипсом и минеральной добавкой (при необходимости).

Наиболее продолжительным и насыщенным технологическими операциями является приготовление сырьевой смеси. Кроме того, этот этап имеет много вариантов реализации, что обусловлено различным составом и состоянием сырьевых материалов.

В зависимости от *особенностей приготовления сырьевой смеси* различают следующие способы производства портландцемента: мокрый, сухой, комбинированный и полусухой.

*Мокрый способ* – предполагает измельчение сырьевой смеси с добавлением воды. В результате образуется суспензия, которую называют *сырьевым шламом*. Влажность сырьевого шлама 30 – 45% должна обеспечить определенную растекаемость, необходимую для транспортировки сырьевого шлама по трубопроводу. Мокрый способ предпочтителен при использовании мягких видов сырья с повышенной естественной влажностью (20 – 30%); при недостатке топлива в регионе. В настоящее время мокрый способ доминирует на цементных заводах Казахстана и стран СНГ.

*Сухой способ* – предполагает подготовку сырьевой смеси в виде сухого тонкомолотого порошка – *сырьевой муки* (влажность не более 1%). Для этого сырьевые материалы предварительно высушивают, измельчают, смешивают. Наиболее благоприятными для сухого способа производства являются сырьевые материалы, естественная влажность которых не превышает: 5% (карбонатный компонент), 25% (глинистый компонент). При этом влажность сырьевой смеси составит 8 – 10%, что позволит получать при ее подсушке требуемое состояние сырьевой муки [23]. По сухому способу производства функционируют практически все цементные заводы Японии, Испании, Германии, Италии и других индустриально развитых стран.

*Комбинированный способ* – предполагает подготовку сырьевой смеси сначала по мокрому способу, затем обезвоживание полученного сырьевого шлама на специальных пресс – фильтрах до остаточной влажности 18 – 20%. Обезвоженный сырьевой шлам – «корж» гранулируют, обеспечивая материалу размеры и формы, удобные для обжига. Комбинированный способ позволяет совместить преимущества подготовки сырьевой смеси по мокрому способу и достоинства обжига материала с ограниченной влажностью. Последнее обстоятельство обеспечивает снижение расхода топлива почти на 30% и свидетельствует о перспективности способа.

*Полусухой способ* – предполагает подготовку сырьевой смеси по сухому способу, затем ее увлажнение до 14 – 15% для обеспечения грануляции. Размер гранул 10 – 15 мм. Полусухой способ подготовки сырьевой смеси используют при проведении обжига на спекательных решетках, в шахтных печах и других

агрегатах, требующих окомкования сырьевой смеси. Полусухой способ сложен и используется редко.

*Выбор способа* производства портландцемента определяется следующими факторами:

- влажность, физико-механические и химические особенности сырьевых материалов (твердость, способность диспергировать в воде, постоянство химико-минерального состава и др.);
- запасы и качество топлива в регионе строительства цементного завода.

Следует учитывать, что:

- при *мокроем* способе достигается высокая однородность сырьевой смеси, упрощается процесс и снижаются энергетические затраты на измельчение сырья, создаются лучшие санитарно-гигиенические условия труда, однако повышенное содержание воды в шламе ведет к высоким затратам топлива на обжиг клинкера (200 – 250 кг/т);

- при *сухом* способе резко снижается расход топлива на обжиг клинкера (на 40 – 50%), повышается удельный съем клинкера в печи, получается легко размалываемый клинкер; однако усложняется процесс корректировки и усреднения сырьевой смеси, что нередко снижает качество клинкера; измельчение сухих материалов вызывает осложнения при обеспечении необходимых санитарных норм труда и охраны окружающей среды.

#### ***4.4.1 Технологическая схема мокрого способа производства портландцемента***

При использовании традиционных видов сырья (известняк, глина и пиритные огарки) производство портландцемента по мокрому способу осуществляется по схеме, представленной на рисунке 14.

В зависимости от физико-механических свойств известняка дробление может осуществляться в 1 – 3 стадии с использованием щековых, молотковых, конусных и других дробилок.

При обработке мягкого сырья (глина, а также мел – карбонатный компонент) его дробят, затем размучивают в болтушке при добавлении воды (60 – 70%).

*Болтушка* – бетонный резервуар диаметром 5 – 12 м и высотой 1,8 – 5,5 м. В центре болтушки установлен вертикальный вал, на крестовине которого подвешены стальные бороны со съемными стальными зубьями. При вращении вала бороны и зубья разбивают материал и перемешивают его с водой.

При переработке сырья с высокой влажностью широко используют мельницы мокрого самоизмельчения «Гидрофол».

Совместный помол всех компонентов – сырьевого шлама осуществляется в шаровых мельницах до остатка не более 8 – 10% на сите № 008.

Для эффективной эксплуатации печей необходимо направлять на обжиг сырьевую смесь оптимального и постоянного состава.

Поскольку в процессе приготовления смеси неизбежны колебания ее состава из-за неоднородности сырья, то перед обжигом состав сырьевой смеси *корректируют*.

При *порционном* корректировании шлам перекачивают в вертикальные бассейны, где корректировку осуществляют путем добавления шламов с большим или меньшим содержанием компонентов. Откорректированный шлам поступает из вертикальных бассейнов в горизонтальные, там хранится до подачи в обжиговую печь.



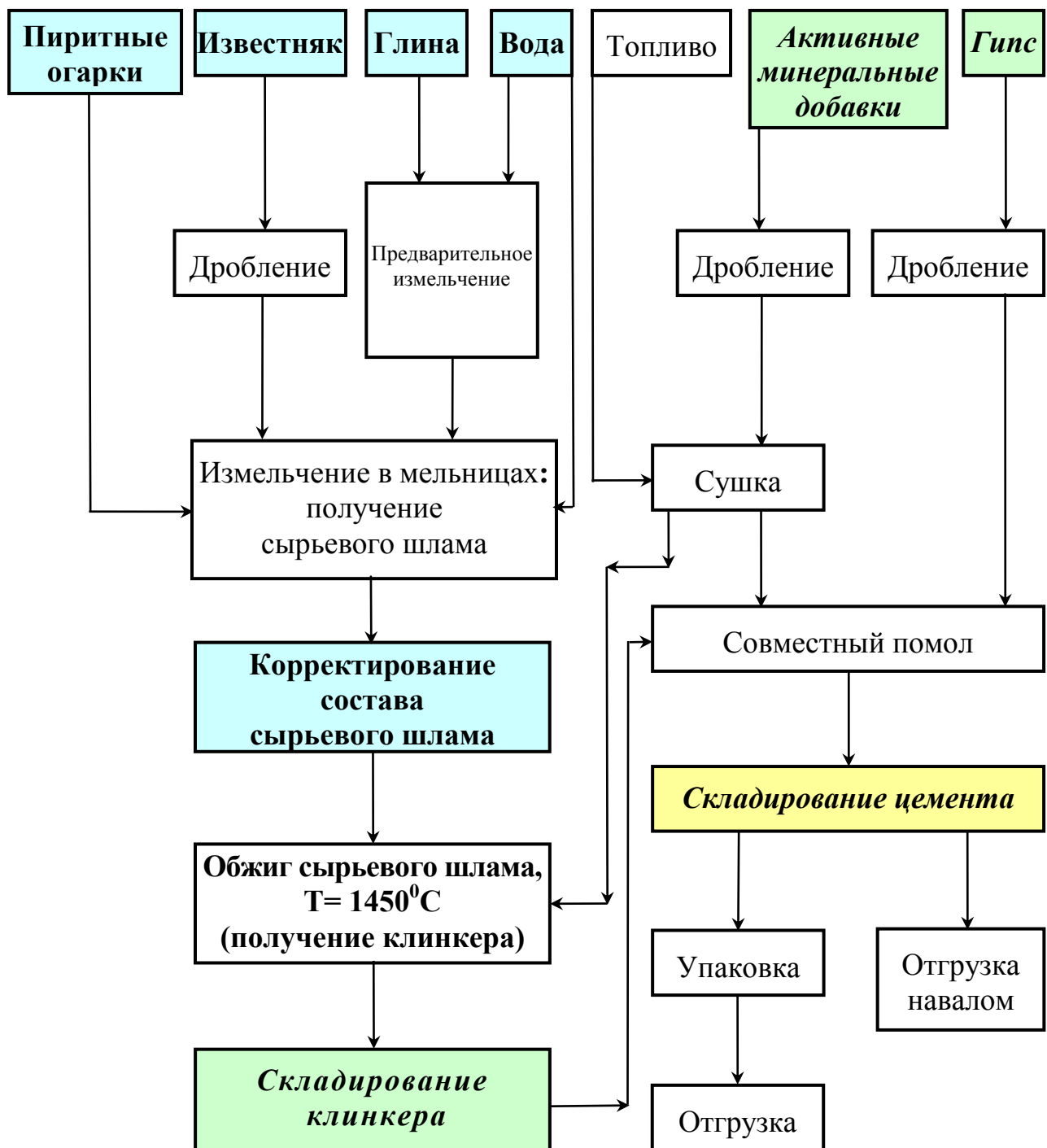


Рисунок 14 – Принципиальная технологическая схема получения портландцемента мокрым способом

При *поточном* корректировании одновременно готовят два шлама, отличающихся по составу и коэффициенту насыщения. Корректирование состава достигается смешением двух шламов в необходимом соотношении в горизонтальных шламбассейнах большой вместимости. Такой вид корректирования позволяет сократить расходы на строительство завода, снизить затраты электроэнергии, но требует весьма строгого соблюдения технологического режима, оперативного и надежного контроля процесса [2].

*Вертикальные коррекционные шламбассейны* – цилиндрические резервуары с конусовидным дном, снабжены специальными устройствами для подачи сжатого воздуха. Сжатый воздух, барботируя через шлам, интенсивно перемешивает его. Вертикальные шламбассейны имеют диаметр 6 – 10 м, высоту 12 – 20 м.

*Горизонтальные усреднительные шламбассейны* – железобетонные емкости (диаметр 25 – 60 м, высота 6 – 8 м), оборудованные крановой мешалкой, движущейся по рельсам со скоростью 4 м/мин, а также устройством для пневматического перемешивания.

Откорректированный и усредненный сырьевой шлам с помощью центробежного насоса перекачивается в распределительный бак, затем поступает в шлампитатель, откуда направляется во вращающуюся печь.

*Вращающаяся печь* – полый стальной барабан, состоящий из обечаек, соединенных сваркой или клепкой. Печи могут иметь строго цилиндрический профиль или сложный с расширенными зонами (для увеличения продолжительности пребывания материала). Печь, установленная под углом  $3 - 4^{\circ}$  к горизонту, вращается со скоростью 0,5 – 1,5 об/мин.

На цилиндрическом корпусе печи укреплены бандажи, которыми печь опирается на ролики, установленные на фундаменты. *Бандажи* – стальные кольца (пояса), которые насаживаются на корпус печи для повышения прочности и уменьшения износа при вращении. На корпус печи насажена *венцовая шестерня*, которая в паре с *подвенцовой шестерней*, редуктором и электродвигателем приводит корпус во вращение.

Внутренняя поверхность печи выложена огнеупорной футеровкой. Для интенсификации процессов тепло- и массообмена в печи устанавливают внутренние теплообменные устройства:

- *фильтр-подогреватель шлама* – выполнен в виде металлических решетчатых перегородок, полости которых заполняют металлическими цилиндрами; предназначен для очистки дымовых газов от пыли, для нагревания шлама до  $60 - 70^{\circ}\text{C}$ ;

- *цепные завесы* – устанавливают со свободно висящими концами и гирляндного типа; длина завесы 20 – 60 м; масса 200 т; соприкасаясь с газовым потоком, цепи аккумулируют теплоту, а затем при вращении печи попадают в шлам, где отдают часть теплоты налипаемому на цепи шламу; влажность шлама после цепных завес 8 – 10%;

- *теплообменники специальной конструкции* – выполнены из металла или керамики в виде пересыпающих лопастей.

Вращающаяся печь работает по принципу противотока. Сырьевой шлам поступает в печь с холодного (верхнего) конца печи. С горячего (нижнего) конца печи вдувается топливно-воздушная смесь, которая сгорает на протяжении 20 – 30 м длины печи. Горячие поточные газы перемещаются с большой скоростью 2 – 13 м/с навстречу материалу и нагревают его до требуемой температуры. При этом газы загрязняются частицами сырьевой смеси, клинкера. Для очистки топочных дымовых газов устраивают систему обеспыливания на холодном конце печи. Обеспыливание газов происходит сначала в пылеосадительной камере, затем в электрофильтре. Обеспыленный отходящий газ выбрасывается по дымовой трубе в атмосферу.

Сырьевой шлам, подвергаясь нагреванию, претерпевает ряд физико-химических превращений и спекается в клинкер. Гранулы клинкера выходят из горячего конца печи с температурой 1000 – 1100<sup>0</sup>С и охлаждаются в специальном холодильнике до 30 – 100<sup>0</sup>С. На современных печах установлены колосниковые холодильники, тесно примыкающие к горячему концу печи.

*Колосниковый холодильник* – камера с колосниковой решеткой, которая состоит из подвижных и неподвижных плит. Решетка разделена на две части, расположенные на разных уровнях. Слой клинкера (15 – 30 см) охлаждается путем принудительного продувания холодного воздуха.

Длительность пребывания материала в печи зависит от скорости ее вращения и угла наклона, составляя, например, в печи 5 x 185 м около 2 ч. Скорость движения материала в печи 25 – 45 м/ч, скорость движения газов 6 – 13 м/с. Материал заполняет 7–15% печного пространства. Это обусловлено высоким термическим сопротивлением движущегося слоя, малой теплопроводностью частиц, слабым перемешиванием в слое. Движение материала в печи осуществляется благодаря вращению и наклонному положению корпуса.

Габариты вращающихся печей мокрого способа производства (диаметр x длина), м: 3,6x118; 3,6x127; 4x150; 4,5x170; 5x185. Производительность печей, т/сут: 850 (4x150 м); 1200 (4,5x170 м); 1800 (5x185 м) [2].

Охлажденный в холодильнике клинкер направляется на склад, откуда поступает на помол совместно с гипсом и активной минеральной добавкой.

#### ***4.4.2 Технологическая схема сухого способа производства портландцемента***

Главные отличительные признаки сухого способа от мокрого: характер приготовления сырьевой смеси; использование для обжига вращающихся печей другого типоразмера.

Принципиальная схема производства портландцемента сухим способом с использованием традиционного сырья представлена на рисунке 15.

При сухом способе весьма затруднительно обеспечение требуемой однородности сырьевой смеси. Для обеспечения однородного состава сырьевой смеси осуществляют последовательную многоэтапную стабилизацию химического состава. *Первичная* стабилизация происходит в карьере за счет селективной добычи известняка и шихтовки в нужном соотношении. *Второй этап* стабилизации –

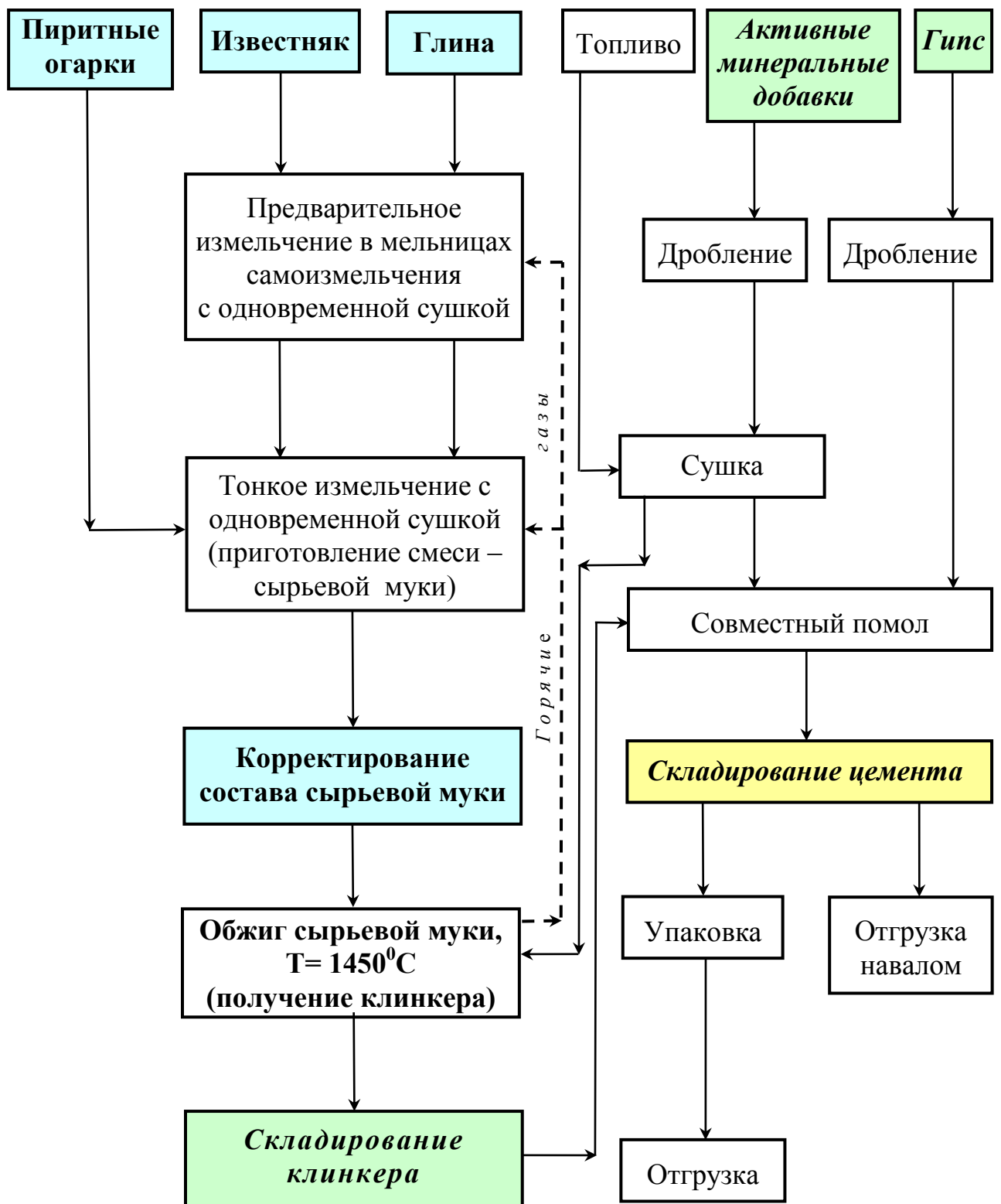


Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема получения портландцемента сухим способом

устройство усреднительного склада, где сырье, добываемое в течение недели, укладывается послойно в штабель, а затем разрабатывается в разрез уложенным слоям. Высота штабеля 16 – 17 м, длина: ширина = 5 : 1. При качественном контроле отсыпка усреднительного склада позволяет снизить отклонения в составе сырья с 10% до 1,5%. На усреднительный склад поступают предварительно дробленые сырьевые материалы. При этом глина, характеризующаяся повышенной влажностью, подвергается дроблению, совмещенному с сушкой.

Исходные материалы с усреднительного склада направляются на помол сырьевой смеси. Измельчение в мельницах может производиться только при влажности сырья не более 1%. Поэтому обязательна сушка материалов, которую целесообразно совмещать с помолом сырьевой смеси. В шаровых мельницах происходит одновременно сушка, тонкое измельчение и перемешивание компонентов сырьевой смеси. Для предварительного измельчения материалов с повышенной влажностью и пониженной плотностью целесообразно использовать мельницы самоизмельчения типа «Аэрофол».

Готовая сырьевая мука поступает в железобетонные силосы, где производится корректирование ее состава путем смешивания с мукой другого состава.

Гомогенизация сырьевой смеси достигается перемешиванием при помощи сжатого воздуха, который подают под пористые плиты, уложенные в днище силоса.

Для обжига сырьевой муки используют вращающиеся печи примерно вдвое короче печей для обжига сырьевого шлама (мокрый способ). Это достигается тем, что часть процессов выносятся из печи в запечные теплообменные устройства (циклонные теплообменники, конвейерные кальцинаторы).

*Циклонные теплообменники* устанавливаются над холодным концом вращающейся печи. Циклонные теплообменники – герметично уплотненная установка, состоит из четырех ступеней циклонов, которые расположены одна над другой и соединены газоходами и патрубками для пересыпания сырьевой муки. Система циклонных теплообменников функционирует по принципу сложного противотока дымовых газов (900 – 1000<sup>0</sup>С) и сырьевой муки. Скорость движения газов в газоходах 15 – 20 м/с, что значительно превышает скорость витания частиц. Поэтому исходная сырьевая мука, поступившая в газоход между верхними I и II ступенями циклонов, уносится потоком газов в циклонный теплообменник I ступени. Поскольку диаметр циклона намного превышает диаметр газохода, скорость газового потока резко снижается. Это способствует выпадению частиц сырьевой муки из потока, оседанию их в циклоне.

Затем осевший материал посредством патрубков (течек) попадает в газоход между II и III ступенями. По указанной выше причине сырьевая мука выносится в циклон II ступени. Затем материал движется в газоходах и циклонах III и IV ступеней. При последовательном прохождении циклонов и газоходов всех ступеней сырьевая мука нагревается до 700 – 800<sup>0</sup>С, полностью дегидратируется и на 25–35% декарбонизируется. Для повышения степени декарбонизации сырьевой муки между циклонными теплообменниками и вращающейся печью встраивается *реактор-декарбонизатор*. Время пребывания материала в системе «циклонный

теплообменник – декарбонизатор» 70–75 с. Степень декарбонизации 85–95%.

Вращающиеся печи с циклонными теплообменниками характеризуются размерами, м: 3,6x52; 4x60; 5x75; 6,4/7x95. Производительность таких печей 550–3000 т/сут [2]. Принцип работы вращающейся печи сухого способа аналогичен таковому печей мокрого способа.

Последующие после обжига клинкера технологические операции для сухого и мокрого способов отличий не имеют.

#### **4.4.3 Физико-химические превращения при обжиге сырьевой смеси**

По длине вращающуюся печь делят на шесть зон в зависимости от характера процессов, протекающих при обжиге.

*Первая зона – сушка (испарение)* – характерна только для печей мокрого способа. Сырьевой шлам поступает с влажностью 30–45%, налипает на теплообменные устройства и интенсивно высушивается под действием дымовых газов. В зоне испарения шлам долгое время имеет температуру около 100<sup>0</sup>С и лишь в конце нагревается до 200<sup>0</sup>С. При нагревании шлам вначале разжижается, а затем густеет и комкается. Подсушенный шлам, отделенный от поверхности теплообменных устройств (цепей), имеет вид гранул (кусков) различного размера, а также пылевидной массы. Влажность материала на выходе из зоны испарения 8–10%.

*Вторая зона – подогрев и дегидратация* – характерна только для печей мокрого способа. Температура материала 200–850<sup>0</sup>С. Происходит выгорание органических примесей. Полностью удаляется свободная и адсорбированная вода из кусков шлама. Начинаются процессы дегидратации и разложения глинистого компонента. Это сопровождается снижением пластичности материала и рассыпанием кусков. Дегидратация и распад на оксиды водных алюмосиликатов (глина) приводит к образованию ряда промежуточных соединений. Возможна декарбонизация незначительной части известняка.

*Первая и вторая зоны* – подготовительные, занимают 50–60% длины печи.

*Третья зона – декарбонизация.* Протяженность зоны 20–25% длины печи (для печей сухого способа меньше). Температура материала 900–1200<sup>0</sup>С. Происходит интенсивная декарбонизация карбонатов кальция и магния с образованием свободных СаО и MgO (реакции (15), (16)). Продолжается распад минералов алюмосиликатного компонента. Одновременное присутствие в материале термически активированных оксидов кальция, кремния, алюминия и железа интенсифицирует протекание реакций в твердой фазе (обмен атомами и ионами между веществами с образованием новых соединений).

В результате образуются C<sub>2</sub>S, CA, C<sub>4</sub>AF и другие. Однако при 900–1200<sup>0</sup>С разложение СаСО<sub>3</sub> происходит значительно быстрее, чем связывание СаО в новообразования. Поэтому в конце зоны декарбонизации содержание свободного СаО в материале максимально и составляет 30-35%. В тепловом отношении эта зона печи наиболее напряжена, поскольку в ней протекают эндотермические реакции с поглощением большого количества теплоты.

*Четвертая зона – экзотермические реакции.* Занимает 7 – 10% длины печи. Температура материала 1200 – 1300<sup>0</sup>С. В зоне экзотермических реакций завершается процесс твердофазового спекания материала. Образуется основное количество фаз клинкера  $C_3A$ ,  $C_4AF$  и  $C_2S$ . Содержание свободного  $CaO$  постепенно уменьшается за счет связывания ранее образованными промежуточными соединениями. Однако в материале остается некоторое количество свободной извести ( $CaO$ ), необходимой для насыщения  $C_2S$  до  $C_3S$ . В конце четвертой зоны при температуре выше 1250<sup>0</sup>С возможно образование первых порций  $C_3S$  (алита).

*Пятая зона – спекание.* Протяженность зоны 10-15% длины печи. Температура материала 1300-1450<sup>0</sup>С, т.е. в этой зоне материал достигает максимальной температуры. Происходит частичное плавление материала, которое начинается с поверхностных слоев зерен, а затем постепенно распространяется к центру. Расплав (жидкая фаза) образуется за счет  $C_3A$ ,  $C_4FF$ ,  $MgO$ , всех легкоплавких примесей. В твердом состоянии остаются лишь  $C_2S$  и  $CaO$ . Количество расплава при 1450<sup>0</sup>С составляет 20-30%. Жидкая фаза заполняет поры и капилляры, образует на частицах тонкие пленки.

Затем в расплав переходят  $CaO$  и  $C_2S$ . Скорость растворения  $CaO$  в клинкерном расплаве в 3-4 раза больше скорости растворения  $C_2S$ . Однако в присутствии ионов калия и натрия растворимость  $C_2S$  возрастает и начинает превосходить скорость растворения  $CaO$  [4]. Расплав проникает в поры кристаллов, оказывает расклинивающее действие. Отколовшиеся от монокристалла блоки быстро растворяются в расплаве. В расплаве происходит образование  $C_3S$ . Алит  $C_3S$  выделяется из расплава в виде мельчайших кристаллов, способных к дальнейшему росту. Скорость образования алита зависит от скорости растворения  $CaO$ , от вязкости и поверхностного натяжения расплава. Выделение  $C_3S$  из расплава сопровождается понижением в нем концентрации  $C_2S$  и  $CaO$ . Это обеспечивает переход в расплав новых порций этих соединений. Обжиг клинкера ведут до возможно полного связывания свободного  $CaO$ , остаток которого не должен превышать 1%.

*Шестая зона – охлаждение.* Занимает 2 – 4% длины печи. Температура материала понижается от 1300 до 1100 – 1000<sup>0</sup>С. Часть жидкой фазы кристаллизуется, часть затвердевает в виде стекла. Медленно охлажденные клинкеры имеют крупнокристаллическую микроструктуру, обуславливают получение цемента с пониженной активностью.

#### **4.4.4 Помол и хранение цемента**

Клинкер, охлажденный в холодильнике, направляют на склад. Склады клинкера – крытые помещения, в том числе силосы. Складирование (магазинирование) клинкера обусловлено следующими причинами:

- необходимостью полного охлаждения клинкера, так как помол горячего клинкера вызывает дегидратацию двуводного гипса, ускоряет износ мелющих тел, снижает производительность мельницы;

- целесообразностью вылеживания клинкера, в процессе которого происходит гашение свободного оксида кальция, кристаллизация клинкерного стекла;

это облегчает помол клинкера, улучшает свойства цемента, например, регулирует схватывание;

- необходимостью создания промежуточного запаса клинкера для обеспечения бесперебойного выпуска цемента в случае остановки печей.

*Помол* – завершающая стадия получения портландцемента. Цель тонкого помола – увеличение химически активной поверхности материала. Это необходимо для облегчения взаимодействия цемента с водой, для увеличения скорости процесса. Помол цемента осуществляют в шаровых, стержневых, вибрационных, струйных и других мельницах.

Для получения портландцемента составляют цементную шихту: портландцементный клинкер, двухводный гипс и активная минеральная добавка (при необходимости). Кроме того, при помоле вводят другие добавки: интенсификаторы помола; пластифицирующие или гидрофобизирующие вещества, обеспечивающие получение специальных свойств портландцемента. Помол цементной шихты осуществляют при суммарной влажности – не более 1,5%. Допустимая влажность гипса 10%, активной минеральной добавки – 2% (портландцемент) и 1% (шлакопортландцемент). Активная минеральная добавка подвергается высушиванию перед помолом, так как зачастую естественная влажность превышает допустимые значения. Помол портландцемента ведут до остатка на сите № 008 не более 15%.

Портландцемент, полученный в мельнице, направляется посредством системы пневмотранспорта в силосы. Количество силосов определяется ассортиментом и суточной выработкой цемента. Объем склада цемента рассчитан на 10–20 сут, за этот период определяют физико-механические характеристики цемента, его марку, происходит улучшение свойств цемента (удлиняются сроки схватывания).

*Цементный силос* – железобетонный (реже металлический) резервуар диаметром 8 – 18 м (чаще 12 и 18 м), высотой 20 – 30 м. Масса цемента в силосе зависит от вида вяжущего, степени уплотнения и составляет 2500 – 10000 т. Силосы устанавливают блоками, например, по 4 силоса в каждом блоке в 2 ряда (диаметр до 12 м). Стенки силосов зачастую покрывают гидроизоляционной поливинилхлоридной пленкой для защиты от воздействия воды, воздуха.

При хранении цемента в силосе наблюдается сводообразование, появление «нор», образование «мостиков» в конусной части, прилипание цемента к стенкам.

Отгрузку цемента осуществляют навалом и в затаренном виде. Для транспортировки цемента навалом используют специальные железнодорожные вагоны, цистерны, автоцементовозы.

Для отправки цемента *в таре* применяют:

- многослойные мешки из натроноцеллюлозной бумаги (крафт – бумаги), непромокаемой и выдерживающей температуры до 150<sup>0</sup>С; массой 25, 50 кг;
- пакеты из мешков общей массой 500 – 2000 кг на поддонах, «одетых» в термоусадочную пленку;
- пакеты из мешков по бесподдоной технологии с применением контрчехла;
- мягкие контейнеры типа «биг – бэг» массой 1000 – 1500 кг.

Упаковка мешков в пакеты обеспечивает герметичность, водонепроницае-



мость, удобство погрузочно – разгрузочных работ, гарантию сохранения качества цемента [24-26].

Каждая партия цемента, отправляемая потребителю, снабжается паспортом. В паспорте указывают: название завода; номер паспорта и партии; год, месяц и число отправки цемента; масса партии; название цемента, его марка, строительные-технические свойства, вид и количество минеральной добавки, указания о соответствии цемента требованиям стандарта.

#### 4.5 Гидратация и твердение портландцемента

При затворении водой цементный порошок образует пластичное тесто, которое постепенно теряет свою подвижность, загустевает и уплотняется, превращаясь в плотное тело, не имеющее вначале существенной прочности. Такие преобразования цементного теста характеризуют *процесс схватывания*. В последующем плотное тело упрочняется, приобретает значительную механическую прочность. Такие превращения материала называют *процессом твердения*.

Схватывание (первая стадия твердения) и твердение – результат физико-химических явлений: гидратации, образования гидратов, формирования гелекристаллического конгломерата – цементного камня.

##### 4.5.1 Процессы, протекающие при гидратации

*Гидратация* – химическая реакция присоединения веществом воды с образованием новых соединений – гидратов. Сцепление новообразований между собой обеспечивает формирование структуры.

Гидратация портландцемента – совокупность процессов гидратации отдельных клинкерных фаз, которая зависит от состава и химической активности исходных клинкерных соединений.

Поверхность кристаллов клинкера имеет множество различных дефектов, которые обеспечивают им высокую химическую активность. При соприкосновении поверхности кристалла с водой происходят следующие преобразования:

- адсорбция молекул воды на поверхности кристаллов; частичная диссоциация воды с образованием ионов  $H^+$  и  $OH^-$  ;
- взаимодействие ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  и диполей  $H_2O$  с активными центрами поверхности кристаллов;
- ионный обмен, приводящий к переходу с поверхности кристаллов ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  в водный раствор; присоединение  $H^+$ ,  $OH^-$  к другой части элементов кристаллов с образованием первичных зародышей  $Ca(OH)_2$ ,  $CaH_x$ ,  $C_xS_yH_2$  и др; насыщение и пересыщение водного раствора ионами;
- кристаллизация новообразований из пересыщенных водных растворов.

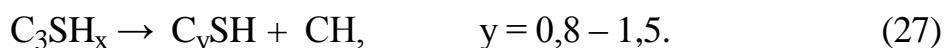
*Гидратация трехкальцевого силиката  $C_3S$* . При взаимодействии  $C_3S$  с водой одновременно происходят гидратация и гидролиз. Продуктами гидратации  $C_3S$  являются портландит  $Ca(OH)_2$  (обозначен СН) и гидросиликаты кальция (ГСК) переменного состава  $CaO_{0,8-1,5} \cdot SiO_2 \cdot H_2O_{1-2,5}$ .

Выделяют *четыре периода* гидратации  $C_3S$ :

1 период – *быстрая гидратация* – выделение первичного гидросиликата кальция, образующего пленку на частицах  $C_3S$ :

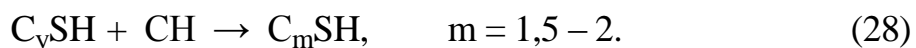


2 период – *индукционный* – наличие пленки замедляет гидратацию; происходит распад первичного гидрата:



Рост кристаллов гидросиликатов кальция и портландита под пленкой вызывает ее разрушение. Это открывает доступ воды к негидратированной части зерен.

3 период – *ускорение гидратации* – растущие кристаллы быстро поглощают вновь образованные гидраты:



4 период – *постепенное снижение скорости гидратации* – за счет образования новых оболочек вокруг зерен  $C_3S$ . Внутренние слои оболочки состоят из аморфной гелеобразной массы, поверхностные слои образованы кристаллами. Период активации гидратации сменяется последующим торможением.

Гидратация  $C_3S$  зависит от степени деформации кристаллической решетки, от вида и концентрации примесей (гидратация алита протекает активнее, чем гидратация трехкальциевого силиката). На скорость гидратации  $C_3S$  влияют химические добавки (например, хлориды, гипс, щелочные сульфаты ускоряют процесс). Присутствие других фаз (например,  $Ca(OH)_2$ ,  $C_3A$ ) способно замедлить процесс. Увеличение температуры воды и окружающей среды интенсифицирует гидратацию  $C_3S$ : например, при повышении температуры от  $25^{\circ}C$  до  $50^{\circ}C$  степень гидратации возрастает вдвое (в возрасте 12 ч).

Уравнения гидратации алита указывают, что гидратация других фаз клинкера протекает в среде, насыщенной  $Ca(OH)_2$ , поэтому их гидролизу частично или полностью подавляется.

*Гидратация двухкальциевого силиката  $C_2S$* . Процесс протекает медленно и завершается через 5 – 6 лет. При гидратации образуются гидросиликаты кальция и ограниченное количество портландита. Общая схема реакции:



Кристаллы  $C_2S$  в воде быстро покрываются субмикрорекристаллической оболочкой, которая по мере гидратации утолщается, но не отслаивается, как у  $C_3S$ . Первичные кристаллы гидросиликатов кальция преобразуются в пластинчатые. Оптимальные количества примесных оксидов бария, фосфора, железа, хрома,

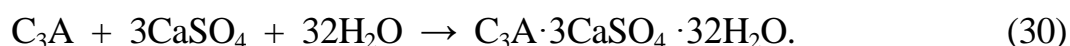
натрия повышают гидратационную активность фазы. Гидратация  $C_2S$  ускоряется при введении добавок  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ .

*Гидратация трехкальциевого алюмината  $C_3A$ .* Процесс протекает весьма быстро и может вызвать резкое схватывание молотого клинкера. При взаимодействии фазы с водой образуются гидроалюминаты кальция (ГАК) различного состава, которые формируют рыхлую оболочку на поверхности зерен  $C_3A$ . Оболочка не препятствует проникновению воды к негидратированной части зерна, поэтому гидратация протекает энергично и практически завершается в первые сутки.

В начальный период гидратации образуются в основном пластинчатые гидроалюминаты кальция  $C_4AH_{19}$ ,  $C_2AH_8$ , а также кубический  $C_3AH_6$  и гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

Пластинчатые гидроалюминаты кальция неустойчивы. С течением времени, особенно под влиянием повышенной температуры (более  $25^{\circ}C$ ), эти гидраты распадаются с образованием  $C_3AH_6$ ,  $Ca(OH)_2$  и  $H_2O$ .

На гидратацию  $C_3A$  большое влияние оказывает гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , который вводят при помолу цемента для замедления схватывания. Наличие гипса обеспечивает образование гидросульфалюмината кальция (ГСАК), называемого *эттрингитом*  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ :



Эттрингит выделяется в виде игольчатых или призматических кристаллов, которые образуют слой на поверхности зерен  $C_3A$ . Слой эттрингита тормозит гидратацию  $C_3S$  и замедляет на 3 – 5 ч схватывание цементного теста.

Эттрингит участвует в формировании первичного каркаса цементного камня, обеспечивает его упрочнение в ранние сроки.

Если эттрингит образуется в *уже затвердевшем* цементном камне (запоздавшее формирование), то возникают сильные напряжения и наблюдаются деформации, приводящие к снижению прочности или разрушению структуры. Это обусловлено тем, что объем кристалла эттрингита в 7,5 раз больше объема исходной алюминатной фазы. Поэтому образование вторичного эттрингита в цементном камне *недопустимо*.

На гидратацию  $C_3A$  влияют также химические добавки, растворимые в воде (хлориды, сульфаты, нитраты).

*Гидратация алюмоферритов кальция  $C_4AF$ .* Процесс протекает по многообразным сложным схемам с образованием гидратов различного состава. Состав и свойства продуктов гидратации алюмоферритов кальция достаточно близки к таковыми алюминатной фазы. При гидратации  $C_4AF$  образуются  $C_4AFH_{13}$ ,  $C_3(A,F)H_6$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ ; возможно появление  $C_2AH_8$ ,  $C_4(A,F)H_{19}$ . Температура влияет на состав гидратов: при температуре выше  $25^{\circ}C$  формируется твердый раствор кубических  $C_3AH_6$  и  $C_3FH_6$ . Значительная скорость гидратации  $C_4AF$  характерна в начальный период. В дальнейшем этому препятствует оболочка кристаллогидратов и геля гидроксида железа.

*Гидратация CaO и MgO.* Свободные оксиды кальция и магния, содержащиеся в клинкере, отличаются большой плотностью, что обусловлено высокой температурой спекания. По этой причине гидратация CaO и MgO протекает очень медленно и продолжается в уже сформированных изделиях. Продукты гидратации Ca(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> характеризуются большим объемом по сравнению с исходными фазами, поэтому наличие свободных CaO и MgO является причиной *неравномерного изменения объема цементного камня* (трещинообразование, разрушение) в отдаленные сроки твердения.

*Гидратация портландцемента.* Процесс происходит в соответствии с принципами, изложенными в разделе 1.4. Процесс гидратации портландцемента может быть разделен на три основных периода, между которыми затруднительно провести четкие временные границы.

*Первый период* – начальный (ранний) – протекает в течение 1 – 3 ч с момента затворения. При соприкосновении цементных частиц с водой на контактной поверхности протекают реакции растворения клинкерных фаз, происходит насыщение воды ионами. В течение первых нескольких минут вода пересыщается ионами Ca<sup>2+</sup>, насыщается ионами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>; в раствор переходят небольшие количества ионов Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. В начальный период гидратации активную роль играют алит и трехкальциевый алюминат (рисунки 16, 17).

Ионный состав воды в цементном тесте с течением времени меняется в зависимости от состава, дисперсности цемента.

После достижения состояния пересыщения из раствора кристаллизуются Ca(OH)<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O. К концу периода появляются первичные гидросиликаты кальция длиноволокнистой структуры (рисунок 16). Продукты гидратации образуют оболочки на зернах исходного цемента. В первый период упрочнение систем не происходит, гидратация носит как бы скрытый характер.

*Второй период* – завершение формирования этtringита (схватывание). Начинается примерно через 1 ч после затворения цемента водой по мере накопления тонкодисперсных кристаллов гидросиликатов кальция. Продолжительность периода около 24 ч. В первые часы второго периода реакции гидратации заторможены из-за оболочек вокруг зерен цемента. Затем в результате разрушения оболочек растущими под ними кристаллами этtringита и портландита процесс гидратации вновь ускоряется.

Кристаллы гидросиликатов кальция формируются преимущественно в виде длинных волокон, которые свободно прорастают через поры, постепенно заполняя их. Одновременно с кристаллами образуется значительное количество тоберморитового геля. Пористая матрица цементного теста постепенно упрочняется и заполняется гидратами.

Второй период характеризуется снижением подвижности твердых частиц и схватыванием цементного теста. В этот период формируется основной кристаллический каркас твердеющего цементного камня.

*Третий период* – конечный – протекает до полной гидратации. Скорость гидратации лимитируется диффузией молекул воды через оболочки на исходных



1 –  $\text{Ca(OH)}_2$ , 2 – гидросиликат кальция CSH, 3 – этtringит, 4 – объем пор

Рисунок 16 – Изменение содержания гидратных фаз и формирование структуры при твердении портландцемента

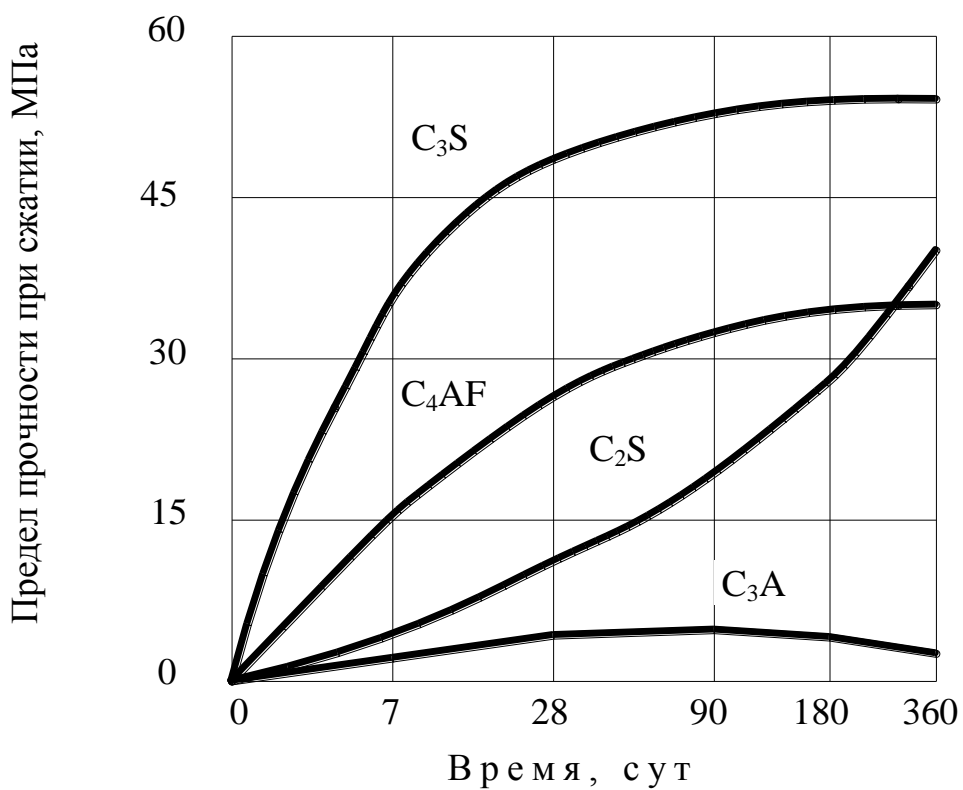


Рисунок 17 – Изменение прочности монофазного камня во времени

зернах цемента. Продукты гидратации постепенно заполняют поры цементного камня, его структура уплотняется (рисунок 16). Основную роль при этом играют  $C_3S$ , а позднее и  $C_2S$ , обеспечивая интенсивное образование гидросиликатов кальция. Формируется значительное количество тоберморитового геля – тонкодисперсных игольчатых и пластинчатых кристаллов гидросиликатов кальция.

Третий период характеризуется уплотнением и стабилизацией структуры.

Вклад отдельных клинкерных фаз в упрочнение цементного камня зависит от их гидратационной активности и свойств продуктов гидратации (рисунок 17).

#### **4.5.2 Свойства цементного теста**

*Цементное тесто* – концентрированная водная суспензия, характеризуется вязкостью, коагуляционной структурой.

Цементное тесто состоит из непрореагировавших (исходных) частиц цемента; пространства между ними, заполненного водным раствором (вода, насыщенная ионами клинкерных фаз); единичных кристалликов портландита и этtringита.

При приготовлении цементного теста вода заполняет пространства между зернами цемента и образует вокруг них *водные оболочки*. Толщина этих оболочек определяет вязкие свойства цементного теста, влияет на его подвижность. По мере гидратации на частицах цемента образуются *пленки из продуктов гидратации*. Пленки гидратов постепенно утолщаются, а водные оболочки становятся тонкими (рисунок 18). Межзерновое пространство постепенно заполняется частицами гидратов, которые сцепляются между собой и скрепляют зерна негидратированного цемента. Цементное тесто теряет пластичность.

С течением времени взаимодействия цемента с водой протекают следующие изменения в цементном тесте:

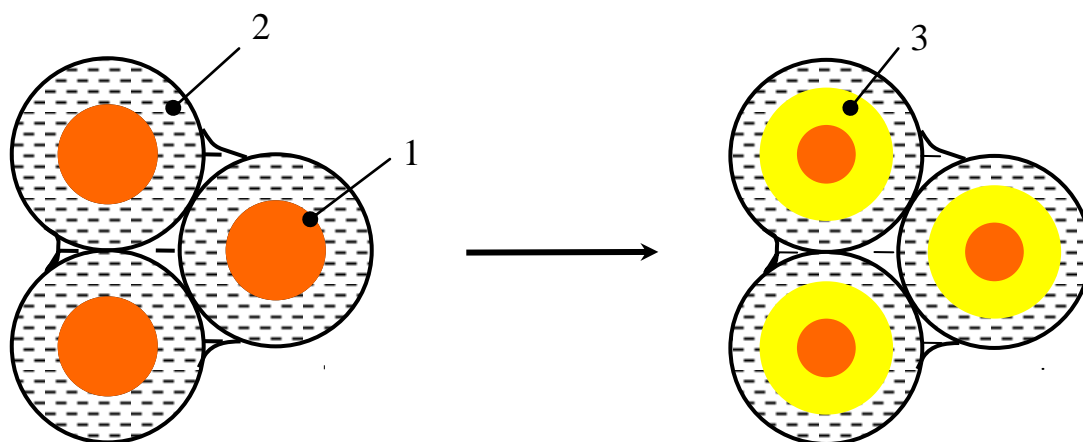
- увеличивается масса твердой фазы за счет образования гидратов;
- уменьшается количество жидкой фазы за счет связывания воды в гидраты;
- изменяются размеры частиц твердой фазы: исходные зерна уменьшаются в размерах, а частицы гидратов постепенно укрупняются; поскольку размеры частиц гидратов меньше чем исходные, то общее количество частиц в системе значительно увеличивается.

Указанные изменения отражаются на физических свойствах системы: из подвижной высокотекучей массы она постепенно преобразуется в малоподвижную пастообразную массу, а с течением времени превращается в плотное камневидное тело.

Основные свойства цементного теста: нормальная густота, схватывание, тиксотропность, водоотделение, контракция, тепловыделение.

*Нормальная густота* цементного теста составляет 23 – 28 % и зависит от фазового состава клинкера, вещественного состава цемента, тонкости его помола, состояния воды затворения, наличия химических добавок.

С увеличением тонкости помола нормальная густота повышается, поскольку возрастает удельная поверхность частиц, которую необходимо окру-



1 – зерно цемента, 2 – водная оболочка, 3 – пленка гидратов

Рисунок 18 – Изменение состава и структуры цементного теста

жить водными оболочками определенной толщины. Чрезмерно тонкий помол нецелесообразен, так как вызывает увеличение водопотребности и доли избыточной воды. Для формирования плотного цементного камня стремятся снизить расход воды для получения теста нормальной густоты, например, за счет *пластифицирующих* добавок.

*Схватывание* цементного теста зависит от фазового состава клинкера (с увеличением доли  $C_3A$  ускоряется), содержания гипса, тонкости помола цемента, наличия минеральных и химических добавок, содержания воды. Следовательно, схватывание определяется в основном факторами, влияющими на процессы гидратации.

При затворении цемента иногда наблюдаются *аномальные* явления: ложное схватывание, тенденция к быстрому схватыванию, быстрое схватывание.

*Ложное схватывание* – практически мгновенное загустевание цементного теста, которое после дополнительного перемешивания приобретает нормальные сроки схватывания. Различают полное и частичное ложное схватывание. Дефектом цемента является *полное ложное схватывание* – полная, но обратимая потеря подвижности цементного теста вскоре после затворения. Применение такого цемента вызывает загустевание бетонной смеси при транспортировке или во время перемешивания. Для предотвращения такого явления увеличивают расход воды, что приводит к снижению качества бетона. Причины ложного схватывания: дегидратация двуводного гипса, вызванная повышением температуры цемента при помолу; наличие свободного  $CaO$  в клинкере; присутствие щелочей в цементе. При ложном схватывании в цемент вводят пластифицирующие добавки, увеличивают длительность перемешивания.

*Тенденция к быстрому схватыванию* – частичная необратимая потеря подвижности цементного теста вскоре после затворения. Наблюдается после дли-

тельного хранения в сухой среде цемента, склонного к ложному схватыванию.

*Быстрое схватывание* – полная необратимая потеря подвижности, наступающая раньше установленного стандартом срока. Главная причина получения цемента-быстряка – недостаток гипса, введенного при помоле.

*Тиксотропная способность* цементного теста проявляется после затворения и в начале гидратации. При механическом воздействии нарушаются связи между гидратными образованиями, тесто приобретает подвижность. Это широко используется в технологии изготовления изделий из малоподвижных и жестких смесей, которые формуют с использованием вибрационных и других воздействий. Тиксотропия цементного теста возрастает с увеличением доли  $C_3A$ , снижения водоцементного отношения.

*Водоотделение* – расслоение цементного теста в результате седиментации (осаждения) твердых частиц. Водоотделение выразительно в массах с повышенным содержанием воды. Высокое водоотделение – отрицательное явление, потому что приводит к образованию неоднородных бетонных смесей и изделий из бетона, увеличивает проницаемость бетона, ухудшает сцепление цементного теста с заполнителем, арматурой. Водоотделение зависит от вида и содержания гипса в цементе, фазового состава клинкера, наличия и вида минеральных и химических добавок, тонкости помола цемента.

*Контракция* – химическая усушка (сжатие, стяжка); процесс уменьшения абсолютного объема системы «цемент – вода» вследствие гидратации.

В процессе взаимодействия цемента с водой образуются гидраты. Объем гидратов почти в 2 раза больше объема исходного цемента. Однако первоначальный суммарный объем (объем цемента + объем воды) превышает объем гидратированного цемента. Часть воды затворения переходит в «твердое» состояние, образуя гидраты (рисунок 19).

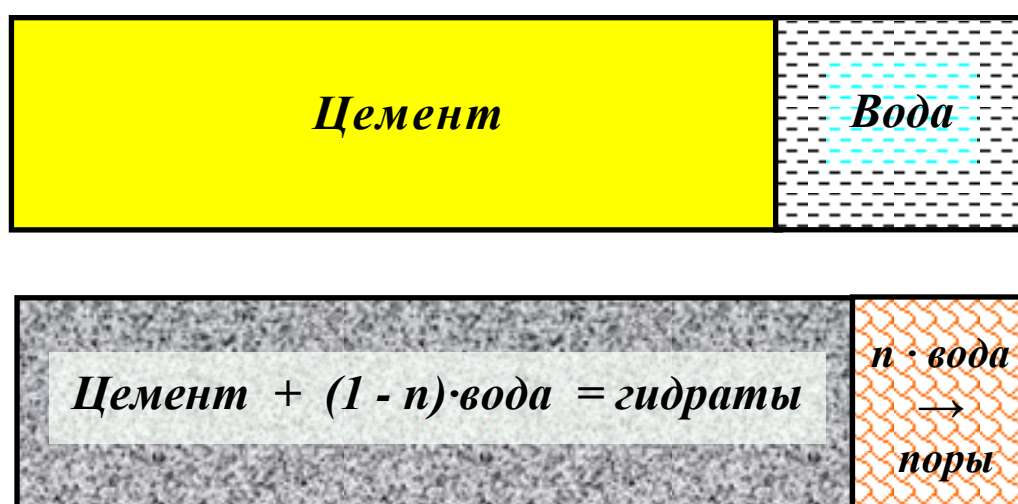


Рисунок 19 – Изменение объемов составляющих цементного теста при контракции



Абсолютный объем системы не сопровождается сокращением внешнего объема цементного теста. В начале взаимодействия цемента с водой, когда тесто еще пластично и могло бы уменьшиться в объеме, контракция незначительна. В последующем контракция возрастает, но схватившееся к тому времени тесто сохраняет свой внешний объем. Поэтому результатом контракции являются поры, заполненные воздухом (или водой). *Контракционные поры* выполняют функцию амортизатора при возникновении напряженного состояния в бетоне (при тепловлажностной обработке, при замораживании воды и др.). Контракция зависит от фазового состава клинкера (увеличивается при повышении содержания  $C_3A$ ), возрастает с увеличением тонкости помола и водоцементного отношения.

*Тепловыделение* – наблюдается в цементном тесте и в цементе камня. Тепловыделение – следствие гидратации клинкерных фаз, которая является экзотермическим процессом. Тепловыделение зависит от фазового состава клинкера (таблица 11) [4].

Скорость гидратации цемента меняется с течением времени, поэтому основное количество тепла начинает выделяться с началом схватывания в течение первых 3 – 7 сут, но тепловыделение продолжается до завершения гидратации.

Таблица 11 – Теплота и скорость гидратации фаз портландцементного клинкера

Фаза	Теплота гидратации, кДж/кг	Степень гидратации фаз, %, в возрасте, сут			
		1	3	10	28
$C_3S$	350 – 500	25 – 35	не опр.	55 – 65	78 – 80
$C_2S$	260	5 – 10	не опр.	10 – 20	30 – 50
$C_3A$	860 – 1090	70 – 80	не опр.	не опр.	не опр.
$C_4AF$	1450 (эттрингит) 419	не опр.	50 – 70	80 – 90	не опр.

Ввиду сравнительно низкой теплопроводности бетона тепло слабо рассеивается в первые недели после укладки бетонной смеси, и температура массы поднимается на 40 – 50 °С выше температуры окружающей среды. При зимнем бетонировании тепловыделение способствует развитию гидратации и твердения, играет положительную роль. В других условиях (твердение при нормальных и повышенных температурах, например, при тепловлажностной обработке) тепловыделение способно вызвать термонапряжения в массе бетона. В результате возникают трещины, приводящие к разрушению.

Температура разогрева массы зависит от фазового состава клинкера (таблица 11), от тонкости помола цемента, наличия в нем минеральных и химических добавок, от температуры среды, а также от доли цемента в бетоне,

толщины массива. Например, бетон с содержанием цемента  $350 \text{ кг/м}^3$ , нагревается до  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , а бетон с расходом цемента  $200 \text{ кг/м}^3$  нагревается до  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  [27]. Тепловыделение вынуждает ограничивать массу одновременно укладываемого бетона, сооружать температурные швы в строениях, использовать цементы с пониженным содержанием  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_3\text{S}$ , применять грубомолотые цементы с добавками инертных наполнителей (зола – унос, доменные шлаки, пуццоланы). Интенсивность тепловыделения учитывают при назначении режима тепло-влажностной обработки бетонных изделий.

#### 4.6 Цементный камень: состав, структура, свойства

*Цементный камень* – высокогетерогенная (неоднородная) система, состоящая из твердой фазы, жидкой фазы (тонкораспределенной воды) и пор, заполненных воздухом или водой.

Строение цементного камня напоминает бетон, В.Н.Юнг назвал цементный камень *микробетоном*.

Все три составляющие цементного камня *непрерывно изменяются с течением времени*.

*Твердая фаза* цементного камня представлена продуктами гидратации и негидратированными остатками цементных частиц. Количество негидратированных частиц зависит от состава фаз, дисперсности исходных зерен, количества воды затворения, условий и продолжительности твердения цементного камня. Например, через 7 суток зерна цемента реагируют на глубину 3 мкм, а к 6 месяцам на глубину 10 мкм. Исследования цементного камня, твердевшего 137 лет, обнаружили в нем негидратированные частицы  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ . Крупные частицы цемента (более 10 мкм) гидратируются только с поверхности, ядра остаются нетронутыми водой, выполняя функцию микронаполнителя. Наличие негидратированных частиц в цементном камне длительного твердения свидетельствует о неполноте использования вяжущего потенциала цемента.

##### 4.6.1 Продукты гидратации – составляющая цементного камня

Продукты гидратации портландцемента представлены кристаллическими и аморфными (гелевыми) частицами при примерном соотношении гидратов  $60 - 70\% : 30 - 40\%$ .

Основным структурообразующим элементом цементного камня являются *гидросиликаты кальция* (ГСК), образованные при гидратации алита  $\text{C}_3\text{S}$  и белита  $\text{C}_2\text{S}$ . На долю гидросиликатов кальция приходится около 75% объема гидратов. ГСК характеризуются переменным составом, различной структурой и степенью закристаллизованности. Состав ГСК зависит от условий гидратации: состояния исходных фаз, количества воды, температуры среды, длительности. Состав ГСК характеризуют *основностью* – отношением  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ . *Низкоосновные* ГСК характеризуются  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,8 - 1,5$ , имеют преимущественно слоистую форму частиц. *Высокоосновные* ГСК характеризуются  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,5 - 2,0$

и выше, имеют волокнистое строение частиц. Гидросиликаты кальция с низкой основностью имеют вдвое большую прочность при растяжении по сравнению с высокоосновными фазами. Причина такого различия прочностных свойств – уменьшение в высокоосновных ГСК доли сильной ковалентной связи (Si – O) и возрастание влияния слабой ионной связи (Ca – O). Считают, что по структуре ГСК близки природному минералу тобермориту ( $C_5S_6H_5$  – примерный состав). Однако, учитывая отличия в составе, параметрах кристаллической решетки, ГСК цементного камня называют тоберморитоподобными фазами.

ГСК разделяют на виды:

- *слабозакристаллизованные тобермориты* с условным обозначением: CSH (I) с  $CaO : SiO_2 = 0,8 - 1,5$  и CSH (II) с  $CaO : SiO_2 = 1,5 - 2,0$ ; CSH (I) характеризуется содержанием 0,5 – 2,5 молекул  $H_2O$ , тонкопластинчатыми частицами, зачастую скрученными; CSH (II) содержит 2 – 4 молекулы  $H_2O$  и имеет форму отдельных волокон и их пучков;

- *тоберморитовый гель* с  $CaO : SiO_2 \geq 1,5$ , представляющий совокупность хлопьев или агрегированную массу из округлых трубчатых, чешуйчатых, волокнистых частиц размером не более 0,1– 1,0 мкм.

*Кристаллические* ГСК образуются, как правило, при тепловой обработке, при длительном твердении. *Гелеобразные* ГСК преобладают в цементном камне нормального твердения. Слоистое строение ГСК обуславливает поглощение и отделение части воды без разрушения, что сопровождается набуханием и усадкой бетона.

Размер частиц ГСК зачастую не превышает 1 мкм. Удельная поверхность частиц ГСК 350 – 450  $m^2/g$ . Чем больше удельная поверхность гидратов, тем выше связующая способность цемента.

Наряду с гидросиликатами кальция, кристаллическую основу цементного камня формируют портландит  $Ca(OH)_2$  (15 – 20% общего количества кристаллогидратов), этtringит, гидроалюминаты кальция. Пластинчатые, тонкие, быстро растущие кристаллы портландита, призматические и игольчатые кристаллы этtringита, волокнистые и другие частицы гидросиликатов кальция, сростки отдельных кристаллов формируют *кристаллический каркас* цементного камня – композиционного материала.

#### **4.6.2 Структура цементного камня**

*Цементный камень – пористо – капиллярное тело.* Общая пористость в среднем составляет 30% (25 – 50% при В/Ц = 0,35 – 0,70).

По характеру образования поры различают:

- *капилляры и макрокапилляры* – формируются за счет избытка воды, имеют сравнительно крупные размеры, содержат свободную воду;

- *микрокапилляры* – возникают при формировании структуры цементного камня за счет воды, удерживаемой адсорбционными и капиллярными силами; при деструкции; при перекристаллизации гидратов;

- *контракционные поры* – результат химической усадки системы «цемент – вода» (раздел 4.5.2);

- *ультрамикрокапилляры и поры геля* – составляющая структуры гелевых гидратов.

Кроме того, возможно образование пор из-за несовершенного перемешивания, плохого уплотнения и нарушения режима твердения цементного теста.

По *размеру* поры классифицируют:

- *ультрамалые, межкристаллитные* – не более 1 нм ( $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$ );

- *микропоры, гелевые поры, сверхмалые* – 1 – 10 нм;

- поры между частицами геля, капиллярные поры – 10 – 100 нм;

- *макропоры* – крупнее 1000 нм.

Пористость цементного камня меняется с течением времени твердения. В ранние сроки основная масса пор – макрокапилляры. С увеличением времени твердения суммарная пористость уменьшается: цементный камень уплотняется, так как объем продуктов гидратации больше объема исходного цемента. При этом объем мелких и ультрамалых пор возрастает за счет увеличения в твердой фазе геля (гель заполняет крупные поры, их число сокращается).

Поры – неотъемлемая часть структуры цементного камня, обусловленная характером гидратации и твердения. Полное исключение пор невозможно. Для обеспечения высоких технических характеристик цементного камня предпочтительно: минимальный объем общей пористости, замкнутые, мелкие, равномерно распределенные поры.

Пористость цементного камня зависит от дисперсности, фазового и вещественного состава цемента, водоцементного отношения, температурного режима и продолжительности твердения, степени и скорости гидратации цемента, состава гидратов.

### **4.6.3 Формирование прочности цементного камня**

Прочность цементного камня – результат твердения портландцемента, которое достигается за счет связывания отдельных гидратов в конгломератную структуру.

В формировании прочности цементного камня выделяют два этапа:

- *1 этап* – появление *кристаллических* гидратов (портландит, этtringит, гидросиликаты и гидроалюминаты кальция), рост размеров кристаллов, срастание кристаллов, увеличение числа контактов между ними. В результате из отдельных кристаллов образуются агрегаты, которые затем объединяются в пространственный каркас. На 1 этапе ведущая роль в формировании и упрочнении цементного камня принадлежит *кристаллическим* гидратам.

- *2 этап* – в уже сформированном каркасе цементного камня продолжают рост числа кристаллов и их укрупнение, увеличивается закристаллизованность, появляется значительное количество гелеобразных гидратов. Укрупнение кристаллов сопровождается уменьшением числа и площади контактов. Все эти процессы происходят в жесткой структуре и поэтому вызывают внутренние

напряжения. Как результат – возможность появления трещин, снижение прочности структуры. На 2 этапе возникает конфликтная ситуация – появление крупных прочных кристаллов вызывает нарушение целостности структуры цементного камня (*деструктивные процессы*). Следовательно, кристаллические гидраты играют отрицательную роль на 2 этапе. Упрочнение цементного камня в этот период достигается за счет гелеобразных гидратов. *Гель* – пластичная матрица, которая предотвращает деструктивные процессы и обеспечивает реализацию прочности хрупких кристаллов путем их соединения в конгломерат.

Функции *гелеобразных* гидратов в структуре цементного камня:

- элемент структуры, обладающий определенной прочностью;
- заполнение пор, кольматация трещин, «залечивание» дефектов структуры цементного камня;
- соединение кристаллов в конгломерат без жесткого закрепления элементов структуры; это снижает напряжения в цементном камне, предотвращает деструкцию.

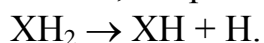
Следовательно, для стабильного упрочнения цементного камня необходимо: в ранние сроки (до 3 суток) формирование большого количества кристаллических гидратов; в последующем (после 7 суток) преобладание гелеобразных гидратов. Наибольшие значения прочности цементного камня характерны для структуры, состоящей из 60 – 65% кристаллических гидратов и 35 – 40% гелей. Повышение доли кристаллогидратов сопровождается снижением прочности цементного камня. Уменьшение кристаллогидратной составляющей вызывает замедление темпов упрочнения.

Твердение цементного камня сопровождается не только его упрочнением, наблюдаются периоды замедления роста и даже сброса прочности. Это обусловлено *деструктивными процессами*, причинами которых являются:

- *внутренние напряжения*, возникающие при быстром увеличении объема твердой фазы за счет ускоренной гидратации, при формировании значительного количества кристаллогидратов;

- *перекристаллизация* – превращение первичных кристаллогидратов, обладающих лучшей армирующей способностью, во вторичные гидраты, например,  $3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$  ;

- увеличение пористости цементного камня в результате фазовых превращений, сопровождающихся выделением воды, разрыхлением структуры:



#### **4.6.4 Факторы, влияющие на гидратацию, твердение и прочностные свойства портландцемента**

Гидратация, твердение, упрочнение – тесно связанные процессы. Факторы, влияющие на гидратацию, изменяют также ход твердения. Однако характер влияния фактора на гидратацию и твердение не всегда однозначен.

Процессы гидратации и твердения в первую очередь зависят от состава цемента: фазового, вещественного и дисперсного.

*Фазовый состав портландцементного клинкера.* С увеличением доли  $C_3S$  и  $C_3A$  гидратация цемента ускоряется, интенсифицируется начальное твердение. Однако при весьма высоких содержаниях  $C_3S$  и  $C_3A$  наблюдается замедление роста прочности в поздний период, возможны сбросы прочности. Поэтому максимальное содержание фаз ограничивают значениями 65 – 75%  $C_3S$ , 12 – 14%  $C_3A$ . Фазы  $C_2S$ ,  $C_4AF$  обеспечивают рост прочности цементного камня в отдаленные сроки твердения.

*Вещественный состав цемента.* Оптимальные концентрации двуводного гипса способствуют регулированию сроков схватывания и ускорению твердения цемента на раннем этапе.

Введение активной минеральной добавки (АМД) ускоряет гидратацию цемента, однако скорость твердения и показатели прочности цементного камня имеют тенденцию к уменьшению (особенно при повышенной доле АМД).

*Дисперсный состав цемента.* Чем тоньше частицы цемента, тем быстрее протекает гидратация и интенсивнее процессы твердения. Это обусловлено большей площадью взаимодействия цемента и воды; наличием активированной поверхности цемента (тонкий помол нарушает кристаллическую структуру); небольшой толщиной экранирующих оболочек на зернах цемента.

Однако чрезмерное тонкое измельчение цемента приводит к снижению темпов позднего твердения и значений абсолютной прочности камня. Это обусловлено следующими причинами:

- рыхлостью структуры цементного камня, связанной с образованием многочисленных пор за счет увеличения водопотребности тонкомолотого порошка;
- меньшей площадью контактов между гидратами – крупными, быстро сформированными кристаллами;
- деструктивными процессами (раздел 4.6.3).

Кроме того, сроки хранения тонкомолотых вяжущих ограничены из – за быстрой потери активности. На поверхности цементных частиц образуются пленки из гидратов, возникших при взаимодействии цемента с парами воды.

Для получения быстротвердеющего высокопрочного цемента необходимо: размер зерен 3 – 30 мкм; удельная поверхность 350 – 450 м<sup>2</sup>/кг (с учетом фазового состава клинкера).

Характер процессов гидратации и твердения цемента существенно зависит от состава исходной массы и внешних условий: водоцементного отношения, наличия химических добавок, температуры и влажности окружающей фазы.

*Водоцементное отношение (В/Ц).* Значения В/Ц должны обеспечить необходимое количество воды для гидратации цемента и для получения удобоформуемого пластичного теста. Обеспечение последнего сопровождается образованием избытка воды (раздел 1.3). Обилие воды затворения обеспечивает условия для ускоренной гидратации цемента, однако формирующийся камень медленно упрочняется и имеет невысокие значения прочности из-за большого количества капиллярных пор в структуре.

*Химические добавки.* Присутствие в воде затворения даже небольших количеств растворенных веществ может изменить скорость гидратации, состав гидратов, ход процесса твердения.

Добавки, вводимые в цемент при помоле или при затвердении водой, предназначены с целью:

- снижения водопотребности или разжижения цементных систем (пластифицирующие);
- регулирования сроков схватывания путем ускорения или замедления процессов гидратации;
- ускорения твердения, например, добавка  $\text{CaCl}_2$ ;
- интенсификации твердения при пониженных температурах, например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;
- регулирования пористости структуры цементного камня (для минимизации пор или для образования мелких замкнутых воздушных пор).

Скорость гидратации и твердения зависит также от состояния (структуры) воды. Например, вода, обработанная магнитным или электрическим полем, способна ускорить гидратации, увеличить прочность камня.

Во избежание влияния вредных примесей на процессы гидратации и твердения осуществляют предварительный контроль состава воды в соответствии с нормативными требованиями.

*Температура и влажность окружающей фазы.* Нормальные условия твердения цемента: температура  $20 \pm 2$  °С, влажность 90 – 100%. Важнейшим условием для гидратации и твердения является наличие воды в жидком состоянии в период активного протекания процессов. При испарении воды (наблюдается при влажности среды 40% и ниже) гидратация и твердение прекращаются.

При *понижении* температуры до 10 °С и до «–» 1 °С скорость гидратации и твердения резко уменьшается в 2 – 3 раза. Например, степень гидратации цемента составляет 18 – 26% при «–» 1 °С; 5 – 6% при «–» 5 °С; 1 – 2% при «–» 20 °С. Это обусловлено уменьшением скорости растворения клинкерных фаз в воде, превращением большей части воды в лед. Причем, чем ниже активность цемента и выше В/Ц, тем ниже скорость гидратации и твердения. Для ускорения твердения материалов в условиях низких температур рекомендуют использовать быстротвердеющие цементы с 55 – 60%  $\text{C}_3\text{S}$ , 10 – 13%  $\text{C}_3\text{A}$ ; цементы, измельченные до удельной поверхности 400 – 500 м<sup>2</sup>/ кг. Кроме того, в воду затворения вводят химические добавки, ускоряющие гидратацию и твердение; снижающие температуру замерзания воды.

При *повышении* температуры в интервале 20 – 100 °С, а особенно до 175 – 200 °С (автоклавная обработка) скорость гидратации значительно возрастает [28]. При повышении температуры среды до 100 °С механизм гидратации остается прежним. Состав гидратов изменяется мало. Однако структура цементного камня претерпевает существенные изменения: огрубляется за счет повышения степени закристаллизованности фаз и укрупнения кристаллов.

В результате этих преобразований, а также перекристаллизации неустойчивых гидратов возможны деструктивные процессы, снижающие прочность камня.

Влияние повышенной температуры на скорость гидратации широко используют на практике при производстве железобетонных изделий. Тепло-влажностная обработка – эффективный способ ускорения твердения бетона [28]. Однако во избежание отрицательного влияния повышенной температуры на свойства бетона режим твердения выбирают с учетом фазового состава клинкера, вещественного состава цемента, активности цемента, наличия химических добавок, соотношения В/Ц [28]. Например, для пропаривания эффективны среднеалюминатные цементы ( $C_3S$  50 – 60%,  $C_3A$  6 – 9%). Максимальная температура обработки бетона на основе портландцемента не более 80 – 85 °С. При повышенных температурах клинкерные фазы образуют более плотные гидраты с меньшим содержанием воды. Оболочки из таких гидратных образований затрудняют доступ воды к негидратированному ядру частиц, что снижает полноту гидратации цемента. Увеличение скорости гидратации при повышенных температурах способствует увеличению теплоты экзотермических процессов, дополнительному нагреву бетона и его высыханию. Для компенсации отрицательного влияния повышенных температур на структуру цементного камня в цемент вводят активные минеральные добавки. Это позволяет также повысить температуру изотермического прогрева и вовлечь минеральную добавку в процессы гидратации и структурообразования.

*Структура цементного камня.* Теоретический предел прочности цементного камня при сжатии составляет 1240 – 1370 МПа. Практически при формировании бетонов под пригрузом получены бетоны с прочностью 280 – 320 МПа.

Существенный недостаток цементного камня – значительная разница между прочностью при сжатии и при растяжении. Последняя почти на порядок ниже, что объясняют особенностями структуры цементного камня. Основу структуры составляют переплетенные друг с другом короткие волокна гидросиликатов кальция. При растяжении отдельные волокна сравнительно легко выдергиваются из переплетенной массы, и собственная прочность волокон практически не используется. Это обуславливает необходимость армирования цементного камня волокнистыми наполнителями; разработки добавок, способствующих развитию в цементном камне волокнистых форм гидросиликатов кальция.

#### **4.6.5 Деформации цементного камня**

*Равномерность изменения объема цементного камня при твердении.* Для твердеющего цементного камня характерно равномерное изменение объема, включающее усадку или набухание. Возникающие при этом деформации невелики (0,1 – 1,0%) и не приводят к разрушению цементного камня.

Иногда твердение цементного камня сопровождается неравномерным изменением объема, которое проявляется в образовании трещин и разрушении бетонных изделий.



Основные *причины* неравномерного изменения объема:

- гидратация свободного  $\text{CaO}$  (при содержании более 1%);
- гидратация свободного  $\text{MgO}$  (при содержании более 5%);
- образование в затвердевшем камне *вторичного этtringита* вследствие повышенной доли двуводного гипса, введенного при помоле цемента.

Перечисленные реакции сопровождаются увеличением объема и возникновением внутренних растягивающих напряжений.

Цемент, проявляющий неравномерное изменение объема, *не может* быть сразу использован. Цемент выдерживают в силосах, пока часть свободного оксида кальция не погасится. Кроме того, в цемент вводят минеральные добавки.

*Усадка цементного камня.* Усадка наблюдается в цементном камне, длительно находящемся в воздушной среде, относительная влажность которой ниже влажности цементного камня (первые проявления усадки возможны при относительной влажности воздуха менее 60%).

*Усадка* – уменьшение объема и массы цементного камня (бетона) при высыхании.

Основные *причины* усадки:

- удаление воды из продуктов гидратации цементного камня;
- старение геля цементного камня с течением времени твердения;
- карбонизация продуктов гидратации;
- контракция.

Указанные процессы сопровождаются обезвоживанием геля, сжатием и сближением слоев гидратов. В цементном камне развиваются капиллярные силы сжатия, которые способствуют уменьшению его объема. Сформировавшаяся структура цементного камня противостоит сжатию. Деформации сопровождаются сильными напряжениями в цементном камне, и когда напряжения превышают предел прочности при растяжении цементного камня, появляются микро- и макротрещины.

Усадка цементного камня составляет 3 – 5 мм/м (или 0,3 – 0,5%).

Усадка – свойство, присущее цементному камню и зависящее от его состава и структуры.

Основные *факторы*, определяющие усадку цементного камня:

- *фазовый состав портландцементного клинкера*; усадка монофазных цементов в возрасте 28 сут составляет, мм/м: 0,46 –  $\text{C}_3\text{S}$ ; 0,77 –  $\text{C}_2\text{S}$ ; 2,34 –  $\text{C}_3\text{A}$ ; 0,49 –  $\text{C}_4\text{AF}$ ; следовательно, цементы с повышенным содержанием  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{A}$  имеют большую склонность к усадке;

- *вещественный состав цемента*: наличие наполнителей, минеральных добавок снижает усадку (при условии, что их введение не сопровождается увеличением водопотребности цемента);

- *тонкость помола цемента*: увеличение дисперсности способствует повышению усадочных деформаций;

- *водоцементное отношение (В/Ц)*: с повышением В/Ц усадка цементного камня возрастает;

- *условия твердения*: тепловлажностная обработка уменьшает способность цементного камня к усадке, так как при этом режиме твердения уменьшается содержание геля в цементном камне;

- *возраст цементного камня*: основные усадочные деформации наблюдаются в течение первых 180 сут.

Для компенсации усадочных деформаций в цемент вводят специальные добавки, проявляющие способность расширяться при твердении.

Склонность цементного камня к усадке исключает возможность и целесообразность изготовления изделий из цементного теста. Наличие заполнителей в бетоне, служащих жестким каркасом, обеспечивает снижение усадки материала до 0,3 – 0,8 мм/м.

Полное высушивание вызывает *необратимую усадку* цементного камня, которая составляет 30 – 50% полной усадки. Причина необратимой усадки – разрывы, микротрещины, усиление сцепления между частицами геля.

*Набухание цементного камня*. Это явление, противоположное усадке, и проявляется при длительном пребывании цементного камня в воде.

*Набухание* – увеличение объема и массы цементного камня, обусловлено:

- взаимодействием с водой, при котором цементный гель адсорбирует воду на своей развитой поверхности (проникающая вода раздвигает слои гидратных образований);

- расклинивающим действием тонких пленок воды.

Набухание зависит от факторов, определяющих пористость цементного камня, например, при увеличении В/Ц набухание возрастает. При ограниченном набухании структура цементного камня уплотняется. При набухании изменение линейных размеров составляет 0,1 – 0,3 мм/м.

*Ползучесть цементного камня* - необратимые деформации под действием длительно приложенных нагрузок. Ползучесть обусловлена пластическими свойствами цементного камня, изменениями его состояния.

Основные *факторы*, определяющие ползучесть цементного камня:

- величина приложенной нагрузки;

- фазовый состав клинкера: при увеличении содержания  $C_2S$  и  $C_3A$  ползучесть возрастает;

- водоцементное отношение: при увеличении В/Ц (0,45 и выше) наблюдается повышение ползучести;

- факторы, ускоряющие гидратацию, снижают ползучесть;

- возраст цементного камня на момент приложения нагрузки: цементный камень длительного твердения проявляет меньшую склонность к ползучести;

- условия твердения: тепловлажностная обработка, сопровождающаяся огрублением структуры гидратов цементного камня, способствует снижению ползучести.

#### **4.6.6 Морозостойкость цементного камня**

*Морозостойкость* цементного камня – способность материала, насыщенного водой, сопротивляться образованию и накоплению повреждений, вызванных попеременным замораживанием и оттаиванием.

Разрушительное воздействие многократных изменений температуры связано с деформациями расширения, обусловленными:

- *напряжениями*, возникающими в результате *увеличения объема* замерзающей воды (примерно на 9%), находящейся в порах и капиллярах;
- *гидростатическим давлением* замерзающей заземленной воды, не имеющей контакта с окружающей средой;
- различием *коэффициентов линейного расширения* льда и каркаса цементного камня.

В развитии процесса разрушения при морозе исключительно важна капиллярно-пористая структура цементного камня и бетона. Замерзание воды в цементном камне происходит *неодновременно*: при 0 – «–» 3 °С – свободная вода в пустотах и макропорах; при «–» 25 °С – вода в тонких капиллярах; при «–» 60 – 80 °С – вода в гелевых порах (следовательно, мелкие поры не опасны). Максимальное увеличение объема льда наблюдается при «–» 5 – 25 °С и составляет 1– 2 мм/м.

Морозостойкость цементного камня зависит от следующих *факторов*:

- *фазовый состав клинкера*: наибольшей морозостойкостью отличаются алитовые низкоалюминатные цементы;
- *вещественный состав цемента*: наличие активных минеральных добавок вызывает снижение морозостойкости, главным образом, за счет повышенного количества воды, адсорбированного добавкой;
- *тонкость помола*: умеренно высокая тонкость помола ускоряет гидратацию, способствует упрочнению и повышению морозостойкости цементного камня; чрезмерно тонкий помол, сопровождающийся повышением водопотребности цемента, снижает морозостойкость камня;
- *водоцементное отношение*: при понижении В/Ц морозостойкость цементного камня уменьшается;
- *условия твердения*: тепловлажностная обработка уменьшает стойкость цементного камня к морозному разрушению;
- *характер пористости цементного камня*: минимизация капилляров, макропор и формирование некоторого объема замкнутых воздушных мелких пор способствуют повышению морозостойкости; пористость регулируют за счет введения пластифицирующих и воздухововлекающих добавок.

#### **4.6.7 Коррозия цементного камня**

*Коррозия* – процесс самопроизвольного разрушения цементного камня в результате действия физических и (или) химических факторов, возникающих как внутри камня, так и вне его структуры [6, 29 – 31].

*Физическую коррозию* связывают с понижением температуры под действием попеременного замораживания и оттаивания; с влажностными колебаниями среды; с подсосом и кристаллизацией солей в порах.

*Химическую коррозию* обуславливают воздействия агрессивных сред.

Выделяют три вида химической коррозии, отличающиеся составом агрессивной среды, характером превращений в цементном камне (таблица 12).

Наиболее уязвимой и реакционноспособной составляющей цементного камня является  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образующийся в основном при гидратации алита  $\text{C}_3\text{S}$ . Взаимодействие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с различными веществами, растворенными в воде, или растворение самого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – *одно из главных условий для развития коррозии*.

При коррозии *первого вида* скорость разрушительных процессов прямо пропорциональна скорости фильтрации воды. Несмотря на ограниченное содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне, понижение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ведет к разрушению кристаллического сростка. Поскольку по мере уменьшения концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снижается устойчивость сначала высокоосновных, а затем и низкоосновных гидросиликатов кальция.

Коррозию *второго вида* вызывают кислые воды. Агрессивность определяют по величине pH. Считают, что условия при значениях pH, *меньших 6,5*, опасны для цементного бетона.

Коррозия *третьего вида* наиболее разрушительна. Возникает под влиянием морской или засоленной грунтовой воды. Сульфатоалюминатная коррозия происходит за счет образования *вторичного этtringита* (гидросульфатоалюмината кальция)  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ , растущие кристаллы которого оказывают кристаллизационное давление на стенки пор, вызывают внутренние растягивающие напряжения и, как следствие, разрушение камня. При образовании этtringита объем исходной массы увеличивается в 2 раза.

Основные *меры защиты* цементного камня от разрушающего действия любого вида коррозии представлены двумя группами:

- *физические* – рациональный подбор состава бетонной смеси; минимизация избытка воды; использование интенсивных методов уплотнения бетона, способствующих формированию плотной структуры; введение воздухововлекающих добавок для создания резерва мелких замкнутых пор для «размещения» растущих кристаллов вторичного этtringита; нанесение на поверхность бетона непроницаемых покрытий;

- *химические* – предусматривают изменение фазового состава: ограничение  $\text{C}_3\text{S}$  – как основного источника образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; однако значительное сокращение  $\text{C}_3\text{S}$  приведет к существенному понижению прочности; целесообразно при сохранении содержания  $\text{C}_3\text{S}$  обеспечить связывание гидроксида кальция активной минеральной добавкой (АМД):  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(n+1)\text{H}_2\text{O}$  – реакция *пуццоланизации*; для защиты от сульфатоалюминатной коррозии необходимо ограничение  $\text{C}_3\text{A}$  за счет замещения его  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Таблица 12 – Виды химической коррозии цементного камня

Вид коррозии	Состав агрессивной среды	Химические превращения в цементном камне	Изменение структуры цементного камня	Меры защиты цементного камня от разрушения
<i>Первый вид:</i> коррозия выщелачивания	Воды <i>пресные</i> : при фильтрации, при непрерывном омывании	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворяется в воде и выносится из цементного камня	Увеличение пористости, ослабление структуры	Ограничение содержания $\text{C}_3\text{S}$ – основного поставщика $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Введение АД, связывающих $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в ГСК. Повышение плотности структуры камня
<i>Второй вид:</i> углекислая  общекислотная	Воды, содержащие в <i>избытке</i> $\text{CO}_2$ (агрессивную углекислоту)  Воды, содержащие минеральные, органические кислоты ( <i>кислые</i> воды)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ . $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .	Увеличение пористости, капилляров в структуре за счет вымывания <i>леггорастворимых</i> продуктов реакции между составляющими цементного камня $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$ и растворенным в воде веществом	Ограничение содержания $\text{C}_3\text{S}$ – основного поставщика $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Введение АД, связывающих $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в ГСК. Повышение плотности структуры камня
<i>Третий вид:</i>  сульфоалюминатная	Минерализованные воды, содержащие соли <i>соляной</i> (хлориды) и <i>серной</i> (сульфаты) кислот  Воды с <i>малой</i> концентрацией сульфатов ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4 + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Образование трещин и разрушение цементного камня за счет кристаллизации и накопления в порах камня	Ограничение содержания $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_3\text{S}$ . Введение АД.

## Продолжение таблицы 12

Вид коррозии	Состав агрессивной среды	Химические превращения в цементном камне	Изменение структуры цементного камня	Меры защиты цементного камня от разрушения
гипсовая	Воды с <i>высокой</i> концентрацией сульфатов ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{RSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{R(OH)}_2,$ $\text{R} - \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Na}^+, \text{K}^+.$	труднорастворимых солей, отличающихся большим объемом, чем исходные составляющие цементного камня	Повышение плотности структуры камня.
магнезиальная	Воды, содержащие соли магния	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{MgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg(OH)}_2.$	Наряду с образованием <i>труднорастворимых растущих кристаллов</i> , образуется труднорастворимый гидрат $\text{Mg(OH)}_2$ , закупоривающий поры и препятствующий проникновению агрессии внутрь камня	Обеспечение повышенной основности цемента (увеличение доли $\text{C}_3\text{S}$ , минимизация доли АМД).

### 4.7 Определение строительно-технических свойств портландцемента

*Портландцемент* – тонкодисперсный порошок с истинной плотностью 3050 – 3150 кг/м<sup>3</sup>. Насыпная плотность портландцемента зависит от уплотнения и составляет в среднем 1300 кг/м<sup>3</sup>.

Для оценки качества портландцемента определяют следующие характеристики: тонкость помола, нормальную густоту, сроки схватывания, равномерность изменения объема и марку.

#### 4.7.1 Тонкость помола цемента

Для оценки тонкости помола портландцемента используют следующие показатели:

- *остаток на сите № 008* (размер отверстий 80 мкм) – для большинства цементов – не более 15 %; обычные цементы измельчают до 5 – 8% остатка, быстротвердеющие – до 2 – 4% и менее;

- *удельная поверхность частиц* (суммарная поверхность всех частиц,

содержащихся в единице массы цемента) – для обычных цементов 280 – 320 м<sup>2</sup>/кг, для быстротвердеющих 350 – 450 м<sup>2</sup>/кг;

- *зерновой состав* – содержание отдельных фракций частиц, %.

Цемент состоит в основном из зерен размером 5 – 50 мкм (1 мкм = 0,001 мм). Для получения быстротвердеющего прочного камня необходимо преимущественное содержание *фракции 3 – 30 мкм*. Чем больше доля фракции 3 – 30 мкм, тем выше прочностные показатели цемента.

Частицы размером *менее 3 мкм* существенно влияют только на раннюю прочность камня. Тонкие частицы быстро гидратируются и обеспечивают максимальную прочность через 1 сут. Однако тонкие частицы обуславливают увеличение водопотребности, усадку, снижение прочности.

*Крупные фракции* с размером 40 – 50 мкм, особенно более 60 мкм, гидратируются медленно и мало влияют на марочную прочность портландцемента.

Рекомендуется использовать цемент *полидисперсного* состава, обеспечивающего более плотную упаковку частиц и более высокую прочность камня [2].

В соответствии с действующим стандартом тонкость помола портландцемента оценивают *ситовым анализом*. Отвешивают 50 г цемента и высыпают его на сито №008. Закрыв сито крышкой, устанавливают в прибор для механического просеивания. Через 5 – 7 мин просеивания прибор останавливают, осторожно снимают доньшко и высыпают на него прошедший через сито цемент, прочищая сетку с нижней стороны мягкой кистью; затем вставляют доньшко и продолжают просеивание. Допускается ручное просеивание.

При контрольном просеивании сквозь сито не должно проходить более 0,05 г цемента. Контрольное просеивание выполняют вручную при снятом доньшке над бумагой в течение 1 мин.

*Тонкость помола* цемента определяют как остаток на сите с сеткой № 008 в *процентах* от первоначальной массы пробы с точностью до 0,1%.

#### **4.7.2 Нормальная густота цементного теста**

*Водопотребность* портландцемента – количество воды, необходимое для придания водоцементной смеси заданной подвижности. *Нормальная густота* (НГ) цементного теста – стандартная консистенция, при которой пестик прибора Вика, погруженный в кольцо, заполненное тестом, *не доходит на 5 – 7 мм* до пластинки, установленной под кольцом.

Нормальную густоту цементного теста характеризуют количеством воды затворения, выраженном в процентах от массы цемента. Значения нормальной густоты теста гидравлических вяжущих в таблице 13. Для полной гидратации клинкерных фаз необходимо около 22% воды от массы цемента [2]. Нормальная густота цементного теста превышает эту величину на 2 – 4 % (портландцемент) и на 5 – 10% (портландцемент с добавками). Эта вода затворения, которая *не расходуется* на химические реакции гидратации, идет на смачивание поверхности частиц, захватывается внутрь скоплений частиц цемента (флокул) и остается в свободном виде. *Свободная вода* играет роль смазки между частица-

ми, снижает трение между частицами при перемешивании. Это способствует повышению пластичности цементного теста, облегчает формование изделий. Однако *избыток несвязанной воды* создает в камне систему пор и капилляров, что приводит к снижению прочности, долговечности. Поэтому необходимо всегда стремиться к *снижению водопотребности цемента*.

Таблица 13 – Значение водопотребности основных видов гидравлических вяжущих

Наименование материала	Нормальная густота, %
Портландцемент	24 – 28
Пуццолановый портландцемент	30 – 40
Шлакопортландцемент	26 – 30
Глиноземистый цемент	23 – 28
Известково-пуццолановое вяжущее	30 – 60
Известково-шлаковое вяжущее	28 – 40

Определение нормальной густоты цементного теста должно предшествовать определению сроков схватывания, механической прочности и других свойств.

Нормальная густота, характеризующая водопотребность цементного теста, зависит от фазового состава, тонкости помола, наличия добавок. Чем меньше водопотребность вяжущего, тем выше его качество. Для определения нормальной густоты цементного теста используют *прибор Вика с пестиком*. В отличие от прибора Вика, используемого при испытаниях гипса (рисунок 6), вместо иглы закреплен пестик. Пестик изготовлен из нержавеющей стали, диаметр 10 мм, длина 50 мм.

Перед испытанием проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое показание прибора, соприкасая пестик с пластинкой, на которой расположено кольцо. Кольцо и пластинку смазывают тонким слоем машинного масла.

Отвешивают *400 г* цемента с точностью до 1 г, *высыпают* в чашу, предварительно *протертую* влажной тканью. Делают в цементе *углубление*, в которое вливают в *один прием* воду с точностью до 0,5 мл, необходимую (ориентировочно) для получения цементного теста нормальной густоты. Для затворения используют количество воды из известного интервала изменения НГ (таблица 13). Углубление засыпают цементом и через 30 с после приливания воды сначала осторожно, а затем энергично перемешивают лопаткой в течение *5 мин*. Полученным тестом наполняют кольцо в *один прием*, встряхивают его 5 – 6 раз, постукивая пластинку о твердое основание. Поверхность теста выравнивают с краями кольца, срезая избыток теста увлажненным ножом. *Немедленно* приводят пестик в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют стержень стопорным устройством. Затем быстро освобождают его



и предоставляют пестик свободно погружаться в тесто. Через 30 с с момента освобождения стержня отсчитывают погружение пестика по шкале. При несоответствии консистенции теста требованиям *изменяют* количество воды и *вновь затворяют* цемент. Количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты, определяют с точностью до 0,25 % по формуле (12).

#### 4.7.3 Сроки схватывания цементного теста

Скорость схватывания – важнейшее свойство портландцемента, определяющее жизнеспособность бетонной смеси. Как слишком быстрое, так и медленное схватывание – существенный недостаток цемента. Если цементное тесто схватывается быстро, то оно превращается в камень прежде, чем его успевают использовать. Медленное схватывание цементного теста осложняет многие технологические процессы производства бетонных изделий, замедляет строительные работы.

Тесто из тонкоизмельченного клинкера характеризуется весьма короткими сроками схватывания (3–5 мин), поэтому чистоклинкерный цемент непригоден. Для получения нормальных сроков схватывания при помоле клинкера вводят добавку двуводного гипса в количестве 3 – 5 %.

*Схватывание* – процесс, при котором относительно подвижная смесь цемента с водой постепенно загустевает и приобретает такую начальную прочность, при которой ее механическая переработка становится затруднительной (в *начале* схватывания) и даже невозможной (в *конце* схватывания). Сроки схватывания вяжущих должны обеспечить возможность приготовить растворные и бетонные смеси, использовать их в деле. Сроки схватывания цементов (таблица 14) зависят от фазового состава, тонкости помола, количества воды затворения, температуры окружающей среды, добавок.

Сроки схватывания цементного теста определяют на приборе Вика с *иглой*. Перед испытанием проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, нулевое показание прибора, чистоту поверхности и наличие искривлений иглы. Для испытания необходимо подготовить цементное тесто *нормальной густоты*. Фиксируют *время затворения* цемента водой. Иглу (рисунок 6) доводят до соприкосновения с поверхностью цементного теста нормальной густоты, приготовленного и уложенного в кольцо. В этом положении закрепляют стержень стопором, затем освобождают стержень, давая игле свободно погружаться в тесто. В начале испытания, когда тесто пластично, во избежание сильного удара иглы о пластинку, допускается слегка задерживать ее при погружении в тесто. Иглу погружают в тесто через каждые 10 минут, передвигая кольцо после каждого погружения для того, чтобы игла не попала в прежнее место. После каждого погружения иглу протирают тканью.

*Начало* схватывания цементного теста – продолжительность времени от момента приливания воды в цемент (затворения) до того, когда *игла* прибора Вика *не доходит* до пластинки 2 – 4 мм.

Таблица 14 – Требования к срокам схватывания различных цементов

Цемент	Сроки схватывания, ч – мин	
	начало (не ранее)	конец (не позднее)
Портландцемент	0 – 45	10 – 00
Пуццолановый портландцемент	0 – 45	10 – 00
Шлакопортландцемент	0 – 45	10 – 00
Белый портландцемент	0 – 45	12 – 00
Портландцемент для производства асбестоцементных изделий	1 – 30	10 – 00
Глиноземистый цемент	0 – 30	12 – 00

*Конец* схватывания цементного теста – продолжительность времени от момента затворения (момента приливания воды) до момента, когда игла опускается в тесто *не более чем на 1 – 2 мм*.

#### **4.7.4 Равномерность изменения объема цементного камня при твердении**

Важным признаком качества цемента является равномерность изменения объема камня при твердении (раздел 4.6.5).

Для испытания берут 150 г цемента и готовят из него тесто *нормальной* густоты. Полученное тесто *делят* поровну на две навески по 75 г и *формируют* из них шарики (массу перекачивают в руках). Шарики помещают на стеклянные *пластинки*, которые предварительно смазывают тонким слоем машинного масла. Постукивая пластинками о край стола, из шариков получают лепешки *диаметром* 7 – 8 см и толщиной в середине около 1 см. Поверхность лепешек заглаживают от *наружных* краев к *центру* влажным ножом до образования острых краев и гладкой закругленной поверхности.

Отформованные лепешки хранят в течение  $24 \pm 2$  ч с момента приготовления во *влажной* среде (ванна с гидравлическим затвором). Затем лепешки вынимают из ванны, снимают со стеклянных пластинок и помещают в *бачок* с водой на *решетку*, расположенную на расстоянии не менее 5 см от дна бачка. Уровень воды в бачке должен перекрывать лепешки на 4 – 6 см.

Бачок устанавливают на электрическую плитку и нагревают. За 30 – 45 мин воду доводят *до кипения*, которое поддерживают в *течение* 3 ч. Воду регулярно доливают до необходимого уровня. После кипячения лепешки в бачке *охлаждают* и сразу после извлечения из воды производят их *внешний осмотр*.

Цемент считают *выдержавшим* испытание на равномерность изменения объема, если на лицевой поверхности лепешки *не обнаружено* радиальных, доходящих до краев *трещин*, или *сетки* мелких трещин, видимых невооруженным глазом, а также *искривлений* и *увеличения* объема лепешек. Выдержавшие испытания лепешки при постукивании одна о другую издают *звонкий* звук.

При содержании в испытуемом цементе MgO более 5 % помимо испытания *кипячением*, материал дополнительно подвергают испытаниям в автоклаве. Лепешки, изготовленные аналогичным образом, вместо кипячения запаривают в автоклаве при давлении насыщенного пара 2,1 МПа по режиму 1,5 + 3 + 1 ч.

#### **4.7.5 Прочностные свойства портландцемента, определение марки**

Прочностные показатели материалов зависят от методики испытаний: выбора состава формовочной массы, ее пластичности; формы и размеров образцов; способа изготовления и хранения образцов и других условий.

Марку цемента определяют по значениям *пределов прочности* при *изгибе* и *сжатии* стандартных образцов размером 40 × 40 × 160 мм, изготовленных из *цементно-песчаного раствора* состава 1:3 нормальной консистенции после *необходимого* срока твердения в *стандартных условиях*.

Химический, минеральный, фракционный состав песка сказывается на прочности цементных растворов. При определении марочной прочности цементов в нашей стране используют песок *стандартного* качества: Вольское месторождение; предварительная обработка на заводе (вольский песок).

*Необходимый* срок твердения – для портландцемента, шлакопортландцемента, пуццоланового цемента – 28 сут, для быстротвердеющего 3 – и 28 сут, для глиноземистого – 3 сут. Стандартные условия твердения предусматривают хранение образцов в *форме* в *воздушно-влажной* среде (1 - 2 сут). После расплублики образцы твердеют в *воде*.

Для характеристики прочностных свойств цементов используют *активность* – значение предела прочности *при сжатии* (МПа) образцов, установленное стандартным способом в возрасте 28 сут (например, 42,0 МПа, 54,3 МПа).

По прочности при сжатии в возрасте 28 сут цементы подразделяют на следующие *марки*:

- портландцемент – 400, 500, 550, 600;
- шлакопортландцемент – 300, 400, 500;
- портландцемент быстротвердеющий – 400, 500;
- шлакопортландцемент быстротвердеющий – 400.

*Марка* – стандартный показатель, к которому условно приравнивают активность цемента. Марка – безразмерная величина, обозначаемая числом (например, 400; 500).

*Активность* цемента зависит от фазового состава, наличия добавок, дисперсности, количества воды затворения, температуры и влажности среды.

*Приготовление цементно-песчаной растворной смеси нормальной консистенции*. Для приготовления образцов готовят *цементно - песчаную растворную смесь*. Отвешивают 1500 г вольского песка и 500 г цемента, высыпают их в предварительно протертую влажной тканью сферическую чашу, перемешивают в течение 1 мин. В центре *сухой смеси* делают *лунку*, вливают в нее воду в количестве 200 мл (В/Ц = 0,40), дают воде впитаться в течение 30 с и перемешивают смесь 1 мин. Затем растворную смесь переносят в чашу механической

мешалки, предварительно увлажненную, и перемешивают 2,5 мин – 20 оборотов чаши (рисунок 20).

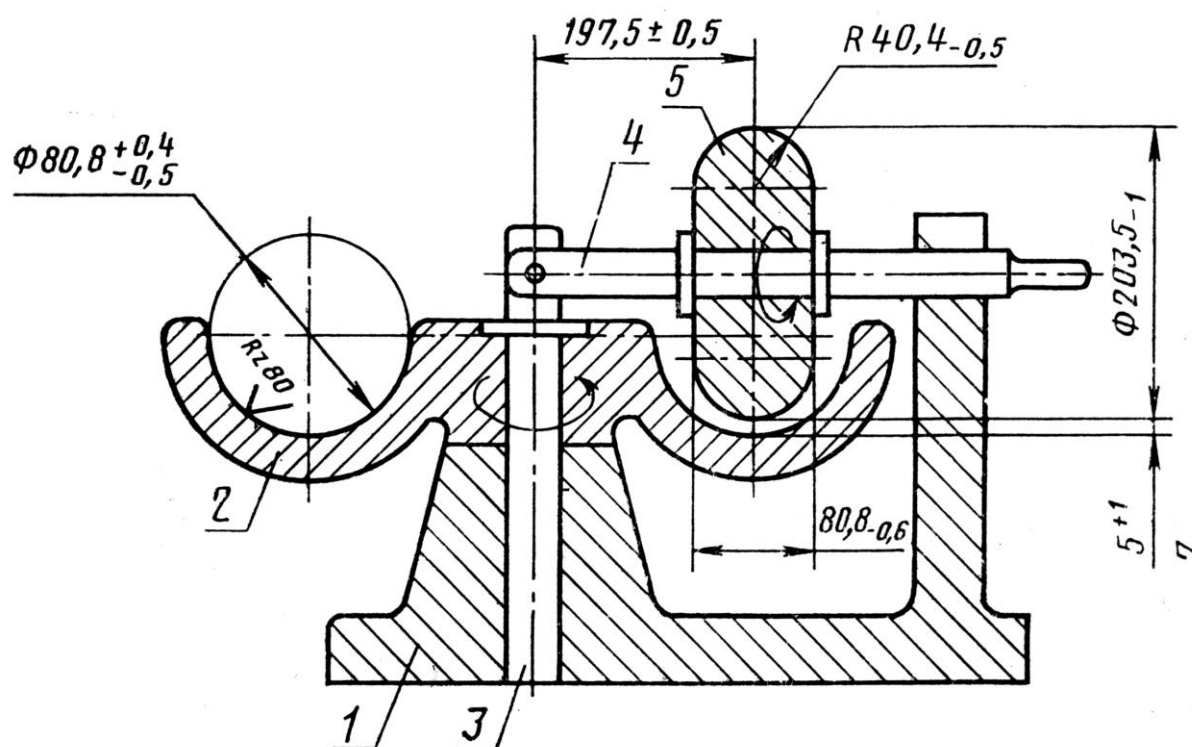
Определяют *консистенцию* перемешанной смеси. Форму – конус устанавливают в центре стеклянного диска встряхивающего столика (рисунок 21).

Заполняют форму – конус готовой растворной смесью на половину высоты и уплотняют 15 раз металлической штыковкой (рисунок 22).

Затем наполняют конус растворной смесью с небольшим избытком и штыкуют 10 раз. После удаления избытка раствора и заглаживания поверхности ножом форму-конус снимают в вертикальном положении. Перед работой форму-конус и нож протирают влажной тканью.

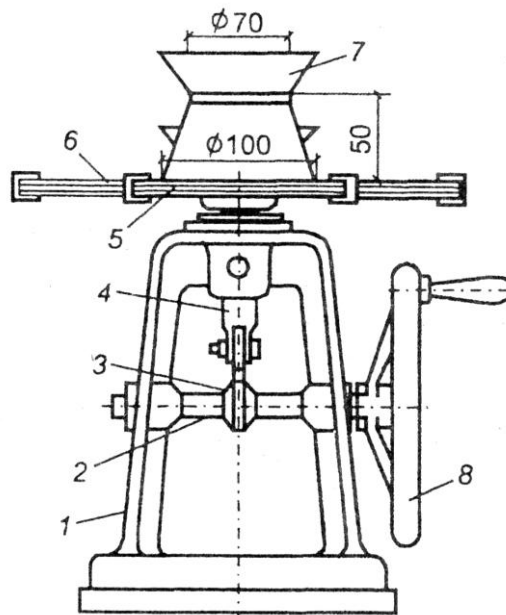
Сохранившую форму конуса растворную смесь встряхивают 30 раз за  $30 \pm 5$  с. После чего штангенциркулем измеряют диаметр конуса по нижнему основанию в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Распływ при В/Ц = 0,40 должен быть 106 – 115 мм, такая консистенция смеси – *нормальная*.

*Изготовление образцов.* Разъемные формы рассчитаны на 3 образца, размер каждого 40 × 40 × 160 мм (рисунок 23).



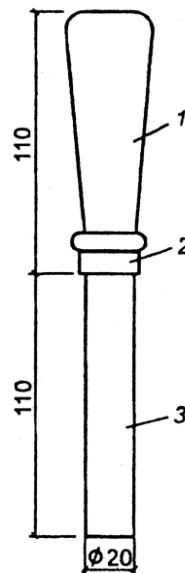
1 – основание, 2 – чаша, 3 – ось чаши, 4 – ось бегунка, 5 – бегунок

Рисунок 20 – Механическая мешалка для цементно – песчаной смеси



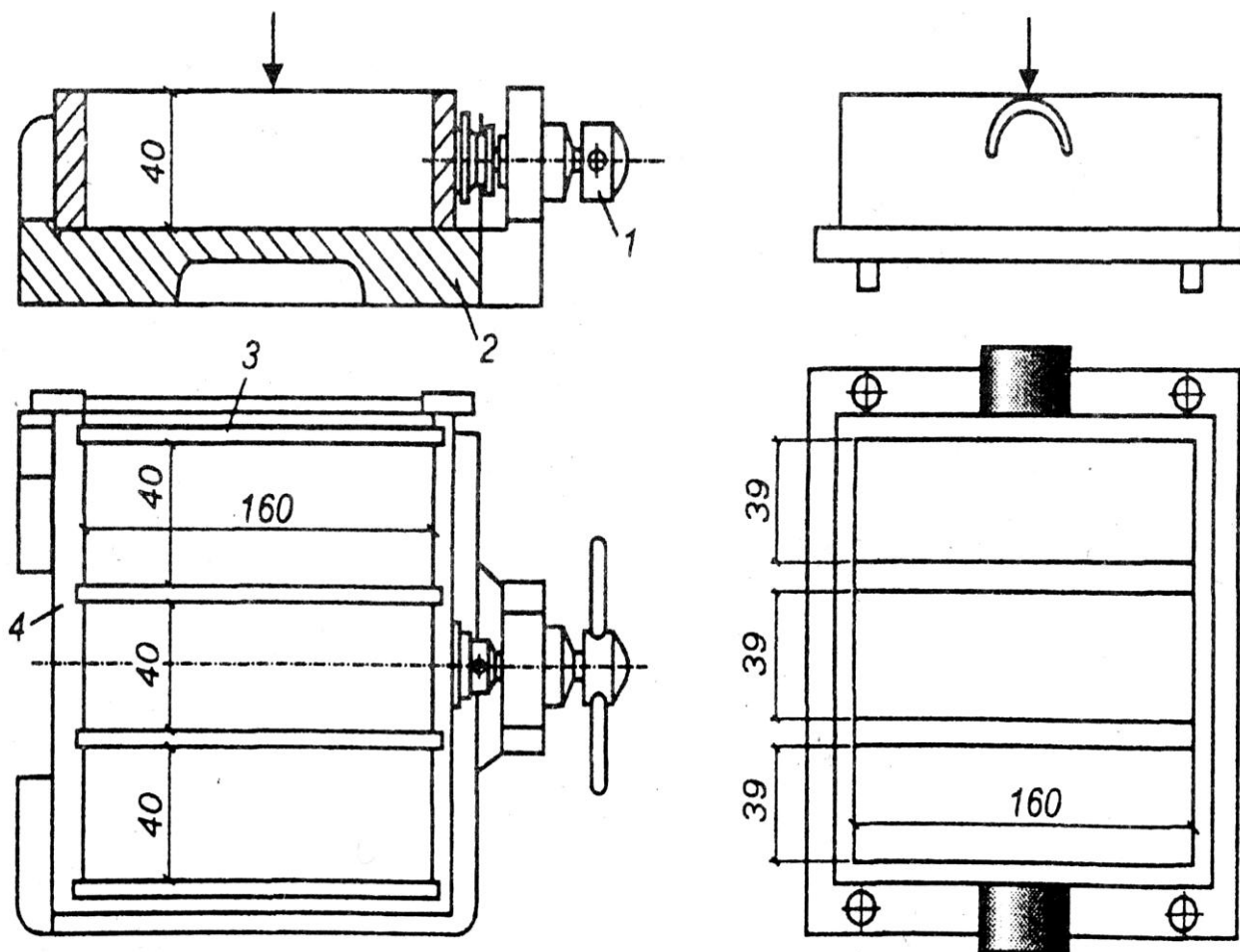
1 – чугу́нная стани́на, 2 – ва́л, 3 – кулачо́к, 4 – о́сь,  
 5 – го́ризонтальный ди́ск, 6 – сте́кло, 7 – фо́рма – ко́нус, 8 – махови́к

Рисунок 21 – Встряхивающий столик и форма – конус



1 – ру́чка, 2 – ко́льцо, 3 – сте́ржень

Рисунок 22 – Штыковка для укладки растворной смеси в форму – конус



1 – зажимной винт, 2 – поддон,  
3 – поперечные стенки, 4 – продольные стенки

Рисунок 23 – Металлическая разъемная форма для изготовления стандартных образцов и насадка к ней

Форму балочек с насадкой (все предварительно смазано машинным маслом) закрепляют в центре *виброплощадки*. Форму по высоте около 1 см заполняют раствором смеси *нормальной* консистенции и включают виброплощадку. В течение первых *двух мин* вибрации все три гнезда равномерно небольшими порциями заполняют смесью. Через 3 мин от начала вибрации площадку отключают. После удаления излишка смеси и сглаживания поверхности с краями формы образцы маркируют. Для каждого намеченного срока испытаний изготавливают по 3 образца.

*Хранение образцов.* Образцы в формах хранят  $24 \pm 2$  ч в ванне с гидравлическим затвором или в шкафу, обеспечивающем относительную влажность не менее 90%. Образцы, имеющие через  $24 \pm 2$  ч недостаточную для расформовки прочность, допускается вынимать из форм через  $48 \pm 2$  ч с указанием этого срока в рабочем журнале. Извлеченные из форм образцы укладывают в ванны

с водой так, чтобы они не соприкасались друг с другом. Вода должна покрывать образцы не менее чем на 2 см. Воду *меняют* через каждые 14 сут. Температура воды при замене, как и при хранении образцов, должна быть  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

*Испытание образцов.* По истечении срока хранения образцы вынимают из воды и *не позднее чем через 30 мин* подвергают испытаниям. Непосредственно перед испытанием образцы должны быть *насухо вытерты*.

*Предел прочности при изгибе* определяют на разрывной машине МИИ – 100 и других приборах. Образец устанавливают на опорные элементы прибора таким образом, чтобы его горизонтальные при изготовлении грани находились в вертикальном положении.

Предел прочности при изгибе вычисляют как среднее арифметическое значение из *двух наибольших* результатов испытания трех образцов.

Полученные после испытания на изгиб шесть *половинок* образцов – призм сразу же испытывают *на сжатие*. Половинку образца помещают между двумя *металлическими пластинами* так, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегали к стенкам формы, находились на плоскостях пластинок. Предел прочности при сжатии *данного* образца вычисляют как частное от деления величины *разрушающей нагрузки* (кгс) на рабочую *площадь пластины* ( $25 \text{ см}^2$ ).

Предел прочности при сжатии *данного цемента* вычисляют как среднее арифметическое *четырёх* наибольших результатов испытания шести образцов.

Сравнивая полученные результаты с данными таблицы 15, определяют марку испытываемого цемента.

Таблица 15 – Требования к маркам портландцементов

Вид цемента	Марка	Предел прочности, МПа, в возрасте, сут (не менее)			
		при изгибе		при сжатии	
		3	28	3	28
Портландцемент, портландцемент с минеральными добавками	400	–	5,4	–	39,2
	500	–	5,9	–	49,0
	550	–	6,1	–	53,9
	600	–	6,4	–	58,8
Быстротвердеющий портландцемент	400	3,9	5,4	24,5	39,2
	500	4,4	5,9	27,5	49,0
Шлакопортландцемент	300	–	4,4	–	29,4
	400	–	5,4	–	39,2
	500	–	5,9	–	49,0
Быстротвердеющий шлакопортландцемент	400	3,4	5,4	19,6	39,2

Несовпадение числовых значений фактической прочности и марки связано с тем, что марки нормированы по прочности при сжатии, выраженной в кг/см<sup>2</sup>, до перехода на международную систему единиц (СИ).

Условное обозначение цемента состоит из элементов:

- *вида цемента* (портландцемент, шлакопортландцемент), допускается соответственно сокращение ПЦ и ШПЦ;
- *марки цемента*;
- максимального содержания *добавок* в портландцементе (Д0, Д5, 20);
- для *быстротвердеющего* цемента – Б;
- при *пластификации и гидрофобизации* цемента – ПЛ, ГФ;
- при получении цемента из клинкера *нормированного* состава – Н;
- обозначения *стандарта*.

*Пример условного обозначения* : портландцемент марки 400 с минеральной добавкой до 20 % мас., быстротвердеющий, пластифицированный:

*ПЦ400 – Д20 – Б – ПЛ – ГОСТ 10178 – 85.*

#### **4.8 Разновидности портландцемента**

Портландцемент не может в полной мере удовлетворить специфическим требованиям отдельных видов строительства. Поэтому, наряду с портландцементом, выпускают целый ряд его разновидностей, наделенных особыми свойствами [32,33].

Расширение ассортимента портландцемента обеспечивается:

- направленным изменением технологических параметров производства на стадиях подготовки сырья, обжига клинкера и помола цемента;
- регулированием химическим и фазовым составами клинкера, вещественным составом цемента и тонкостью его помола.

Основные разновидности портландцемента охарактеризованы в таблице 16.

Специфические особенности состава, свойства *быстротвердеющего* цемента (БТЦ) обеспечиваются тщательным выбором и подготовкой сырья, высокой однородностью и тонкостью помола сырьевой смеси. Обжиг ведут на беззольном топливе, обеспечивают резкое охлаждение клинкера. В возрасте 3 сут для БТЦ марок М 400 и М 500 предел прочности при сжатии должен быть не менее 24,5 и 27,5 МПа соответственно (таблица 15). Быстротвердеющий портландцемент применяют для производства железобетонных изделий с повышенной отпускной прочностью, скоростного строительства.

Добавки ПАВ (*поверхностно-активное вещество*) вводят при помоле различных видов цемента по согласованию с потребителем. Концентрацию добавок назначают в пересчете на сухое вещество добавки в процентах от массы цемента. Добавка ПАВ интенсифицирует помол, так как, адсорбируясь на поверхности клинкерных частиц, понижает их твердость, предотвращает слипание частиц цемента и налипание их на мелющие тела.



Наличие *адсорбционных оболочек* на зернах цемента обеспечивает его специфические свойства.

При применении *пластифицированного* портландцемента возможно достижение необходимой подвижности при меньшем расходе воды, что обеспечит повышение прочности и морозостойкости цементного камня. При сохранении В/Ц возможно получение требуемой подвижности и прочности при сокращении расхода цемента на 8 – 10%. Пластифицированный портландцемент применяют для изготовления монолитного бетона, при строительстве гидротехнических сооружений, дорожных и аэродромных покрытий.

*Гидрофобный* портландцемент способен придавать бетонным смесям повышенную удобоукладываемость, а бетонам – повышенную морозостойкость. Такой цемент применяют при необходимости длительного хранения и транспортировки, в гидротехническом строительстве, при устройстве дорог и аэродромов.

К *сульфатостойким* цементам относят: сульфатостойкий портландцемент, сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками (таблица 16), сульфатостойкий шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент. Специфические свойства сульфатостойких портландцементов обеспечиваются *нормированием* фазового состава клинкера (раздел 4.6.7). Ограничение содержания алита в ССПЦ снижает активность вяжущего: сульфатостойкий портландцемент выпускают только М400. При введении минеральных добавок ограниченный содержания алита нет, и цемент характеризуется М400 и М500.

Производства ряда *композиционных материалов* (асбестоцемент, дорожный бетон) предъявляют к цементам требования, обусловленные особенностями технологического процесса или эксплуатационными характеристиками изделий.

*Декоративные* портландцементы используют для архитектурно-отделочных и декоративных строительных работ.

Для получения *белого* портландцемента необходимы следующие изменения в технологическом процессе:

- использование сырья с минимальным содержанием красящих оксидов: железа, марганца, титана (чистые известняки, каолины, пески);
- введение, как правило, добавки минерализатора для снижения температуры спекания клинкера;
- тонкий помол сырьевой смеси, характеризующийся  $KH = 0,85 - 0,88$ ;  $n = 3,5 - 3,7$ ;  $p = 6 - 40$ ;
- применение беззольного топлива, резкое охлаждение клинкера водой;
- при измельчении сырья, клинкера необходимо исключить попадание красящих компонентов: дробильно-помольные агрегаты футеруют фарфоровыми, кремниевыми плитами; мелющие тела - кремниевые камни, «уралит».

Цветные портландцементы получают путем совместного тонкого измельчения белого или обычного портландцемента с красящими пигментами.

Введение активных минеральных добавок в декоративные цементы позволяет снизить вероятность высолообразования: добавка свяжет гидроксид кальция в гидросиликаты кальция.

Таблица 16 – Основные разновидности портландцемента

Наименование цемента	Отличия от портландцемента			Особые свойства
	фазовый состав клинкера	вещественный состав цемента	тонкость помола цемента	
Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ)	$C_3S$ 60 – 65% (не менее 50%), $C_3A$ не более 8%	Повышенное содержание гипса ( $SO_3$ 1,5 – 4,0%). Активная минеральная добавка: не более 10% (осадочные породы); не более 15% (шлаки)	Удельная поверхность 350 – 450 м <sup>2</sup> /кг	Интенсивное твердение в начальный период: <i>нормируемая</i> прочность в возрасте 3 сут и 28 сут.
<i>Цементы с ПАВ:</i> Пластифицированный портландцемент (ПЛПЦ)	Нет	Пластифицирующая добавка (сульфитно-дрожжевая бражка и др.) до 0,3%	Нет	Повышенная подвижность цементного теста при равных В/Ц (при В/Ц=0,4 расплыв конуса не менее 125 мм, у обычного – 105 мм).
Гидрофобный портландцемент (ГФПЦ)	Нет	Гидрофобизирующая добавка (асидол, мылонафт и др.) до 0,3%	Нет	Пониженная гигроскопичность при хранении и транспортировке (не впитывает воду в течение 5 мин).
<i>Сульфатостойкие портландцементы:</i> Сульфатостойкий портландцемент (ССПЦ)	$C_3S$ не более 50%, $C_3A$ не более 5%, $C_3A + C_4AF$ не более 22%	Нет	Нет	Устойчивость к агрессивному действию сульфатных вод

Продолжение таблицы 16

Наименование цемента	Отличия от портландцемента			Особые свойства
	фазовый состав клинкера	вещественный состав цемента	тонкость помола цемента	
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками (ССПЦ Д5 – Д20)	$C_3A$ не более 5%, $C_3A + C_4AF$ не более 22%.	Активная минеральная добавка: 10 – 20% – шлаки 5 – 10 – осадочные породы	Нет	Устойчивость к агрессивному действию сульфатных вод
Портландцемент для асбестоцементных изделий (ПЦ для АЦИ)	$C_3S$ не менее 52% $C_3A$ 3 – 8%	Нет минеральных добавок	Остаток на сите № 008 2 – 12%, удельная поверхность 220 – 320 м <sup>2</sup> /кг	Сроки схватывания: начало – не ранее 1 ч 30 мин, конец – не позднее 10 ч. Фильтрующие свойства. Повышенная скорость твердения.
Портландцемент для дорожных и аэродромных покрытий	$C_3A$ не более 8%	Активная минеральная добавка (шлаки) не более 15%	Нет	Начало схватывания не ранее 2 ч. Повышенная стойкость камня к истиранию.
<i>Декоративные цементы:</i> Белый портландцемент (БПЦ)	$C_3S$ 35 – 50%, $C_2S$ 35 – 50%, $C_3A$ 14 – 17%, $C_4AF$ до 1,4%	Нет	Остаток на сите № 008 не более 12%	Сроки схватывания: начало – не ранее 45 мин, конец – не позднее 12 ч. По степени белизны (%): БЦ – 1 – 1 сорт (80), БЦ – 2 – 2 сорт (75), БЦ – 3 – 3 сорт (68)

## Продолжение таблицы 16

Наименование цемента	Отличия от портландцемента			Особые свойства
	фазовый состав клинкера	вещественный состав цемента	тонкость помола цемента	
Белый портландцемент с минеральными добавками	То же	Активные минеральные добавки: обожженный каолин, светлый диатомит 10-20%	То же	То же
Цветные портландцементы	Аналогичен белому или обычному портландцементному клинкеру	Активная минеральная добавка – не более 6%, (диатомит); пигмент – не более 15%, (минеральный), не более 0,5% (органический)	То же	Цвета: желтый розовый красный коричневый голубой зеленый черный

### 4.9 Лабораторный практикум по исследованию свойств портландцемента

Лабораторный практикум по изучению свойств портландцемента включает 5 работ. Тематика лабораторных работ посвящена изучению влияния дисперсного и вещественного состава на свойства портландцемента; влияния режима твердения на прочность цементного камня; освоению методики определения наиболее важных характеристик цемента. При выполнении лабораторных работ используют стандартные методы и методики, принятые в исследовательской практике [34, 35].

#### 4.9.1 Учебно-исследовательская работа 3.

##### *Исследование влияния тонкости помола на свойства портландцемента*

*Цель работы:* исследование влияния тонкости помола цемента в целом и (или) степени измельчения отдельных компонентов на свойства вяжущего

*Задачи работы:*

- подготовка трех партий портландцемента, отличающихся тонкостью помола;
- определение влияния тонкости помола на водопотребность портландцемента;

- определение влияния тонкости помола портландцемента на характер упрочнения цементного камня.

Общая продолжительность времени для выполнения учебно-исследовательской работы составляет 7 академических часов.

Объектом изучения может служить портландцемент или портландцемент с минеральной добавкой, вводимой дополнительно при подготовке исследуемого цемента.

Если определяют влияние тонкости помола *вяжущего в целом*, то готовят несколько проб, отличающихся степенью измельчения. Помол вяжущих материалов осуществляют в лабораторной мельнице, с работой которой знакомятся при изучении дисциплины «Механическое оборудование».

При определении влияния дисперсности *отдельных компонентов* вяжущее получают тщательным смешением составляющих, отдельно измельченных до заданной тонкости.

*Масса каждой пробы* вяжущего зависит от его расхода для исследования свойств и составляет не менее 1 кг. Тонкость помола вяжущих определяют по остатку на сите № 008 (раздел 4.7.1). Различие тонкости помола разных партий вяжущего должно составлять не менее 5 – 10%.

#### 4.9.1.1 Задание 1. Исследование влияния тонкости помола на водопотребность портландцемента

*Приборы и оборудование:* весы, сито № 008, секундомер, чаша сферическая, лопатка для перемешивания цементного теста, мерный цилиндр для воды, прибор Вика с пестиком.

Подготовленные пробы портландцемента, отличающиеся тонкостью помола, помещают в плотные бумажные пакеты и маркируют.

Нормальную густоту цементного теста определяют по стандартной методике на приборе Вика с пестиком (раздел 4.7.2). Результаты испытаний представляют в таблице 17.

Таблица 17 – Влияние тонкости помола на водопотребность портландцемента

Обозначение состава	Остаток на сите № 008, %	Количество воды затворения, мл	Высота отметки на левой шкале, мм, после погружения пестика	Нормальная густота, %

#### 4.9.1.2 Задание 2. Исследование влияния тонкости помола на характер упрочнения цементного камня

*Приборы и материалы:* весы, чаша сферическая, лопатка для перемешивания цементного теста, мерный цилиндр для воды, разъемные формы с размером гнезд 20x20x20 мм, проволочный стержень – штыковка, нож для среза цементного теста, ванна с гидравлическим затвором, встряхивающий столик, чаша для водного твердения образцов, гидравлический пресс.

Важнейшим свойством цемента является его способность твердеть при взаимодействии с водой, переходить в камневидное состояние. Чем выше механическая прочность затвердевшего камня и чем скорее она достигнута, тем выше качество вяжущего вещества.

Механическую прочность затвердевших цементов можно оценивать различными способами (по пределу прочности при изгибе, сжатии, растяжении и скалывании образцов разной формы). По механической прочности цементы подразделяют на марки. Методика изготовления и испытания образцов регламентирована стандартом (раздел 4.7.5).

Наряду со стандартными методами испытаний цемента, используют и другие, требующие малых количеств материалов. Результаты таких испытаний используют для сравнительной оценки свойств цементов.

*Методика выполнения задания.* Навеска цемента зависит от количества формуемых образцов. Расход цемента на 1 образец – 20 г. Из навески цемента 1 готовят тесто *нормальной густоты*. Полученным тестом заполняют гнезда формы, *штыкуют* тесто по периметру гнезда спирально к его центру, протыкая 10 раз проволочным стержнем (диаметр 3 – 4 мм). Затем форму устанавливают на встряхивающий столик и *встряхивают* 25 раз. Излишек теста срезают и поверхность *заглаживают* увлажненным ножом, перемещая его по краям формы перпендикулярно поверхности образцов. Форму *накрывают влажной тканью* и устанавливают в ванну с гидравлическим затвором. Продолжительность хранения в воздушно-влажной среде  $24 \pm 2$  ч.

Извлеченные *через сутки* из формы образцы маркируют и хранят до испытаний по заданному режиму твердения. Зачастую используют водный режим твердения, при этом образцы, помещенные в ванну, не должны соприкасаться друг с другом, а уровень воды над образцами составляет 2 – 3 см. При длительном хранении образцов производят замену воды через каждые 14 сут.

Образцы извлекают из воды *не ранее, чем за 30 мин* до начала испытаний, покрывают влажной тканью, а непосредственно перед испытанием *насухо вытирают*.

Испытания образцов осуществляют на гидравлическом прессе, создающем общее усилие 50 – 100 кН. Образцы помещают в *центр* нижней плиты прессы

таким образом, чтобы грань образца, которая при изготовлении находилась в форме вверху и заглажена ножом, находилась сбоку (в вертикальном положении). По контрольной стрелке на шкале фиксируют *разрушающую нагрузку* (Р, кгс). Площадь поперечного сечения образца равна  $4 \text{ см}^2$ .

Предел прочности при сжатии,  $R_{СЖ}$ , кгс/см<sup>2</sup>, рассчитывают по формуле:

$$R_{СЖ} = \frac{P}{4}, \quad (31)$$

где Р – разрушающая нагрузка, кгс.

Используя зависимость  $10 \text{ кгс/см}^2 = 1 \text{ МПа}$  осуществляют перевод единиц измерения. Предел прочности вычисляют как среднеарифметическое значение результатов. Испытание исследуемых цементов осуществляют в возрасте 1 (3), 7 и 28 сут. Результаты испытаний записывают в таблицу 18.

По результатам учебно-исследовательской работы составляют сводную таблицу, в которую включают значения нормальной плотности и предела прочности при сжатии в различные сроки. Результаты испытаний представляют также в виде графических зависимостей. Делают вывод о характере изменения каждого из свойств при изменении тонкости помола цемента. Указывают рациональную степень измельчения. Выводы обосновывают.

Таблица 18 – Влияние тонкости помола на твердение портландцемента

Обозначение состава	Остаток на сите № 008, %	Результаты испытаний на прочность в возрасте, сут					
		1(3)		7		28	
		разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа	разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа	разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа

#### 4.9.1.3 Контрольные вопросы

- 1) Основные характеристики тонкости помола цемента: название, единицы измерения, пределы изменения.
- 2) Допустимая тонкость помола портландцемента и методика ее определения.
- 3) Влияние дисперсности цемента на гидратацию и твердение.
- 4) Обосновать влияние тонкости помола на водопотребность вяжущего.
- 5) Характер влияния тонкости помола на различные свойства цемента. Комментарий к результатам экспериментов.
- 6) Нормальная плотность цемента: понятие, методика определения, пределы изменения, факторы влияния.

- 7) Понятие об активности, марке цемента: методика определения и ее отличия от методики определения прочности образцов, принятой в данной работе.
- 8) Ванна с гидравлическим затвором: особенности конструкции, назначение.
- 9) Какие технологические процессы предшествуют помолу портландцемента?
- 10) Основные виды упаковки портландцемента.

#### **4.9.2 Учебно-исследовательская работа 4.**

##### ***Исследование влияния вещественного состава на свойства портландцемента***

*Цель работы:* исследование влияния вида и (или) концентрации минеральных добавок на свойства портландцемента

*Задачи работы:*

- определение влияния минеральной добавки на водопотребность портландцемента;
- определение влияния минеральной добавки на сроки схватывания портландцементного теста;
- определение влияния минеральной добавки на прочность затвердевшего цементного камня.

Общая продолжительность времени для выполнения учебно-исследовательской работы составляет 8 академических часов.

Вид и концентрацию минеральных добавок определяет преподаватель. В качестве минеральной добавки могут быть использованы природные и техногенные материалы (трепел, опока, диатомит, металлургические шлаки, золы ТЭС, стеклобой – порошок, бетонный лом – порошок и другие). Добавку, предварительно измельченную в порошок, тщательно смешивают с портландцементом.

Расход исследуемых вяжущих следует рассчитать с учетом затрат на определение заданных характеристик вяжущего после ознакомления с соответствующими методиками испытания.

В качестве контрольного состава обязательно исследуют бездобавочный цемент. Общее число составов *не менее 3*.

##### **4.9.2.1 Задание 1. Исследование влияния вида и (или) концентрации минеральной добавки на водопотребность цемента**

*Приборы и оборудование:* весы, чаша сферическая, лопатка для перемешивания цементного теста, мерный цилиндр для воды, прибор Вика с пестиком.

Испытания проводят в соответствии с методикой, изложенной в разделе 4.7.2. Результаты определений записывают в таблицу 19.



Таблица 19 – Влияние минеральной добавки на водопотребность портландцемента

Обозначение состава	Минеральная добавка		Количество воды затворения, мл	Высота отметки на левой шкале, мм после погружения пестика	Нормальная густота, %
	вид	концентрация, %			

#### 4.9.2.2 Задание 2. Исследование влияния минеральной добавки на сроки схватывания портландцемента

*Приборы и оборудование:* весы, чаша сферическая, лопатка для перемешивания цементного теста, мерный цилиндр для воды, прибор Вика с иглой.

Тесто нормальной густоты постепенно теряет подвижность, превращаясь в плотное тело. Процесс непрерывного уплотнения и коагуляции структуры цементного теста называют *схватыванием*. Это первоначальная стадия общего процесса твердения. При этом выделяют: *начало схватывания* – момент, когда перемешивание теста становится затруднительным, и *конец схватывания* – момент, когда механическая переработка теста *невозможна*, так как тесто теряет тиксотропные свойства и представляет собой твердую массу. Промежуток времени между началом и концом схватывания – *период схватывания*.

Схватывание цементного теста зависит от количества и температуры воды, фазового состава клинкера, вещественного состава цемента, тонкости помола, продолжительности хранения цемента. Схватывание цементного теста регулируют с помощью добавок. *Замедляют* схватывание: двуводный гипс, бура, фосфат натрия, сахар и др. *Ускоряют* схватывание: хлористый кальций, сода, силикат натрия и др.

*Портландцемент* считают соответствующим требованиям стандарта, если *начало* схватывания цементного теста наступает *не ранее 45 мин*, а *конец* – *не позднее 10 ч*.

*Методика выполнения задания.* Перед началом испытания проверяют свободное перемещение стержня прибора Вика, положение стрелки, которая должна быть на нуле при опоре иглы на пластинку, чистоту и прямизну иглы. Кольцо и пластину смазывают тонким слоем машинного масла.

Готовят цементное тесто нормальной густоты и заполняют им кольцо. Иглу прибора Вика доводят до *соприкосновения с поверхностью* цементного теста, стержень прибора закрепляют винтом, затем быстро его освобождают,

чтобы игла погружалась в тесто. В начале испытаний, когда тесто пластично, во избежание сильного удара иглы о пластину следует слегка *поддерживать* иглу при погружении в тесто. Иглу погружают через каждые 10 мин. Место погружения иглы меняют, передвигая кольцо, а иглу вытирают мягкой тканью.

Для определения сроков схватывания необходимо фиксировать следующие моменты:

- I – время затворения, т.е. момент вливания воды в цемент, ч – мин;
- II – момент, когда игла прибора Вика *не доходит* до пластинки на 2 – 4 мм, ч – мин;
- III – момент, когда игла прибора Вика *опускается в тесто не более*, чем на 1– 2 мм, ч – мин.

*Начало* схватывания – продолжительность времени от момента I до момента II. *Конец* схватывания – продолжительность времени от момента I до момента III. *Период* схватывания – продолжительность времени от момента II до момента III.

Определение сроков схватывания осуществляют по стандартной методике (раздел 4.7.3). Портландцемент характеризуется сравнительно длительными сроками схватывания, поэтому конец схватывания в рамках учебных занятий зачастую фиксировать не удается.

Результаты определений записывают в таблицу 20.

Таблица 20 – Влияние минеральной добавки на схватывание портландцемента

Обозначение состава	Минеральная добавка		Время затворения, ч–мин	Момент начала схватывания, ч–мин	Момент конца схватывания, ч–мин	Сроки схватывания, ч – мин		
	вид	концентрация, %				начало	конец	период

#### 4.9.2.3 Задание 3. Исследование влияния минеральной добавки на прочность цементного камня

*Приборы и оборудование:* аналогично разделу 4.9.1.2.

Влияние минеральных добавок определяют по результатам испытаний цемента в возрасте 3 и 28 сут водного твердения.

Результаты испытаний представляют в таблицу 21.

По завершению учебно-исследовательской работы составляют сводную таблицу, в которую вносят показатели водопотребности, схватывания и прочности всех исследуемых составов.

Таблица 21 – Влияние минеральной добавки на прочность цементного камня

Обозначение состава	Минеральная добавка		Результаты испытаний на прочность в возрасте, сут			
	вид	концентрация, %	3		28	
			разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа	разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа

Результаты испытаний на прочность представляют также в виде графиков (ось абсцисс – продолжительность твердения; ось ординат – предел прочности при сжатии). Обосновывают вывод о характере влияния вида или концентрации минеральной добавки на каждое из свойств портландцемента. Аргументируют целесообразность введения исследуемой добавки в цемент. Указывают предпочтительный вид или оптимальную концентрацию добавки.

#### 4.9.2.4 Контрольные вопросы

- 1) Активная минеральная добавка: разновидности, концентрация в портландцементе, назначение.
- 2) Влияние минеральных добавок на гидратацию и твердение цементов, состав гидратов цементного камня.
- 3) Влияние минеральных добавок на выбор режима твердения при тепловлажностной обработке цементных бетонов.
- 4) Перечень свойств цемента, улучшающихся при введении минеральных добавок. Ответ обосновать.
- 5) Методики оценки свойств исследуемого цементного теста: порядок выполнения, характеристика приборов.
- 6) Основные свойства цементного камня: перечень, краткая характеристика, зависимость от наличия минеральной добавки.
- 7) Шлаки – активная минеральная добавка в цемент: разновидности, особенности состава, вяжущие свойства.
- 8) Минеральные добавки осадочного и вулканического происхождения: разновидности, особенности состава и влияния на свойства портландцемента.
- 9) Марки портландцемента: разновидности, методика определения.
- 10) Почему при твердении цемента возможно неравномерное изменение объема? Методика оценки этого свойства цемента.

### **4.9.3 Учебно-исследовательская работа 5. Исследование влияния состава цемента на водоотделение цементного теста**

*Цель работы:* исследование влияния вещественного или дисперсного состава цемента на его водоудерживающую способность

*Задачи работы:*

- освоение методики определения водоотделения цементного теста;
- определение влияния изменения состава цемента на водоотделение цементного теста.

Общая продолжительность времени для выполнения учебно-исследовательской работы составляет 2 академических часа.

В качестве объекта исследования могут быть использованы вяжущие, изученные в учебно-исследовательских работах 3 и 4 (разделы 4.9.1. и 4.9.2). Кроме того, рекомендуется исследовать влияние строительного или двухводного гипса (5 – 10% массы цемента) на водоотделение цементного теста. При наличии 2 – 3 разновидностей цементов заводского изготовления с известными характеристиками состава возможно использование этих вяжущих в качестве объекта изучения. Количество исследуемых составов цемента не менее 3.

#### **4.9.3.1 Исследование влияния состава цемента на водоотделение цементного теста**

*Приборы и оборудование:* весы, стеклянные или фарфоровые стаканы емкостью 250–500 мл, градуированные стеклянные цилиндры вместимостью 100–250 мл, металлический шпатель, часы.

*Водоотделение* – расслоение цементного теста вследствие осаждения твердых частиц цемента. Наблюдает у некоторых цементов в период схватывания в виде небольшого слоя воды различной толщины. При приготовлении растворных и бетонных смесей водоцементное отношение значительно выше, чем у теста нормальной густоты, поэтому и водоотделение особо заметно. В результате в верхних слоях повышается водоцементное отношение и при затвердевании верхний слой оказывается менее прочным. Из-за повышенного водоотделения увеличивается проницаемость бетонов и растворов, ухудшается сцепление с арматурой, снижается морозостойкость.

Основные факторы, определяющие водоотделение цемента – фазовый и химический составы клинкера, вид и концентрация минеральных добавок, тонкость помола, наличие пластифицирующих и воздухововлекающих добавок.

*Методика выполнения задания.* Водоотделение определяют по методике малых объемов материалов. Отвешивают 70 г цемента с точностью до 1 г, отмеривают 70 мл воды с точностью до 1 мл. Из отмеренной воды *отливают* около 50 мл в фарфоровый стакан, туда же *высыпают* навеску цемента, одновременно *перемешивая* ее металлическим шпателем, операция продолжается

в течение *1 мин.* Полученную цементную суспензию перемешивают еще *4 мин* и осторожно переливают в градуированный цилиндр. Цементное тесто, оставшееся после переливания на шпателе, дне и стенках стакана, тщательно смывают в тот же цилиндр остатком воды. После этого цилиндр с цементным тестом для достижения хорошего перемешивания цемента с водой 10 раз медленно *переворачивают* вверх дном, при этом плотно зажимают отверстие рукой. Цилиндр с цементным тестом ставят на стол и сразу измеряют объем цементного теста. При этом не учитывают массу, осевшую на верхней части стенок цилиндра. Во время опыта цилиндр должен стоять *неподвижно* и не подвергаться толчкам (рисунок 24).

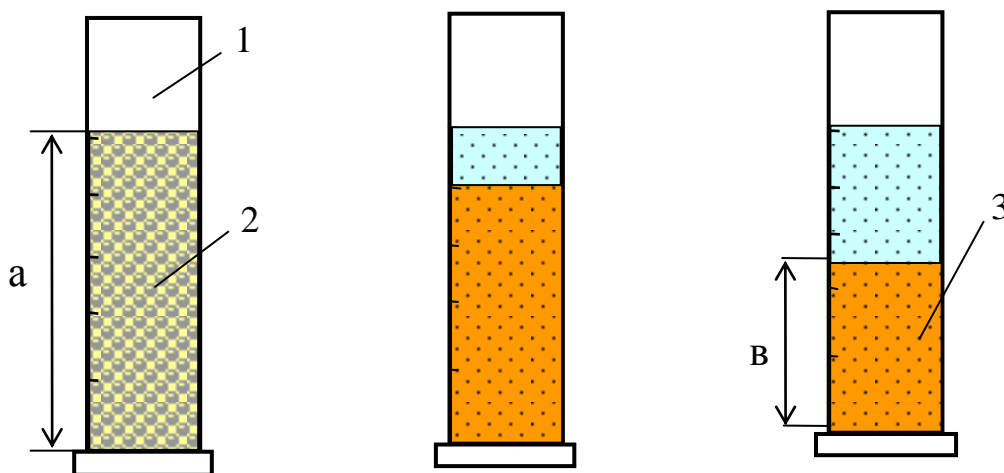
Объем цементного теста отмечают через каждые *15 мин в течение 1,5 ч.* За *начало* опыта при этом принимают момент первого замера объема цементного теста. Результаты измерений записывают в таблицу 22.

*Коэффициент водоотделения (объемный),  $K_B$ , %*, вычисляют по формуле:

$$K_B = \frac{a - B}{a} \cdot 100, \quad (32)$$

где *a* – первоначальный объем цементного теста, мл;

*b* – объем осевшего цементного теста, мл.



- 1 – мерный цилиндр, 2 – первоначальный объем цементной суспензии ( *a* ),  
3 – объем осевшего цементного теста ( *B* )

Рисунок 24 – Определение водоотделения цементного теста

Таблица 22 – Водоотделение цементного теста

Обозначение состава	Особенности состава цемента ( например, содержание минеральной добавки, % )	Время замера, ч – мин	Объем цементного теста, мл	Коэффициент водоотделения, $K_B$

Результаты эксперимента оформляют в виде таблицы и графической зависимости (ось абсцисс – время замера, мин; ось ординат – объем цементного теста, мл).

Анализируют полученные результаты и формулируют *вывод* о зависимости водоотделения от изменений состава цемента.

#### 4.9.3.2 Контрольные вопросы

- 1) Водоотделение: физический смысл явления, методика определения.
- 2) Влияние водоотделения на свойства бетонных смесей и бетонов.
- 3) Факторы, влияющие на водоотделение.
- 4) Почему для определения водоотделения не используют тесто нормальной густоты?
- 5) Обосновать характер изменения водоотделения исследуемых составов цементного теста с течением времени.

#### 4.9.4 Учебно-исследовательская работа 6. *Исследование влияния режима твердения на прочность цементного камня*

*Цель работы:* исследование влияния температуры и влажности среды, продолжительности твердения на прочность цементного камня

*Задачи работы:*

- определение влияния влажности среды на прочностные показатели цемента;
- определение влияния температуры окружающей среды на прочностные показатели цемента.

Общая продолжительность времени для выполнения учебно-исследовательской работы составляет 2 академических часа.

Объектом исследования является портландцемент. При наличии нескольких звеньев в группе студентов для исследования могут быть предложены цементы, отличающиеся составом (разделы 4.9.1, 4.9.2).

#### 4.9.4.1 Исследование влияния условий твердения на прочность цементного камня

*Приборы и оборудование:* вода, чаша сферическая, лопатка для перемешивания цементного теста, мерный цилиндр для воды, разъемные формы с размером гнезд 20x20x20 мм, штыковка, нож для среза цементного теста, встряхивающий столик, ванна с гидравлическим затвором, чаша для водного твердения образцов, морозильная камера, пропарочная камера, сушильный шкаф, гидравлический пресс.

Для исследований формуют образцы малого размера из цементного теста по методике, изложенной в разделе 4.9.1.2. Количество образцов для каждого твердения должно быть не менее 3.

После суточного твердения образцов в форме их извлекают из нее, маркируют с учетом условий дальнейшего хранения (соответствующие записи делают в рабочем журнале).

Рекомендуемые режимы твердения:

I – воздушная среда (влажность до 60%), температура 18 – 25<sup>0</sup>С;

II – воздушная среда (влажность до 60%), температура 50 – 60<sup>0</sup>С – сушильный шкаф;

III – воздушная среда (влажность до 60%), температура «–» 5 – 0<sup>0</sup>С – морозильная камера холодильника;

IV – влажная среда (влажность 80 – 90%), температура 18 – 25<sup>0</sup>С – ванна с гидравлическим затвором;

V – влажная среда (влажность 80 – 90%), температура 50 – 60<sup>0</sup>С – пропарочная камера;

VI – вода, температура 18 – 25<sup>0</sup>С.

Продолжительность твердения образцов – 28 сут. Длительность пребывания в сушильном шкафу, пропарочной камере ограничивается 12–16 ч (уточняет преподаватель), после чего образцы хранят при нормальной температуре и соответствующей режиму влажности. Испытания образцов проводят после 3, 14, 28 сут твердения. Перед испытаниями необходим тщательный осмотр внешнего вида образцов. О наличии изменений, обусловленных особенностями условий хранения, следует записать в рабочем журнале.

Результаты испытаний образцов представляют в таблице 23.

Результаты учебно-исследовательской работы представляют в форме таблицы и графических зависимостей. Характеризуют динамику изменения прочности в зависимости от условий и продолжительности твердения цемента.

Формулируют выводы о влиянии температуры, влажности и продолжительности твердения на прочность цементного камня.

Таблица 23 – Влияние условий твердения на прочность цементного камня

Обозначение образцов	Режим твердения		Результаты испытаний на прочность в возрасте, сут					
	температура, °С	влажность среды, %	3		14		28	
			разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа	разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа	разрушающая нагрузка, кгс	предел прочности при сжатии, МПа

#### 4.9.4.2 Контрольные вопросы

- 1) Влияние изменений температуры на твердение цемента. Ответ обосновать.
- 2) Влияние влажности среды на твердение цемента. Ответ обосновать.
- 3) Условия, наиболее благоприятные для твердения цемента.
- 4) Процессы, протекающие при гидратации цемента.
- 5) Факторы, влияющие на выбор условий твердения вяжущих.
- 6) Условия твердения образцов при определении марки портландцемента.
- 7) Режим тепловлажностной обработки бетона: характеристика; факторы, определяющие выбор.
- 8) Морозостойкость цементного камня: понятие, факторы влияния.
- 9) Структура цементного камня: основные элементы, факторы влияния.
- 10) Пористость цементного камня: виды пор и причины их образования.

#### 4.9.5 Лабораторная работа 7.

##### *Изучение микроструктуры портландцементного клинкера*

*Цель работы:* освоить методику петрографического анализа портландцементного клинкера в отраженном свете

*Задачи работы:*

- изучить методику приготовления аншлифов;
- изучить особенности кристаллической структуры портландцементного клинкера;
- определить фазовый состав и описать микроструктуру портландцементного клинкера.

Продолжительность времени для выполнения лабораторной работы составляет 2 академических часа.

*Микроструктура* – строение поверхностных слоев твердых тел, наблюдаемое при увеличении в 10 и более раз в оптических микроскопах.

Основные фазы портландцементного клинкера: алит (трехкальциевый силикат  $C_3S$ ), белит (двухкальциевый силикат  $C_2S$ ), трехкальциевый алюминат



$C_3A$ , четырехкальциевый алюмоферрит  $C_4AF$ .

Кристаллы *алита* характеризуются гексагональной или призматической формами, голубоватым или светло – серым цветом.

Кристаллы *белита* имеют округлую форму, цвет от желто – серого до бурого.

Промежуточное вещество образуется из расплава. Различают «*светлое*» – алюмоферриты кальция, «*темное*» - трехкальциевый алюминат и клинкерное стекло. При диагностическом травлении фаза  $C_3A$  представлена темными зернами призматической или прямоугольной формы.

*Свободный оксид кальция* в клинкере хорошо различим даже без протравления (аншлиф должен быть хорошо отполированным). Имеет вид округлых зерен. *Свободный оксид магния* (периклаз) представлен угловатыми кристаллами октаэдрической формы или округлыми зернами, окруженными темными каемками, которые представляют собой трещины. Кристаллы  $CaO$  и  $MgO$  имеют *сильный рельеф* (выпуклость).

*Поры* имеют вид колодцев неправильной формы, забитых оксидом хрома (зеленого цвета).

Среди многообразия микроструктур выделяют следующие виды:

*Гломеробластическая* – характеризуется *кучным* распределением отдельных фаз, образующих агрегаты (групповые скопления).

*Монадобластическая* – главные фазы *равномерно* рассеяны и не образуют скоплений.

*Зональная* (неправильная) – имеет *послойное* распределение клинкерных фаз.

В зависимости от характера кристаллизации и размеров фаз различают:

- *мелкозернистую*, *крупнозернистую*;
- *равномернозернистую*, *неравномернозернистую*;
- *плотную*, *пористую* микроструктуры.

Гломеробластическая структура клинкера является результатом плохого усреднения сырья, грубого помола компонентов, присутствия в шихте кварца, недостаточного и неравномерного обжига. Характерна для клинкеров с низким КН.

Монадобластическая структура формируется при оптимальных условиях обжига сырьевой смеси, характеризующейся высоким КН, минимальным содержанием кварца. Из клинкеров монадобластической структуры получают цементы высокой активности.

Для проведения петрографического анализа используют шлиф – препарат, изготовленный из исследуемого вещества для изучения под микроскопом.

При изучении в *отраженном свете* используют *анишлифы* – полированные шлифы. Полированный шлиф (аншлиф) представляет собой кусочек материала диаметром 2 – 30 мм, одна плоскость которого отполирована до зеркального блеска. Приготовление шлифа основано на трех операциях:

- *обдирка* образца для получения плоскости – осуществляется на чугунном диске при помощи крупнозернистого порошка (абразива). Порошок используют в виде пасты, замешивая его с жидкостью; образец стачивают примерно на 1/3;

- *шлифование* полученной плоскости на чугунном диске с применением мелких абразивных порошков; затем микрошлифование на стеклянной пластине при помощи более мелких абразивов;
- *полирование* поверхности аншлифа на диске, обтянутом сукном (фетром) с помощью тонкодисперсного порошка оксида хрома; порошок оксида хрома разводят на безводной органической жидкости (спирт, керосин) до пастообразной консистенции, которую наносят на сукно. Полезно дополировать аншлиф на сукне без оксида хрома.

В качестве жидкости для разведения порошков используют воду – если исследуемый материал *не взаимодействует с водой*, а если взаимодействует – органические жидкости (керосин, бензин, спирт, бензол, толуол).

При изготовлении аншлифов их *цементных клинкеров* последние две операции необходимо проводить *без применения воды*.

Отполированную поверхность тщательно промывают в нейтральной жидкости и подсушивают на воздухе.

Приготовление аншлифа должно обеспечить:

- совершенную плоскую поверхность, без «завалов» к краям, площадь поверхности не менее 1 см<sup>2</sup>;
- полированную поверхность без царапин (зеркально блестящую);
- отсутствие в порах следов абразивов или жидкостей.

Для более четкого выявления структуры кристаллов фаз аншлиф подвергают *диагностическому травлению*. На полированную поверхность аншлифа наносят каплю травителя и выдерживают его требуемое время. Затем реактив удаляют с поверхности аншлифа фильтровальной бумагой или смывают этиловым спиртом. Аншлиф после травления подсушивают на воздухе 5 – 10 мин.

Полированные аншлифы можно травить одним сильнодействующим травителем для выявления одной или нескольких интересующих фаз, но применяют и *последовательное* травление несколькими травителями.

Протравленный аншлиф с помощью пластилина укрепляют на предметном стекле полированной поверхностью вверх, затем прижимают его специальным устройством для достижения строго горизонтального положения плоскости.

Приготовленный таким образом препарат исследуют под микроскопом.

Анализ проводят, определяя площадь, занимаемую каждой фазой в исследуемом аншлифе. При этом исходят из предпосылки, что процентное соотношение объемов фаз в клинкере равно процентному соотношению их площадей в данном разрезе (в плоскости аншлифа).

Существуют различные методы определения содержания фаз в микроскопических препаратах. Ниже описаны наиболее распространенные из них.

*Визуальный метод* – поле зрения принимают за 100 % и «на глаз» оценивают, какой процент площади занимает данная фаза. Для удобства можно пользоваться специальными таблицами – эталонами.

*Линейный метод* – содержание фаз определяют с помощью окуляр-микрометра (стеклянная пластинка с нанесенной линейной шкалой, вставлен-

ная в окуляр микроскопа). Последовательно перемещая аншлиф на столике микроскопа в различных направлениях, подсчитывают, сколько делений окуляр – микрометра приходится на долю каждой их фаз.

Полученные данные суммируют для каждой фазы и, пересчитав на 100 %, вычисляют процентное содержание фазы.

Чтобы получить результаты с точностью до 10 %, нужно взять длину линии измерений в 100 раз больше средней длины (размера) подсчитываемых фаз. Обычно подсчет ведут на 20 линиях (таблица 24).

Таблица 24 – Результаты определения содержания фаз линейным методом

Номер	Алит – А	Белит – Б	Промежуточное вещество – П
1	50	30	20
2	45	32	23
...	...	...	...
20	60	23	17
$\Sigma$	1100	440	450

Процентное содержание фаз составляет:

$$A = \frac{\sum A}{\sum A + \sum B + \sum П} 100\% = \frac{1100}{1100 + 440 + 450} 100\% = 55\% , \quad (33)$$

$$B = \frac{\sum B}{\sum A + \sum B + \sum П} 100\% = \frac{440}{1100 + 440 + 490} 100\% = 22\% , \quad (34)$$

$$П = 100 - 55 - 22 = 23 \% . \quad (35)$$

*Метод, предложенный Глаголевым* (менее точный, но более быстрый, чем линейный). В поле зрения аншлифа распределяют в любом порядке большое число точек, затем подсчитывают число точек, попавших на разные фазы (рисунок 25).

Относительное число точек, зафиксированных на данной фазе пропорционально площади на аншлифе и объему фазы в клинкере.

Точки выбирают вдоль окуляр – микрометра. Подсчитывают количество точек, приходящихся на алит, белит, промежуточное вещество, поры. Если точка касается границы фаз, то считают, что половина относится к одной фазе, а вторая – к другой.

Результаты подсчетов записывают в таблицу 25 (ситуация на рисунке 25 отмечена в таблице позицией 1).

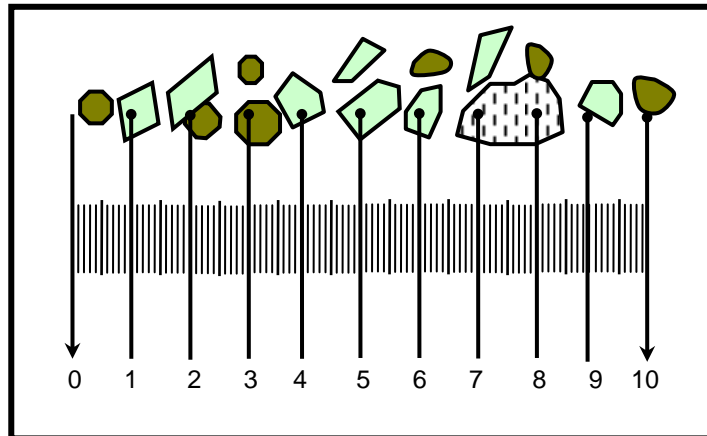


Рисунок 25 – Пример подсчета фаз по методу Глаголева

Необходимо сделать не менее 20 подсчетов (10 раз, перемещая аншлиф слева направо, и 10, перемещая аншлиф по вертикали).

Затем рассчитывают среднеарифметическое значение.

Расчет *объемного* содержания клинкерных фаз:

10 точек – 100 %

5 точек –  $x$  % – Алита

Таблица 25 – Результаты определения фазового состава методом Глаголева

Номер	Число точек линейки, приходящихся на фазу			
	Алит – А	Белит – Б	Промежуточное вещество – П	Поры
1	1 1/2 1 1 1 1/2	1/2 1 1/2	1/2 1/2	11
...	...	...	...	...
20	...	...	...	...
	5	2	1	2

Подобные расчеты делают для белита и промежуточного вещества. Для определения *массового* содержания фаз необходимо учитывать их плотность,  $\text{г/см}^3$ : А – 3,13; Б – 3,26; П – 3,00.

*Например.* Объемное содержание фаз, % :

А – 50

Б – 20

П – 10

Поры – 20

А – 62

Б – 25

П – 13

*Пористость исключается*

Содержание фаз с учетом плотности:

$$A = 62 \cdot 3,13 = 194; \quad B = 25 \cdot 3,26 = 81,5; \quad П = 13 \cdot 3,00 = 39; \quad \Sigma = 314,6.$$

Массовое содержание фаз, %:

$$A = \frac{194,1 \cdot 100}{314,6} = 61; \quad B = \frac{81,5 \cdot 100}{314,6} = 26; \quad П = \frac{39 \cdot 100}{314,6} = 12.$$

#### *4.9.5.1 Определение фазового состава и описание микроструктуры портландцементного клинкера*

*Приборы и оборудование:* микроскоп металлографический, аншлиф, фото микроструктуры, прозрачная бумага (калька), линейка.

Под микроскопом изучают микроструктуру портландцементного клинкера, идентифицируют фазы, дают общую оценку кристаллизации.

Каждому студенту выдают фотографию микроструктуры клинкера, на поле которой необходимо провести расчет фазового состава клинкера и описать микроструктуру.

Фотографию заворачивают в прозрачную бумагу и вычерчивают на ней полосы, имитирующие шкалу окуляр – микрометра. Определение количества фаз ведут по одной из указанных выше методик (уточняет преподаватель).

В лабораторном журнале описывают и зарисовывают микроструктуру клинкера с указанием формы, соотношения размеров кристаллов, характера их распределения, содержания отдельных фаз, пористости поверхности.

#### *4.9.5.2 Контрольные вопросы*

- 1) Аншлиф: понятия, методика приготовления.
- 2) Микроструктура клинкера: понятие, виды, влияние на свойства цемента.
- 3) Основные фазы портландцементного клинкера и особенности их кристаллизации.
- 4) Методы определения фазового состава клинкера при петрографическом анализе.
- 5) Фазовый состав портландцементного клинкера: содержание фаз; влияние на свойства цемента.

#### 4.10 Расчет состава сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера и состава цементов

Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера состоит из двух, трех и более компонентов. Правильно выполненный расчет – важнейшее условие для получения качественного портландцемента.

Предлагается методика расчета состава сырьевой шихты для получения клинкера и определения его характеристик на ЭВМ, работающей в диалоговом режиме.

Для расчета необходимы данные о *химическом составе* сырьевых компонентов (приведенные к 100%), *значения коэффициента насыщения* (КН), *силикатного* (п) и *глиноземистого* (р) модулей. Выбор величин КН, п, р осуществляют в зависимости от вида выпускаемого клинкера.

- 1) Ввести программу RSS·EXE.
- 2) Нажать клавишу пробела и ждать запроса компьютера.
- 3) После приглашения к вводу данных нажать клавишу NLK (на правой части клавиатуры).
- 4) Произвести ввод данных в последовательности: величины КН, п, (или р); значения содержания оксидов в сырьевых компонентах в последовательности: известняковый, алюмосиликатный, железистый.

Ввод производят с особой аккуратностью. При ошибке ввода необходимо прервать работу, нажав клавиши Ctrl, Scroll, последняя расположена в верхнем углу клавиатуры.

5) На запрос «ВВОД ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ?» ответить утвердительно при наличии таковых.

6) При сообщении: «НЕТ ЕДИНСТВЕННОГО РЕШЕНИЯ. ИЗМЕНИТЕ ЗНАЧЕНИЯ ВХОДНЫХ ДАННЫХ» нажать клавишу пробела и ввести откорректированные данные. При выполнении расчета корректировке подлежат значения величин КН, п, р.

7) После вывода на дисплей результатов в виде таблицы нажимают клавишу пробела.

8) При необходимости продолжить вычисления при других исходных данных, на запросы «ИЗМЕНИТЬ КОЭФФИЦИЕНТ И МОДУЛИ?» и «КОРРЕКТИРОВКА ДАННЫХ» отвечают утвердительно. Если же вычисления закончены на указанные запросы, дают отрицательный ответ.

9) Если к компьютеру подключен принтер, то можно получить распечатку результатов расчета. Для этого на запрос «РЕЗУЛЬТАТЫ ВАШЕЙ РАБОТЫ ВЫВЕСТИ НА ПРИНТЕР» ответить утвердительно.

*Задачи для самостоятельного решения:*

1) Рассчитать состав трехкомпонентной сырьевой шихты из известняка, глины и пиритных огарков при  $КН = 0,9$ ;  $n = 2,5$ . Состав сырьевых материалов

принять из литературы.

2) Рассчитать состав трехкомпонентной сырьевой шихты из известняка, отходов обогащения руд, диатомита при  $KH = 0,86$ ;  $n = 1,0$ . Состав сырьевых материалов принять из литературы.

3) Рассчитать состав трехкомпонентной сырьевой смеси из известняка, доменных шлаков и бокситового шлама при  $KH = 0,92$ ;  $n = 2,2$ . Состав сырьевых материалов принять из литературы.

4) Какое количество гидрофобизирующей добавки, опоки, гипса и портландцементного клинкера потребуется для 15 т гидрофобного портландцемента при нормах введения: гидрофобизирующая добавка 0,15%; гипс 5%, опока 10% от массы цемента?

5) Какой должна быть активность клинкера для получения шлакопортландцемента М 400, содержащего 55% портландцементного клинкера, 5% гипса, 40% шлаков? Активность шлаков проявляется только после 28 сут нормального твердения.

6) Для получения 5 т пластифицированного портландцемента вводили добавку ЛСТ, которая содержала 30% твердого вещества и 70% воды. Содержание ЛСТ в пересчете на сухое вещество составляло 0,2% массы цемента. Сколько необходимо ввести пластифицирующей добавки?

7) Определить количество цемента, необходимое для получения 400 л цементного теста с  $B/C = 0,5$ . Истинная плотность цемента равна 3,1 кг/л.

8) Сколько выделится  $Ca(OH)_2$  при гидратации 7 кг портландцемента, который содержит 52%  $C_3S$ , если степень гидратации алита равна 73%? Определить процентное отношение гидроксида кальция к исходной массе цемента.

9) Определить количество минеральной добавки, необходимой для связывания 1 части  $Ca(OH)_2$ . Установлено, что добавка содержит 50% активного кремнезема. Предполагается, что в результате твердения образуется  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ .

10) Определить расход гипсового камня, содержащего 80% двуводного сульфата кальция, и имеющего влажность 5%, для получения 50 т цемента с содержанием 2 %  $SO_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. – М.: Высш. шк., 2002. – 701 с.
2. Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе. – М.: Высш. шк., 2000. – 303 с.
3. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник / Под общей ред. А.В. Ферронской. – М.: Изд-во АСВ. – 488 с.
4. Лугинина И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – Ч.1 – 240 с.
5. Мирюк О.А. Минеральное сырье для вяжущих и композиционных материалов: Учебное пособие. – Рудный: РИИ, 2004. – 124 с.
6. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
7. Вихтер Я.И. Производство гипсовых вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1974. – 272 с.
8. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высш. шк., 1980. – 472 с.
9. Гордашевский П.Ф., Долгорев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. – М.: Стройиздат, 1987. – 105 с.
10. Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия. – М.: Стройиздат, 1983. – 200 с.
11. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
12. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементно-пущоцолановые вяжущие, бетоны и изделия – М.: Стройиздат, 1971. – 317 с.
13. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
14. Брюкнер Х. Гипс: изготовление и применение гипсовых строительных материалов / Х. Брюкнер, Е. Дейлер, Г. Фитч и др. / Пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1981. – 223 с.
15. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести. – М.: Стройиздат, 1972. – 240 с.
16. Воробьев Х.С. Вяжущие материалы для автоклавных изделий. – М.: Стройиздат, 1972. – 288 с.
17. Лугинина И.Г., Коновалов В.Н. Цементы из некондиционного сырья. – Новочеркасск: НГТУ, 1994. – 233 с.
18. Использование попутных продуктов обогащения железных руд в строительстве на Севере / В.В. Прокофьева, П.И. Боженков, А.И. Сухачев. – Л.: Стройиздат, 1986. – 176 с.
19. Сулейменов А.Т. Вяжущие материалы из побочных продуктов промышленности. – М.: Стройиздат, 1986. – 192 с.



20. Бажиров Н.С., Битемиров М.К. Химия и технология шлаковых цементов. – Алматы: РИК, 1996. – 132 с.
21. Мирюк О.А., Ахметов И.С. Вяжущие вещества из техногенного сырья. – Рудный: РИИ, 2002. – 250 с.
22. Таймасов Б.Т., Есимов Б.О., Терехович С.В., Куралова Р.К. Цементы на основе техногенных отходов и магматических пород. – Алматы, 2002. – 163 с.
23. Проектирование цементных заводов / Под ред. П.В. Зозули и Ю.В. Никифорова. – С. – Петербург: Синтез, 1995. – 445 с.
24. Телешов А. Проблема упаковки цемента // Цемент, 1995. – № 5 – 6. – С. 12 – 15.
25. Хашке В. Основные принципы выбора терминалов // Цемент. – 1995. – № 4. – С. 7 – 8.
26. Телешов А. Сапожников В. Упаковка цемента // Цемент. – 1996 – № 2. – 1996 – № 4. – С. 24 – 29.
27. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве. – М.: Стройиздат, 1980. – 309 с.
28. Мирюк О.А. Тепловлажностная обработка бетона: процессы и установки / Учебное пособие. – Рудный: РИИ, 2004. – 120 с.
29. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 192 с.
30. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
31. Миронов С.А., Лагойда А.В. Бетоны, твердеющие на морозе. М. : Стройиздат, 1974. – 264 с.
32. Дуда В. Цемент / Пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
33. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.
34. Артамонова М.В., Рабухин А.И., Савельев В.Г. Практикум по общей технологии силикатов. – М.: Стройиздат, 1996. – 280 с.
35. Кальгин А.А., Сулейманов Ф.Г. Лабораторный практикум по технологии бетонных и железобетонных изделий. – М.: Высш. шк., 1994. – 272 с.

Приложение А  
(справочное)

Таблица А – 1 – Классификация добавок по механизму действия на гипсовые смеси (по Т.И. Розенберг и В.Б. Ратинову)

Класс добавок и их характеристики	Добавки	Действие добавок на гипсовые смеси
<i>I класс</i> Сильные и слабые электролиты и неэлектролиты, изменяющие <i>растворимость</i> гипсовых вяжущих, взаимодействующие с ними с образованием труднорастворимых пленок:		
а) <i>сильные электролиты, не содержащие</i> одноименных с гипсовым вяжущим ионов;	NaCl, KCl, KBr, KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> и другие	В зависимости от концентрации служат ускорителями или замедлителями схватывания
б) <i>сильные электролиты, содержащие</i> одноименные с гипсовым вяжущим ионы;	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и другие	Ускорители схватывания, незначительно снижающие прочность
в) <i>слабые электролиты и неэлектролиты, уменьшающие растворимость</i> гипсовых вяжущих;	Аммиак, этиловый спирт и другие	Замедляют процесс твердения
г) вещества, <i>взаимодействующие</i> с гипсовым вяжущим в растворе с образованием труднорастворимых солей, не образующих пленок на поверхности вяжущих	NaF	Активный ускоритель схватывания
<i>II класс</i> Вещества, являющиеся <i>центрами кристаллизации</i> гипсового вяжущего	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CaHPO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Активные ускорители схватывания
<i>III класс</i> <i>Поверхностно-активные добавки</i> , адсорбирующиеся на вяжущих и уменьшающие скорость образования зародышей кристаллизации	Известково – клеевой замедлитель (кератиновый), сульфатно-спиртовая барда (ССБ), поликозоль и другие	Замедлители схватывания

Продолжение таблицы А – 1

Класс добавок и их характеристики	Добавки	Действие добавок на гипсовые смеси
<p><i>IV класс</i> Вещества, реагирующие с гипсовым вяжущим с образованием труднорастворимых фазовых пленок</p>	<p>Фосфаты и бораты щелочных металлов, бура, борная кислота и другие</p>	<p>Замедлители схватывания</p>
<p><i>V класс</i> <i>Комплексные</i> двух- и многокомпонентные добавки, содержащие вещества, принадлежащие к различным классам</p>	<p><math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{ССБ}</math></p>	<p>Совместное действие добавок I и II классов обеспечивает гипсовому вяжущему короткие сроки твердения.</p> <p>Совместное действие добавок I и III классов – регулирование схватывания и твердения.</p> <p>Совместное действие добавок I, II и III классов – результирующий эффект независимого действия составляющих на скорость твердения.</p> <p>Совместное действие добавок II и IV классов и I и IV классов:</p> <p>а) в присутствии <math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> не изменяет сроки твердения;</p> <p>б) при совместном введении добавок I и IV классов действие электролита по своему эффекту аналогично уменьшению концентрации пассиватора.</p>

Приложение Б  
(справочное)

Таблица Б – 1 – Добавки для улучшения  
технических свойств вяжущих веществ

Класс добавки по действию на вяжущее	Наименование добавки, ее условное обозначение и форма выпуска	Рекомендуемое количество добавки в пересчете на сухое вещество, % массы вяжущего	Рациональные области применения добавки
<i>Пластифицирующие</i>	Суперпластификатор С – 3 (в сухом и жидком виде)	0,5 – 1,0 при применении с водой затворения и 0,8 – 2,0 – при применении в сухом виде во время помола вяжущего.	Снижение водопотребности любых видов вяжущих; получение гипсовых вяжущих низкой водопотребности.
	Суперпластификатор 10 – 03 (в жидком виде)	0,2 – 1,0	Снижение водопотребности любых видов вяжущих.
	Суперпластификатор 40 – 03 (в жидком виде)	0,2 – 0,6	То же
<i>Пластифицирующие замедляющие</i>	Лигносulfонаты технические (ЛСТ) (в сухом и жидком виде)	0,1 – 0,8	Замедление сроков схватывания и пластификация гипсовых вяжущих.
	Водорастворимый препарат ВРП – 1 (в жидком виде)	0,005 – 0,03	Замедление сроков схватывания, снижение водопотребности и повышение морозостойкости
<i>Замедлители сроков схватывания</i>	Животный клей (мездровый) в виде порошка или плиток. Плохо разводится в воде.	0,4 – 0,6	Замедление сроков схватывания любых гипсовых вяжущих на 15 – 20 мин.
	Бура техническая (растворимый в воде порошок)	0,2 – 0,6	То же

Продолжение таблицы Б – 1

Класс добавки по действию на вяжущее	Наименование добавки, ее условное обозначение и форма выпуска	Рекомендуемое количество добавки в пересчете на сухое вещество, % массы вяжущего	Рациональные области применения добавки
<i>Замедлители сроков схватывания</i>	Щелочной сток производства капролактама (ЩСПК) в жидком виде	0,005 – 0,1	Сильный замедлитель
	Цитраты натрия, кальция (растворимые в воде порошки) в жидком виде	0,001 – 0,008	То же
	Винная или виннокаменная кислоты и их соли (растворимые в воде порошки)	0,002 – 0,015	То же
<i>Ускорители схватывания и твердения</i>	Сульфат натрия (СН)	0,3 – 0,5	Ускоритель схватывания и твердения гипсовых и ангидритовых вяжущих.
	Сульфат калия (СК)	0,1 – 0,6	Возбудитель твердения ангидритовых вяжущих.
	Сульфат железа (СЖ)	0,1 – 0,8	Ускоритель твердения гипсовых вяжущих.
	Хлорид кальция (ХК)	0,1 – 1,0	Ускоритель схватывания. Предотвращает образование высолов.
	Сульфат алюминия (СА)	0,1 – 1,0	Ускоритель схватывания и кольтматор пор.
	Хлорид натрия (ХН)	0,1 – 0,5	Ускоритель схватывания и регулятор кристаллизации.
	Двугидрат сульфата кальция (гипсовый камень)	до 5%	Ускоритель схватывания гипсовых вяжущих.

Продолжение таблицы Б – 1

Класс добавки по действию на вяжущее	Наименование добавки, ее условное обозначение и форма выпуска	Рекомендуемое количество добавки в пересчете на сухое вещество, % массы вяжущего	Рациональные области применения добавки
<i>Воздухововлекающие</i>	Смола нейтрализованная воздухововлекающая (СНВ)	0,005 – 0,015	Смешанные гипсовые вяжущие и другие композиции.
	Смола древесная омыленная (СДО)	0,005 – 0,02	То же
	Сульфанол (С)	0,005 – 0,02	То же
<i>Гидрофобизирующие</i>	Этилсиликонат натрия (ГКЖ-10)	0,15 – 0,6	Наружная и объемная гидрофобизация.
	Метилсиликонат натрия (ГКЖ-11)	0,15 – 0,6	То же
	Полигидросилоксаны 136 – 41 (ГКЖ-94)	0,05 – 0,1	То же
	Полигидросилоксаны 136 – 157 м (ГКЖ-94 м)	0,05 – 0,1	То же
	Алюмометилсиликонат натрия	0,1 – 0,2	Объемная гидрофобизация.
<i>Увеличивающие эластичность гипсовых растворов и их адгезию к основанию</i>	Диспергируемые (редиспергируемые) порошки из полимерных материалов	0,001 – 5,0	Модифицирование строительных растворов (вводят при производстве сухих строительных смесей).
<i>Водоудерживающие</i>	Производные целлюлозы (эфиры целлюлозы)	0,001 – 0,1	То же
<i>Полифункционального действия</i>	Сочетания различных химических добавок и дисперсионные порошки многофункционального действия	Определяется экспериментально	Рациональны при производстве сухих строительных смесей