

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Рудненский индустриальный институт

Кафедра строительства и строительного материаловедения

ЛЕКЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС

по дисциплине

«Вяжущие вещества»

для студентов специальности

«Производство строительных материалов, изделий и конструкций»

Составитель: профессор Мирюк О.А.

Утверждены на заседании кафедры
Протокол № 10 от 16.01.2018

Заведующая кафедрой

О.А. Мирюк

Рудный 2018

РАЗДЕЛ 1. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА: НАЗНАЧЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ НАЗНАЧЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ

План

1. Краткая историческая справка о развитии технологии вяжущих веществ.
2. Назначение вяжущих веществ.
3. Общая классификация вяжущих веществ.
4. Классификация минеральных вяжущих веществ.

Факторы, свидетельствующие о значительной роли вяжущих веществ в развитии цивилизации, укреплении промышленного потенциала страны.

Характеристика состояния цементной промышленности РК: преобладание мокрого способа производства; основной вид цемента – ПЦ; средняя марка 420; затраты на выпуск 1 т цемента – топливо 35 %, сырье и материалы 25%; электроэнергия 15%; высокая энергоемкость производства большинства заводов; физический износ основного оборудования; сконцентрированность 5 цементных заводов в центральном (Караганда), восточном (Семей, Усть-Каменогорск) и южном (Шымкент, Сас - Тобе) регионах страны.

Перспективы развития цемента: строительство заводов в Акмолинской, Жамбылской, Костанайской областях; обновление печей сухого способа Карагандинского цемзавода; техническое перевооружение заводов в Шымкенте, Усть-Каменогорске.

Тенденции развития цементной промышленности:

- переход на сухой способ производства;
- совершенствование мокрого способа;
- разработка и внедрение энергосберегающих технологий;
- расширение сырьевой базы за счет техногенного сырья;
- совершенствование технологии помола;
- полное использование резервов экономии цемента;
- организация комбинированных производств (например, клинкера и чугуна; клинкера и электроэнергии);
- решение экологических проблем.

Расширение ассортимента вяжущих:

- увеличение объема выпуска многокомпонентных вяжущих;
- выпуск цементов с наполнителями;
- повышение дисперсности вяжущих;
- выпуск специальных цементов с заданными свойствами;
- выпуск новых разновидностей бесцементных смешанных вяжущих, в том числе известковых, магнезиальных, гипсовых;
- развитие технологии щелочесиликатных вяжущих.

Основные этапы развития технологии получения вяжущих.

Предназначенность вяжущих 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.

Общая классификация вяжущих веществ в зависимости от их происхождения на виды: *неорганические* (минеральные), *органические*, *полимерные*, *комплексные* (смешанные, компаундированные, комбинированные).

Минеральные вяжущие вещества: понятие, классификация зависимости от условий твердения и отношения к воздействию окружающей среды минеральные вяжущие вещества подразделяют на воздушные, гидравлические, кислотоупорные и автоклавного твердения.

РАЗДЕЛ 2. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА:
 ТИПИЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА;
 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ; ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О
 ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИИ НАЗНАЧЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ

План

1. Общие представления о технологии, ее составляющих.
2. Последовательность стадий технологии получения минеральных вяжущих.
3. Краткая характеристика назначения каждой стадии технологии вяжущих.
4. Основные строительно-технические свойства вяжущих веществ.
5. Твердение: понятие, основные процессы, общие положения теорий.

Понятия о технологии, процессе, стадии, операции.

Последовательность стадий технологии получения минеральных вяжущих:

- добыча сырья,
- измельчение и классификация сырья,
- термическая обработка (обжиг) сырья,
- помол обожженного материала.

Характеристика назначения каждой стадии технологии вяжущих с учетом подготовки материала для последующей обработки. Технология получения вяжущего должна обеспечить образование вещества заданного состава, способного самопроизвольно, активно взаимодействовать с водой; обеспечивать формирование прочного камня.

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

Основные свойства вяжущих веществ: тонкость помола (*порошок*), нормальная густота и сроки схватывания (*тесто*), прочность и водостойкость (*камень*): понятия, показатели, факторы влияния.

Роль воды в составе теста вяжущего. Сравнение понятий водопотребности и нормальной густоты. Влияние расхода воды затворения на состояние теста вяжущего и структуру камня.

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 гидратов в структуру камня.

Основные стадии гидратационного твердения вяжущих:

- первая стадия – *растворение* вяжущего вещества в воде с образованием насыщенного раствора.
- вторая стадия – *химическое взаимодействие* вяжущего вещества с водой, в результате которого образуются гидратные соединения.

Согласно *кристаллизационной* теории Ле Шателье, реакции гидратации протекают в растворе. В последующем гидраты выделяются в виде *кристаллов* из пересыщенного раствора.

Согласно *коллоидной* теории Михаэлиса и Байкова, 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. Гидратные новообразования не растворяются, а сразу выделяются в *коллоидно-дисперсном* состоянии и образуют гелевую массу.

- третья стадия (кристаллизация) – происходит *перекристаллизация* новообразований коллоидно-дисперсных размеров в более крупные, гель превращается в кристаллический сросток.

Краткая характеристика трех *типов* структур: коагуляционных, условно-коагуляционных, кристаллизационных.

Общие представления о тиксотропности и пластичности теста вяжущего; основных этапах кристаллизационного структурообразования.

РАЗДЕЛ 3. ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

3.1 Гипсовые вяжущие вещества

План

1. Гипсовые вяжущие: краткая историческая справка о развитии технологии, особенности состава, разновидности.
2. Сравнительная характеристика модификаций полугидрата сульфата кальция.
3. Сырьевая база для получения гипсовых вяжущих.
4. Схемы получения строительного гипса. Назначение отдельных стадий.
5. Последовательность технологических стадий при производстве строительного гипса по трем основным схемам.
6. Гидратация и твердение полуводного сульфата кальция.
7. Разновидности высокообжиговых гипсовых вяжущих.
8. Сырьевые материалы и основные стадии технологии получения.
9. Особенности твердения.
10. Свойства и применение.

Гипсовые вяжущие вещества – первые искусственные обжиговые вяжущие, полученные человеком еще за 4 – 3 тысячелетия до нашей эры.

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

В зависимости от способа производства и состава вяжущего различают:

- *низкообжиговые* – (температура 130 – 180⁰С; состоят в основном из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$);

- *высокообжиговые* – (температура 600 – 1000⁰С; состоят преимущественно из безводного сульфата кальция – ангидрита CaSO_4);

- *безобжиговые* – получают путем измельчения природного гипса или природного ангидрита с активизирующими добавками;

- *смешанные* – получают путем смешения низкообжиговых, высокообжиговых или безобжиговых вяжущих с различными компонентами (известь, портландцемент и его разновидности, активные минеральные добавки, химические добавки).

При *низкотемпературной* обработке (125 – 180⁰С) гипса при *атмосферном* давлении ($P = 0,1$ МПа) в *открытых* аппаратах образуется β – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизационная вода выделяется в виде перегретого *водяного пара*, вызывающего сильное разрыхление кристаллов полуводного гипса. Поэтому β – модификация представлена мельчайшими агрегатами плохо окристаллизованных зерен, характеризуется развитой внутренней поверхностью, высокой водопотребностью, повышенной скоростью гидратации, ускоренным схватыванием; образует камень невысокой прочности.

При *низкотемпературной* обработке (105 – 135⁰С) гипса в атмосфере, *насыщенной водяным паром* (при *избыточном* давлении пара $P = 0,2 - 0,3$ МПа), в герметически *закрытых* аппаратах (автоклав) образуется α – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. При этом кристаллизационная вода выделяется в *капельно-жидком* состоянии. Кристаллы α – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеют крупные размеры, четкую границу и плотно упакованы. При затворении модификации α – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ потребляется меньшее количество воды, чем для β – модификации. Затвердевший камень α – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеет плотную структуру и высокую прочность.

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

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.

Технологический процесс производства 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.

Первая технологическая схема 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 – 500⁰С), подсушивается и направляется в систему пылеулавливающих устройств. Осажденный в системе пылеочистки гипсовый порошок поступает в расходный бункер над варочным котлом.

Вторая технологическая схема 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. Температура газов на входе в печь при прямотоке 950 – 1000⁰С, при противотоке 750 – 800⁰С. Температура газов при выходе из печи соответственно 170 – 220⁰С и 100 – 110⁰С. Обожженный кускообразный материал поступает в расходный бункер, расположенный над шаровой мельницей. В мельницу поступает материал с температурой 80 – 100⁰С. Обычно используют двухкамерные мельницы, где осуществляется помол обожженных кусков гипсового камня. Кроме помола, в мельнице осуществляется выравнивание вещественного состава вяжущего за счет перехода недожога (CaSO₄·2H₂O) и пережога (CaSO₄) в полугидрат (CaSO₄·0,5H₂O).

Третья технологическая схема 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*.

Гидратация и твердение полуводного сульфата кальция. При затворении полугидрата CaSO₄·0,5H₂O водой образуется текучая пластичная масса, которая с течением времени уплотняется и густеет.

В основе схватывания и твердения полуводного сульфата кальция лежит процесс гидратации: CaSO₄·0,5H₂O + 1,5H₂O → CaSO₄·2H₂O + 134 кДж/кг.

По теории Ле Шателье (1887 г.) при смешивании с водой полугидрат сульфата кальция CaSO₄·0,5H₂O растворяется до образования насыщенного раствора. В растворе протекает реакция гидратации. Поскольку растворимость полугидрата в воде составляет 8 г/л (в пересчете на CaSO₄), а растворимость двухводного гипса – 2 г/л, то водный раствор становится пересыщенным по отношению к двухводному 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. Это уменьшает 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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.

По представлению В. Михаэлиса (1892 г.), в результате проникновения молекул воды в поверхностный слой частиц вяжущего образуется коллоидная масса из мельчайших частиц двуводного гипса. Процесс протекает топомимически. Двуводный гипс выделяется в коллоидном виде, а затем кристаллизуется.

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 с образованием 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 крупных кристаллов, что обеспечивает твердение и рост прочности.

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 топомимические реакции – прямое присоединение воды к твердой фазе.

Для полной гидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ необходимо 18,6% H_2O (теоретический расход воды). Практически для получения подвижной удобоукладываемой массы используют воды значительно больше: 35 – 45% для α – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и 50 – 80% для β – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

После превращения полугидрата в двуводный 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. Нарастание прочности затвердевшего гипсового вяжущего можно ускорить сушкой. Во избежание процесса дегидратации двуводного гипса температура сушки не должна превышать 65°C .

В составе *высокообжиговых* гипсовых вяжущих преобладает *нерастворимый* ангидрит CaSO_4 , который образуется в результате обработки двуводного гипса при температуре 350°C за счет полной дегидратации исходного сырья.

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 называют *ангидритовым*. Получаемый при температурах 800 – 1000°C 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*.

Ангидритовое вяжущее получают по следующей схеме:

- дробление гипсового камня;
- обжиг гипсового щебня при 600 – 800°C (вращающая 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.

Возможно получение ангидритового вяжущего путем *тонкого измельчения одноименной породы*.

Эстрих-гипс получают при повышенной температуре по схеме:

- дробление гипсового камня;
- обжиг щелевидного гипса при $750 - 1000^{\circ}\text{C}$ 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.

Под воздействием активизаторов в *ангидритовом вяжущем* сначала образуется комплексное соединение, включающее ангидрит и активизатор. В дальнейшем это комплексное соединение распадается с образованием двуводного гипса. Водопотребность ангидритового вяжущего $30 - 40\%$, пористость $30 - 35\%$.

Твердение *эстрих-гипса* (высокообжигового гипса) обусловлено образованием двуводного гипса из ангидрита. Скорость гидратации резко возрастает за счет щелочной среды, создаваемой CaO . 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.

Предусмотрен выпуск *высокообжиговых* вяжущих марок 5; 10; 15; 20 (МПа). Коэффициент размягчения $K_p = 0,58 - 0,65$. Вяжущие 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.

3.2. Известь строительная воздушная

План

1. Краткая историческая справка о развитии технологии извести.
2. Состав и разновидности воздушной извести.
3. Сырье: требования к составу, разновидности.
4. Получение комовой извести: технологическая схема, основные превращения сырья.
5. Гашение: понятие; основные превращения извести. Активность извести.
6. Факторы, влияющие на полноту и скорость гашения.
7. Продукты гашения: характеристика основных видов, схемы получения.
8. Твердения извести: виды и причины их многообразия.
9. Гидратное твердение: состав исходной извести и продукта твердения, условия протекания, свойства камня.
10. Карбонатное твердение: состав исходной извести и продукта твердения, условия протекания, влияние карбоната кальция на свойства камня.
11. Гидросиликатное твердение: состав исходной извести и продукта твердения, условия протекания, свойства камня.

Известковые растворы широко применяли еще в Древнем Риме в 1 – 2 в. до н. э.

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.

Основные признаки классификации воздушной извести:

- содержания в извести *оксида магния*;
- *характер обработки* обожженного продукта;
- *состав и состояние гашеной извести*;
- *продолжительности гашения* извести;
- *температура*, достигаемая при гашении;
- *состояние теста*, получаемого при гашении.

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

Технология получения негашеной извести включает следующие основные стадии: добычу сырья, дробление и классификацию сырья, его обжиг и помол обожженного продукта (для молотой извести).

Условно выделяют следующие периоды обжига:

- до 100⁰С – удаление свободной воды;
- 100 – 500⁰С – подогрев сухого материала, выгорание органических примесей, дегидратация глинистых минералов;
- 500 – 700⁰С – декарбонизация карбоната магния (при наличии в сырье примесей доломита):
 $\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow - 1395 \text{ кДж/кг};$
- 700 – 1200⁰С – декарбонизация карбоната кальция: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow - 1790 \text{ кДж/кг}.$

При наличии в сырье глинистых и песчаных примесей протекают реакции между CaO и Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ с образованием алюминатов, ферритов, силикатов, алюмосиликатов кальция (CA, C₂F, C₂S, C₂AS).

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 CaCO₃.

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.

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.

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



Особенности гашения:

- значительное выделение теплоты;
- обратимость реакции: при 547⁰С начинается разложение Ca(OH)₂;
- увеличение объема продукта гашения Ca(OH)₂ по сравнению с CaO в 2,5 – 3,0 раза;
- *диспергация* частиц 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.

Скорость гашения зависит от следующих *факторов*:

- *условия обжига извести*, которые влияют на размер кристаллов CaO, на пористость кусков извести;
- *состав извести*: примеси снижает активность извести и скорость гашения;
- *размер кусков извести*: измельчение извести ускоряет процесс гашения;
- *температура гашения*: повышение температуры до определенных значений ускоряет процесс;
- *давление водяных паров* в окружающей среде: повышение упругости водяных паров над Ca(OH)₂ обеспечивает ускорение процесса и прямое направление реакции с образованием гидроксида кальция;
- *количество воды*: определяет ход процесса и состояние продуктов гашения;

- *механическое воздействие*: энергичное перемешивание гасящейся массы ускорят процесс гашения;

- *добавки*, вводимые для регулирования скорости гашения;

- *продолжительность хранения негашеной извести*.

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

Известь-пушонка – рыхлый тонкодисперсный порошок, состоящий из $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Размер частиц извести составляет в среднем 5 – 20 мкм. Теоретически необходимое количество воды для гашения извести в пушонку составляет 32,13%. Практически используют 50 – 80%, так как значительная часть воды испаряется, небольшая часть адсорбируется на поверхности частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Известковое тесто – пластичная масса, содержащая 50 – 60% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 40 – 50% H_2O . Размер частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,02 – 0,50 мкм. Известковое тесто – коллоидная система, в которой зерна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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.

Известковое молоко – суспензия, где частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находятся во взвешенном состоянии в воде. Плотность суспензии не превышает 1300 кг/м^3 . Для получения известкового молока используют не менее 300% воды массы извести – кипелки.

Производство *извести - пушонки* предполагает гашение предварительно дробленной извести-кипелки количеством воды, обеспечивающим первоначальное получение тестоподобной 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. Для получения извести-пушонки широко используют гасильные барабаны, многобарабанный лопастной гидратор.

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. Предварительно дробленную известь-кипелку орошают горячей водой. 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. Для гашения извести в известковое тесто используют агрегаты различной конструкции, для всех характерно энергичное перемешивание массы в период гашения. Один из эффективных агрегатов – *термомеханический гаситель*

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

Гидратное (гидратационное) твердение – происходит при затворении водой молотой негашеной извести. Температура окружающей среды $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Конечный продукт твердения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Прочность камня 2 – 5 МПа.

Карбонатное твердение – происходит в известковом тесте при нормальной температуре среды. Конечный продукт твердения CaCO_3 . Процесс протекает медленно. Прочность камня 0,5 – 1,5 МПа. Известковое тесто состоит из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2O , 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: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + (n+1) \text{H}_2\text{O}$.

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 в гидротермальных условиях ($T = 175 - 200^{\circ}\text{C}$ и $P = 0,9 - 1,3$ МПа) процесс активизируется и обеспечивает образование гидросиликатов кальция: $x\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} = x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{CSH}(\text{B})]$.

Гидросиликаты кальция (ГСК) – соединения переменного состава, который зависит от соотношения компонентов, их состояния и параметров гидротермальной обработки. Гидросиликаты кальция обеспечивают прочность и водостойкость камня. Прочность камня 10 – 30 МПа (гидротермальная обработка).

3.3. Магнезиальные вяжущие вещества

План

- 1 Магнезиальные вяжущие: общая характеристика, разновидности, сырье, основы технологии.
2. Сравнительная характеристика каустических магнезита и доломита.
3. Твердение магнезиальных вяжущих.
4. Применение магнезиальных вяжущих.

Магнезиальные вяжущие – продукт умеренного обжига и последующего помола магнезиальных карбонатных пород. Содержат в качестве активной фазы MgO.

Разновидности: каустический магнезит и каустический доломит.

Сырьем для получения каустического магнезита является осадочная горная порода *магнезит* MgCO_3 ; для получения каустического доломита – горная порода *доломит* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

Технология получения магнезиальных вяжущих включает следующие этапы:

- добыча сырья,
- дробление сырья,
- классификация дробленной породы для выделения узких фракций,
- обжиг до полной декарбонизации карбоната магния; температура обжига *магнезита* $700 - 800^{\circ}\text{C}$ обеспечивает протекание реакции: $\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 - Q$ (1440 кДж/кг); при обжиге *доломита* стремятся не допустить декарбонизацию CaCO_3 ; температура обработки $650 - 750^{\circ}\text{C}$ обеспечивает протекание реакции: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{CaCO}_3 - Q$;
- обжиг осуществляют в шахтных и вращающихся печах;
- помол обожженного материала – получение вяжущего.

Сравнительная характеристика магнезиальных вяжущих приведена в таблице 1. Различие свойств разновидностей вяжущих обусловлено своеобразием состава (долей MgO). Наличие CaCO_3 в каустическом доломите; образование CaCl_2 или CaSO_4 на основе свободного CO определяют снижение прочностных показателей этого вяжущего.

Растворимость MgO в воде мала. Образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ располагается на поверхности зерен MgO и замедляет гидратацию. По этой причине магнезиальное вяжущее, растворенное водой, медленно твердеет и не достигает высокой прочности.

Для затворения магнезиальных вяжущих используют растворы солей (MgCl_2 ; MgSO_4). При этом резко повышается растворимость MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ускоряется твердение. Наряду с $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образуются гидроксиды магния $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, которые обеспечивают интенсивность твердения и высокую прочность камня вяжущего.

Магнезиальные вяжущие отличаются прочным сцеплением с древесным наполнителем, это реализуется в композициях (ксилолит, фибролит). Магнезиальные вяжущие применяют для устройства полов (плитки, бесшовный пол), изготовления теплоизоляционных материалов (пенобетон, совелит, ньювель), получения искусственного мрамора.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики магнезиальных вяжущих

| Показатели | Каустический магнезит | Каустический доломит |
|---|--------------------------------------|---|
| Сырье | магнезит MgCO ₃ | доломит MgCO ₃ ·CaCO ₃ |
| Температура обжига, °С | 700 – 800 | 650 – 750 |
| Состав вяжущего, %: MgO (не менее) CaCO ₃ CaO | 75 – 87 – – | не менее 15 30 – 35 не более 2,5 |
| Остаток на сите (не более), %: № 02 № 008 | | 5 25 |
| Сроки схватывания, ч – мин: начало конец | не ранее 0 – 20 не позднее 6 – 00 | 3 – 00 ... 6 – 00 8 – 00 ... 20 – 00 |
| Предел прочности при сжатии (28сут), МПа | 30 – 50 | 10 – 30 |

В последнее время широкое распространение получают смешанные магнезиальные вяжущие, содержащие до 50 – 70% кремнеземсодержащего компонента природного и техногенного происхождения. Это позволяет получать материалы повышенной водостойкости с меньшей долей дефицитного каустического магнезита.

3.4. Растворимое стекло

План

1. Растворимое и жидкое стекло (состав, состояние, основы технологии, твердение).
2. Кислотоупорный цемент: вещественный состав, свойства, назначение.

Растворимое стекло (силикат – глыба) – твердые стекловидные водорастворимые силикаты натрия и калия. Внешний вид – бесформенные однородные прозрачные куски, цвет которых зависит от примесей (желтоватый, голубой, зеленый).

Химический состав, %: SiO₂ 66 – 74; R₂O 20 – 25.

Фазовый состав, %: Na₂O · SiO₂; K₂O · n SiO₂; K₂O · pNa₂O · SiO₂.

Силикатный модуль (модуль стекла): $n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}} = 2,6 - 4,0$.

Сырье для получения растворимого стекла: *кремнеземистый* компонент (кварцевый песок с содержанием SiO₂ более 96 %) и *щелочной* компонент (кальцинированная сода Na₂CO₃ или сульфат натрия или поташ K₂CO₃).

Технологическая схема получения *растворимого* стекла: сушка и просев песка → просев соды → приготовление стекольной шихты (в том числе увлажнение до 4 – 6 %) для образования на зернах SiO₂ пленок щелочных соединений) → варка шихты в ванной печи при 1350 – 1400 °С → выработка и (грануляция) стекломассы.

Растворимое стекло – сырье для получения жидкого стекла.

Жидкое стекло – водные щелочные растворы силикатов натрия и калия; вязкая прозрачная жидкость с содержанием 50 – 70% воды. Плотность 1,35 – 1,5 г/см³.

Технологическая схема получения *жидкого* стекла: дробление (иногда помол) силикат – глыбы до 1 – 3 мм → растворение силикат – глыбы в воде (автоклав, T = 160 – 180 °С; P = 0,6 – 0,8 МПа) → отстаивание жидкого стекла → фильтрация → концентрирование упариванием (в ряде схем исключено).

Существуют способы, предусматривающие: прямое растворение кремнезема в щелочь при давлении более 2,1 МПа; растворение порошка растворимого стекла в воде.

Жидкое стекло – связующее, для отвердевания которого необходимо превратить в дисперсную систему. Выделение дисперсной (твердой) фазы связано с конденсацией коллоидного кремнезема: $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2 + (2n + 1)\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{NaOH} + n \text{Si}(\text{OH})_4$.

Выделяющийся при гидролизе гель кремневой кислоты обладает вяжущими свойствами. По мере уменьшения жидкой фазы концентрация коллоидной массы увеличивается, происходит ее коагуляция, уплотнение, отверждение.

Жидкое стекло твердеет только на воздухе. Ускорению твердения способствуют соединения (отвердители), которые при взаимодействии с жидким стеклом образуют труднорастворимые кремниевые кислоты или силикаты:

- углекислота воздуха (нейтрализует NaOH, который препятствует выпадению из раствора кремниевой кислоты; действие не выразительно из-за низкой концентрации CO_2 в воздухе);
- фторсиликаты натрия или калия ускоряют твердение по схеме:
 $\text{Na}_2 \text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na F} + 3 \text{Si}(\text{OH})_4$;
- соединения металлов, образующих труднорастворимые силикаты: $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- жидкие вещества (эфир, этиленгликоль, глицерин, уксусная кислота);
- заполнители бетона (перлит, керамзит), которые при высокой температуре образуют с растворимым стеклом устойчивые соединения.

Применение жидкого стекла: кислотоупорный цемент (бетон), шлакощелочные вяжущие, огнеупорные бетоны, силикатные краски и мастики, добавка в вяжущие.

Кислотоупорный цемент (КЦ) – устойчив к действию большинства органических и минеральных кислот (исключение фтористоводородная, кремнефтористоводородная).

КЦ – тонкомолотая смесь из *кремнеземистого* компонента (кварцевый песок, гранит, андезит, базальт, фарфор) – 10 мас. ч. и *ускорителя твердения* (кремнефтористого натрия) – 1 мас.ч. Тонкомолотую массу (остаток на сите № 006 не более 30% , на сите № 008 не более 10%) затворяют водным раствором силикатов натрия или калия (жидкое стекло, плотность 1,3 – 1,4 г/см³).

Количество затворителя 25 – 30 % массы порошка.

КЦ твердеет в воздушно-сухих условиях (влажность не более 70 %) при температуре не менее 10 °С. Для увеличения кислотостойкости поверхность изделий обрабатывают раствором соляной или серной кислот (продукты реакции закупоривают поверхностные поры)

КЦ имеет сроки схватывания (начало 20 – 40 мин; конец 8 ч), прочность при растяжении в возрасте 28 сут не менее 2 МПа (обычно 4 – 9).

Кислотоупорность определяют по потере массы порошка в серной кислоте (плотность кислоты 1,84 г/см³, потери – не более 7 %).

Применение КЦ: предприятия химической промышленности: устройство полов, фундаментов под оборудование; для защиты корпусов химических аппаратов, башен.

Не допускают применение в щелочной среде, кипящей воде и водяном паре, при температуре ниже минус 20 °С.

РАЗДЕЛ 4. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

4.1 Гидравлическая известь. Романцемент

План

1. Гидравлические вяжущие: понятие, разновидности, особенности свойств.
2. Гидравлическая известь: состав, гидравлический модуль, основные технологии получения, свойства.
3. Романцемент: состав, основы технологии, свойства.

Гидравлические вяжущие – вещества, которые после предварительного затвердевания в воздушно-влажностной среде (на воздухе) продолжают твердеть в воде, сохраняя и наращивая прочность камня.

Разновидности: гидравлическая известь, романцемент смешанные вяжущие, цементы.

Специфическая способность гидравлических вяжущих твердеть в воде обусловлена водостойкостью гидратов, образующихся при взаимодействии вяжущих с водой.

Гидравлическая известь – продукт обжига не до спекания мергелистых известняков, содержащих 8 – 20% глинистых и песчаных примесей.

Фазовый состав гидравлической извести, %:

CaO – 5 – 65; C₂S, C₂F, CA, C₂A S и другие – 35 – 95.

Для оценки состава, прогнозирования свойств гидравлической извести и других гидравлических вяжущих используют гидравлический (основной) модуль, m:

$$m = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3},$$

где CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ – содержание оксидов в извести, %.

Значение гидравлического модуля:

– 1,7 – 9,0 для гидравлической извести (1,75 – 4,5 – сильногидравлическая; 4,5 – 9,0

– слабогидравлическая); – менее 1,7 – романцемент; – более 9,0 – воздушная известь.

Технологическая схема получения гидравлической извести включает этапы:

– добыча сырья;

– дробление сырья до размера частиц не более 15 мм;

– обжиг материала при 900 – 1100 °С (по мере увеличения доли примесей температура снижается) в шахтных или вращающихся печах; при обжиге происходит декарбонизация CaCO₃, затем часть образованного CaO связывается примесными оксидами в силикаты, алюминаты, алюмоферриты, алюмосиликаты кальция; фазовый состав продукта обжига зависит от количества примесей в сырье;

– обработка продукта обжига происходит по различным схемам, например:

1 вариант – помол до тонкодисперсного состояния;

2 вариант – гашение; классификация по размеру с выделением тонкодисперсной погасившейся части (слабогидравлическая известь) и крупнозернистой непогасившейся части (сильногидравлическая известь), которую подвергают помолу с возвратом крупных зерен на гашение.

Выбор конкретной схемы производства зависит от состава сырья.

При *твердении* гидравлической извести протекают процессы:

– характерные для воздушной извести: CaO + H₂O → Ca(OH)₂;

– обеспечивающие гидравлические свойства: гидратация C₂S, CA, C₂AS, C₂F и других с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов кальция.

Гидравлическая известь медленно схватывающееся и медленно твердеющее вяжущее. Для затворения вяжущего необходимо 35 – 40 % воды. Марочная прочность 2,5 – 5,0 МПа (28 сут).

Гидравлическую известь применяют для кладочных и штукатурных растворов, бетонов низких марок, получения смешанных вяжущих.

Романцемент – продукт обжига и последующего помола мергелей (мергель – природная смесь карбоната кальция и глинистых минералов, содержание, которых более 25 %).

Технология получения романцемента предусматривает обжиг дробленого мергеля при 900 – 1000 °С, помол обожженного материала с добавкой 5 % гипса и до 15 % АМД (остаток на сите № 008 не более 25 %).

Состав обожженного материала: C₂S, C₂AS, CA, C₁₂A₇, C₂F, C₄AF и CaO (до 2–3 %).

Марки М 25, М 50, М 100, М 150 (28 сут).

Романцемент применяют в бетонах низких марок, для стеновых блоков и камней.

4.2. Портландцемент: понятие, вещественный состав.

План

1. Краткая историческая справка о развитии технологии цемента.
2. Классификация цементов.
3. Вещественный состав портландцемента: компоненты и их назначение.

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

Основные признаки классификации цементов:

- вещественный состав,
- сроки схватывания,
- скорость твердения,
- показатели прочности (марка).

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

Вещественный состав портландцемента – соотношение содержания клинкера, гипса и активных минеральных добавок (портландцемент с минеральной добавкой).

Двуводный гипс вводят для регулирования сроков схватывания в количестве 3 – 6%. Гипс отодвигает начало схватывания и способствует повышению ранней прочности цементного камня.

Активные минеральные добавки (АМД) – природные и искусственные вещества, которые не обладают вяжущими свойствами, но, будучи смешанными в тонкодисперсном состоянии с извешью, при затворении водой образуют тесто, способное после твердения на воздухе продолжать твердеть и в воде. АМД вводят для снижения доли клинкера (снижения себестоимости цемента), для повышения водостойкости и улучшения антикоррозийных свойств цемента.

Портландцемент – тонкодисперсный порошок с истинной плотностью 3050 – 3150 кг/м³. Насыпная плотность портландцемента зависит от уплотнения и составляет в среднем 1300 кг/м³.

Для оценки тонкости помола портландцемента используют показатели:

- *остаток на сите № 008* – для большинства цементов – не более 15%; обычные цементы измельчают до 5 – 8% остатка, быстротвердеющие – до 2 – 4% и менее;
- *удельная поверхность частиц* – для обычных цементов 280 – 320 м²/кг, для быстротвердеющих 350 – 450 м²/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.

4.3 Портландцементный клинкер

План

1. Химический состав клинкера
2. Фазовый состав клинкера
3. Характеристика фаз

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

Химический состав портландцементного клинкера, % : CaO 64 – 67; SiO₂ 21 – 25; Al₂O₃ 4 – 8; Fe₂O₃ 2 – 4. Кроме того, в составе клинкера могут присутствовать MgO 1 – 5 %; R₂O, SO₃, TiO₂, MnO, Cr₂O₃, P₂O₅ и другие при суммарном содержании 1,5 – 3,0 %. В химическом составе преобладают SiO₂ и CaO, образующие в клинкере силикаты кальция.

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.

Алит – твердый раствор, матрицей которого является трехкальциевый силикат 3CaO·SiO₂ (C₃S). 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 2CaO·SiO₂ (C₂S). 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 характеризуются составом 3CaO·Al₂O₃ (C₃A). 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 8CaO·3Al₂O₃·Fe₂O₃ (C₈A₃F) – 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F). Алюмоферритная фаза характеризуется медленным твердением в ранние сроки, но в последующем способствует достижению высокой прочности.

Для характеристики состава сырьевой смеси и портландцементного клинкера процентное содержание оксидов выражают в виде *коэффициента насыщения* КН и модулей (*кремнеземного* n и *глиноземного* p). Для портландцемента традиционного состава КН = 0,88 – 0,92; n = 1,9 – 2,6; p = 0,9 – 1,5.

4.4. Технология производства портландцемента: сырье, способы

План

1. Характеристика сырьевой базы: основные компоненты смеси, виды сырьевых материалов и их назначение.
2. Основные этапы технологии получения портландцемента.
3. Характеристика способов получения портландцемента: преимущества и недостатки.
4. Основные стадии производства портландцемента по мокрому способу.
5. Характер изменения состава и состояния материала при мокром способе.
6. Основные стадии производства портландцемента по сухому способу.
7. Характер изменения состава и состояния материала при сухом способе.
8. Основные виды обработки материалов при производстве портландцемента.
9. Оборудование для измельчения: виды, принцип выбора.
10. Оборудование для промежуточного хранения сырьевой смеси: виды, принцип выбора, конструктивные особенности.
11. Вращающиеся печи для обжига клинкера.

Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера состоит из различных компонентов, которые в совокупности должны обеспечить в клинкере образование заданного количества фаз C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF .

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 (KH , n , p). Примерное соотношение компонентов в сырьевой смеси: карбонатный – 70%; алюмосиликатный – 25%; корректирующий – 5%.

Карбонатный компонент – основной носитель CaO – главного оксида клинкера. В количестве карбонатного сырья используют известняки, мел, известняковый туф, мергель и другие.

Алюмосиликатный компонент – носитель, главным образом, SiO_2 и Al_2O_3 . Традиционными видами алюмосиликатного сырья являются глины и глинистые породы. В настоящее время запасы кондиционного природного сырья сокращаются. Научные исследования и производственный опыт последних десятилетий убедительно доказывают возможность, целесообразность и эффективность использования техногенного сырья взамен традиционного.

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 Fe_2O_3 в сырьевой смеси. В качестве корректирующей железосодержащей добавки используют пиритные огарки, бокситовый шлам, отходы обогащения руд, металлургические шлаки, колошниковую пыль и другие.

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;
- обжиг сырьевой смеси – получение портландцементного клинкера;
- тонкий помол портландцементного клинкера совместно с гипсом и минеральной добавкой (при необходимости).

Наиболее продолжительным и насыщенным технологическими операциями является *приготовление сырьевой смеси*.

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.

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.

Комбинированный способ – предполагает подготовку сырьевой смеси сначала по мокрому способу, затем обезвоживание полученного сырьевого шлама на специальных пресс – фильтрах до остаточной влажности 18 – 20%.

Полусухой способ – предполагает подготовку сырьевой смеси по сухому способу, увлажнение до 14 – 15% для обеспечения грануляции. Размер гранул 10 – 15 мм.

Выбор способа производства портландцемента определяется факторами:

- влажность, физико-механические и химические особенности сырьевых материалов;
- запасы и качество топлива в регионе строительства цементного завода.

Следует учитывать, что:

- при *мокром* 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.

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

При *мокром* способе обработка мягкого сырья (глина, а также мел – карбонатный компонент) предполагает дробление, затем размучивание в болтушке при добавлении воды (60 – 70%).

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*. Различают *порционное* и *поточное* корректирование.

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

Сырьевой шлам, подвергаясь нагреванию, претерпевает ряд физико-химических превращений и спекается в клинкер.

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

- первая зона – сушка (испарение),
- вторая зона – подогрев и дегидратация,
- третья зона – декарбонизация,
- четвертая зона – экзотермические реакции,
- пятая зона – спекание.
- шестая зона – охлаждение.

Гранулы клинкера выходят из горячего конца печи с температурой 1000 – 1100⁰С и охлаждаются в специальном холодильнике до 30 – 100⁰С. На современных печах установлены колосниковые холодильники, тесно примыкающие к горячему концу печи. Охлажденный в холодильнике клинкер направляется на склад, откуда поступает на помол совместно с гипсом и активной минеральной добавкой.

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.

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 массой 25, 50 кг; пакеты из мешков общей массой 500 – 2000 кг на поддонах, «одетых» в термоусадочную пленку; пакеты из мешков по бесподдонной технологии с применением контрчехла; мягкие контейнеры типа «биг – бэг» массой 1000 – 1500 кг.

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

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 – устройство усреднительного склада, где сырье, добываемое в течение недели, укладывается послойно в штабель, а затем разрабатывается в разрез уложенным слоям.

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.

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).

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

Производство портландцемента предусматривает следующие виды обработки материалов:

- дробление (дробилки щековые, молотковые, конусные);
- помол (мельницы шаровые, стержневые, самоизмельчения);
- хранение сырьевой смеси в емкостях специальной конструкции, обеспечивающей возможность корректировки состава и исключаяющей слеживаемость и расслоение массы;
- обжиг до спекания;
- охлаждение клинкера.

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. Используют для диспергации мягкого сырья в водной среде.

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

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; устройством для пневматического перемешивания.

Вращающаяся печь – полый стальной барабан, состоящий из обечаек, соединенных сваркой или клепкой. 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 фундаменте. *Бандажи* – стальные кольца, 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;

- *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, отдают часть теплоты налипаемому на цепи шламу;

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

Габариты вращающихся печей мокрого способа производства (диаметр х длина), м: 3,6х118; 3,6х127; 4х150; 4,5х170; 5х185. Производительность печей, т/сут: 850 (4х150 м); 1200 (4,5х170 м); 1800 (5х185 м).

Циклонные теплообменники устанавливают над холодным концом вращающейся печи сухого способа. 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 – 1000⁰С) и сырьевой муки. Для повышения степени декарбонизации сырьевой муки между циклонными теплообменниками и вращающейся печью встраивается *реактор-декарбонизатор*.

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.

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.

4.5. Гидратация и твердение портландцемента

План

1. Процессы взаимодействия кристалла с водой.
2. Гидратация отдельных фаз клинкера.
3. Стадии гидратации портландцемента.

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 $Ca(OH)_2$ и гидросиликаты кальция 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;

– 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 двухкальцевого силиката C_2S . Процесс протекает медленно и завершается через 5 – 6 лет. При гидратации образуются гидросиликаты кальция и ограниченное количество портландита. Общая схема: $C_2S + nH_2O \rightarrow C_xS_nH_k + CH$.

Гидратация трехкальцевого 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 . В начальный период гидратации образуются в основном пластинчатые гидроалюминаты кальция C_4AH_{19} , C_2AH_8 , а также кубический C_3AH_6 и гиббсит AH_3 .

Пластинчатые гидроалюминаты кальция неустойчивы. С течением времени, особенно под влиянием повышенной температуры (более $25^{\circ}C$), эти гидраты распадаются с образованием C_3AH_6 , AH_3 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* $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$.

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 с 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 , $C_4(A,F)H_{19}$.

Гидратация портландцемента. 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^{2+} , насыщается ионами SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ ; в раствор переходят небольшие количества ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , SiO_4^{4-} . В начальный период гидратации активную роль играют алит и трехкальцевый алюминат. После достижения состояния пересыщения из раствора кристаллизуются $Ca(OH)_2$ и $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. К концу периода появляются первичные гидросиликаты кальция длиноволокнистой структуры. 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 эттрингита (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 эттрингита и портландита процесс гидратации вновь ускоряется. 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 зернах цемента. Продукты гидратации постепенно заполняют поры цементного камня, его структура уплотняется. 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.

4.6. Свойства цементного теста

План

1. Характеристика состава и состояния цементного теста.
2. Водопотребность, нормальная густота портландцемента: пределы изменения, факторы влияния.
3. Сроки схватывания цементного теста: нормативные требования, факторы влияния.
4. Аномальные изменения состояния цементного теста.
5. Тиксотропная способность: понятие, характер проявления, факторы влияния.
6. Контракция: понятие, характер проявления, факторы влияния.
7. Водоотделение: понятие, характер проявления, факторы влияния, строительно-техническая значимость.
8. Тепловыделение: понятие, характер проявления, факторы влияния; строительно-техническая значимость.

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 которых определяет подвижность цементного теста. По мере гидратации на частицах цемента образуются *пленки из продуктов гидратации*. Пленки гидратов постепенно утолщаются, а водные оболочки становятся тонкими. Межзерновое пространство постепенно заполняется частицами гидратов, которые сцепляются между собой и скрепляют зерна непрогидратированного цемента. Цементное тесто теряет пластичность.

Водопотребность портландцемента – количество воды, необходимое для придания водоцементной смеси заданной подвижности. *Нормальная густота* 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, выраженным в процентах от массы цемента.

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 окружить 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 – 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). В соответствии с требованиями стандарта начало схватывания должно наступать не ранее 45 мин, конец – не позднее 10 ч. Сроки схватывания цементного теста определяют на приборе Вика с *иглой*.

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, температуры окружающей среды. 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.

Тенденция к быстрому схватыванию – частичная необратимая потеря подвижности цементного теста вскоре после затворения. Наблюдается после длительного 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.

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

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 формируют с использованием вибрационных и других воздействий. Тиксотропия цементного теста возрастает с увеличением доли C_3A , снижения водоцементного отношения.

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 (цемент + вода) превышает объем гидратированного цемента. Часть воды затворения переходит в «твердое» состояние, образуя гидраты. 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). Контракция зависит от фазового состава клинкера (увеличивается при повышении содержания C_3A), возрастает с увеличением тонкости помола и 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.

Тепловыделение – наблюдается в цементном тесте и в цементе камня. Тепловыделение – следствие гидратации клинкерных фаз, которая является экзотермическим процессом. Тепловыделение зависит от фазового состава клинкера.

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.

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, от тонкости помола цемента, наличия в нем минеральных и химических добавок, от температуры среды.

4.7 Цементный камень: структура, состав.

План

1. Основные элементы структуры цементного камня.
2. Состав гидратов цементного камня.
3. Пористость цементного камня: виды пор, зависимость от различных факторов.
4. Формирование прочности цементного камня.
5. Факторы, влияющие на упрочнение цементного камня.
6. Факторы, обуславливающие неравномерное изменение объема твердеющего цемента.
7. Усадка и набухание: физический смысл, факторы влияния.
8. Морозостойкость: физический смысл; факторы влияния.
9. Коррозия: классификация; характеристика отдельных видов, формы проявления, меры предотвращения.

Цементный камень – высокогетерогенная система, состоящая из *твердой* фазы, *жидкой* фазы (тонкораспределенной воды) и *пор*, заполненных воздухом или водой.

Все три составляющие цементного камня *непрерывно изменяются с течением времени*.

Твердая фаза цементного камня представлена *продуктами гидратации* и *непрогидратированными остатками* цементных частиц.

Продукты гидратации портландцемента представлены кристаллическими и аморфными (гелевыми) частицами при соотношении гидратов 60 – 70% : 30 – 40%.

Основным структурообразующим элементом цементного камня являются *гидросиликаты кальция* (ГСК), образованные при гидратации алита C_3S и белита C_2S . 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 $CaO:SiO_2$. *Низкоосновные* ГСК характеризуются $CaO:SiO_2 = 0,8 - 1,5$, имеют преимущественно слоистую форму частиц. *Высокоосновные* ГСК характеризуются $CaO : SiO_2 = 1,5 - 2,0$ и выше, имеют волокнистое строение частиц. Гидросиликаты кальция с низкой основностью имеют вдвое большую прочность при растяжении по сравнению с высокоосновными фазами.

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);
- *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 м²/г. 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.

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;
- *ультрамикрокапилляры и поры геля* – часть 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).

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.

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, 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 расти кристаллы 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*). Упрочнение цементного камня достигается за счет гелеобразных гидратов. *Гель* – пластичная матрица, которая предотвращает деструктивные процессы и обеспечивает реализацию прочности хрупких кристаллов путем их соединения в конгломерат.

Для стабильного упрочнения цементного камня необходимо: в ранние сроки (до 3 сут) формирование большого количества кристаллических гидратов; в последующем (после 7 сут) преобладание гелеобразных гидратов. Наибольшие значения прочности цементного камня характерны для структуры, состоящей из 60 – 65% кристаллических гидратов и 35 – 40% гелей.

Наблюдаются периоды замедления роста и даже сброса прочности, которые обусловлены *деструктивными процессами*. Причинами деструкции 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;
- увеличение пористости цементного камня в результате фазовых превращений, сопровождающихся выделением воды, разрыхлением структуры.

Процессы гидратации и твердения зависят от следующих факторов:

- фазовый состав портландцементного клинкера;
- вещественный состав цемента;
- дисперсный состав цемента;
- водоцементное отношение (В/Ц);
 - наличия химических добавок;
- состав и состояние (структура) воды;
- температура и влажность окружающей фазы;
- структура цементного камня.

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 CaO (при содержании более 1%);
- гидратация свободного MgO (при содержании более 5%);
- образование в затвердевшем камне *вторичного этtringита* вследствие повышенной доли двуводного гипса, введенного при помоле цемента.

Цемент, проявляющий неравномерное изменение объема, *не может* быть сразу использован. Цемент выдерживают в силосах. В цемент вводят АМД.

Усадка – уменьшение объема и массы цементного камня при высыхании. 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%).

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. Основные *факторы*, определяющие усадку цементного камня:

- фазовый состав портландцементного клинкера;
- вещественный состав цемента;
- тонкость помола цемента;
- водоцементное отношение;
- условия твердения;
- возраст цементного камня.

Набухание цементного камня – 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;
- расклинивающим действием тонких пленок воды.

Набухание зависит от факторов, определяющих пористость 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 цементного камня.

Морозостойкость цементного камня зависит от следующих *факторов*:

- *фазовый состав клинкера*;
- *вещественный состав цемента*;
- *тонкость помола*;
- *водоцементное отношение*;
- *условия твердения*;
- *характер пористости цементного камня*.

Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения цементного камня в результате действия физических и (или) химических факторов, возникающих как внутри камня и вне его структуры.

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.

При *коррозии первого вида* скорость разрушительных процессов прямо пропорциональна скорости фильтрации воды.

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. Сульфоалюминатная коррозия происходит за счет образования *вторичного этtringита* (гидросульфоалюмината кальция) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, 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* – минимизация избытка воды; использование интенсивных методов уплотнения, способствующих формированию плотной структуры; введение воздухововлекающих добавок для создания резерва мелких замкнутых пор для «размещения» растущих кристаллов вторичного этtringита; нанесение на поверхность непроницаемых покрытий;

– *химические* – предусматривают изменение фазового состава: ограничение C_3S – как основного источника образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$; однако значительное сокращение C_3S приведет к существенному понижению прочности; целесообразно при сохранении содержания C_3S обеспечить связывание гидроксида кальция активной минеральной добавкой: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(n+1)\text{H}_2\text{O}$ – реакция *пуццоланизации*; для защиты от сульфоалюминатной коррозии необходимо ограничение C_3A за счет замещения его C_4AF .

Лекция 4.8. Разновидности портландцемента

План

1. Расширение ассортимента портландцемента: необходимость, способы.
2. Быстротвердеющий портландцемент: особенности состава и свойств.
3. Цементы с ПАВ: разновидности, особенности состава и свойств.
4. Сульфатостойкие цементы: разновидности, особенности состава и свойств.
5. Декоративные цементы: особенности состава и свойств.

Портландцемент не может в полной мере удовлетворить специфическим требованиям отдельных видов строительства. Поэтому, наряду с портландцементом, выпускают целый ряд его разновидностей, наделенных особыми свойствами.

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.

Специфические особенности состава, свойства *быстротвердеющего* цемента (БТЦ) обеспечиваются тщательным выбором и подготовкой сырья, высокой однородностью и тонкостью помола сырьевой смеси. 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. 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, сульфатостойкий шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент. Специфические свойства сульфатостойких портландцементов обеспечиваются *нормированием* фазового состава клинкера. Ограничение содержания алита в ССПЦ снижает активность вяжущего: сульфатостойкий портландцемент выпускают только М400. При введении минеральных добавок ограничений содержания алита нет: цемент характеризуется М400 и М500.

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 добавки минерализатора для снижения температуры спекания клинкера;
- тонкий помол сырьевой смеси с $KH = 0,85 - 0,88$; $n = 3, 5 - 3,7$; $p = 6 - 40$;

– 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.

4.9 Активные минеральные добавки

План

1. Активные минеральные добавки (АМД) – особенности состава, структуры, природа активности, назначение.
2. АМД природного происхождения.
3. АМД искусственного происхождения.
4. Влияние АМД на гидратацию и твердение цемента.

АМД – тонкоизмельченные вещества, которые не проявляют вяжущих свойств, но, будучи смешанными с гидратной известью и водой, образуют тесто, способное после твердения на воздухе продолжать упрочняться в воде.

Соотношение компонентов в массе «АМД : Гидратная известь» – 80 : 20, %.

Схватывание массы после затворения должно наступать не позднее 7 сут. Камень, затвердевший в воздушных условиях, должен в течение 3 сут пребывания в воде сохранять четкость формы образцов (проявление водостойкости).

Введение АМД в цемент позволяет сократить долю клинкера; повысить водостойкость и коррозионную стойкость цементного камня.

Сочетание АМД с воздушной известью придает вяжущему гидравлические свойства.

Взаимодействие АМД с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составе вяжущего (образуется при гидратации портландцемента или извести) основано на том, что в составе добавки присутствует *аморфный мелкодисперсный* (и потому активный) *кремнезем*, который связывает известь в гидросиликаты кальция (ГСК).

Содержащиеся в составе АМД глинозем, алюмосиликатное стекло, алюмосиликаты кальция, кальциево-магниево-силикаты также взаимодействуют с известью с образованием гидроалюминатов кальция, гидрогеленита, гидрогранатов, гидросиликатов кальция.

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.

Наличие АМД в составе цемента способствует ускорению и повышению степени гидратации клинкерных фаз. Соединения АМД под активизирующим влиянием извести вступают в реакции гидратации и структурообразования.

Реакция *пуццоланизации*: $x\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Процесс, сопровождается образованием гелеобразного ГСК, который с течением времени уплотняется и упрочняется.

Ряд АМД (например, металлургические гранулированные шлаки) обладают слабо выраженным вяжущим свойствами. В присутствии ионов кальция, при повышении температуры гидратационная активность таких АМД возрастает.

4.10 Пуццолановые вяжущие вещества

План

1. Пуццолановый ПЦ: состав, основы технологии, свойства, назначение.
2. Известково-пуццолановые вяжущие: разновидности, состав, основы технологии, свойства, назначение.
3. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ) состав, основы технологии, свойства, особенности твердения, назначение.

Пуццолановый портландцемент (ППЦ) – продукт совместного помола (или тщательного смешения молотых компонентов) портландцементного клинкера *нормированного* состава, двухводного гипса и кислой АМД.

Цементный клинкер содержит не более 8 % C_3A .

Количество АМД зависит от ее происхождения: 21 – 30% – осадочные породы; 25 – 40% – вулканические породы; глина; обожженная глина.

Марки ППЦ М300, М400.

Отличительные особенности ППЦ (по сравнению с ПЦ):

- меньшая плотность (2,7– 2,9 г/см³);
- повышенная водопотребность (НГ до 35%);
- замедленное твердение в начальные сроки при нормальных условиях;
- повышенная чувствительность к температурным параметрам твердения (при 10–12 °С – замедление; при 5 °С – прекращение; при 80– 95 °С – интенсификация);
- пониженное тепловыделение при твердении;
- повышенная водостойкость и сульфатостойкость камня;
- НО: повышенная величина усадки и набухания; пониженная воздухоустойкость и морозостойкость.

Назначение: подводное и подземное строительство; в условиях действия мягких (простых) и сульфатных вод; повышенной влажности. *Не рекомендуется* применять: в наземных ЖБИ в условиях воздушного твердения; при пониженной температуре; в гидротехнических сооружениях, подвергающихся многократному водонасыщению и замораживанию; в морозостойких бетонах.

Известково-пуццолановые вяжущие (ИПВ) – разновидность смешанных гидравлических вяжущих, имеет древнюю историю. ИПВ получают совместным помолом (или тщательным смешением) компонентов: известь (негашеная или гашеная; воздушная или гидравлическая) – 15 – 30%; двухводный гипс – 5%; ПЦ – 15 – 25% (вводят иногда доля ускорения твердения, повышения прочности камня), АМД – остальное.

ИПВ характеризуется следующими свойствами:

- остаток на сите № 008 – не более 10%;
- водопотребность 30 – 45%;
- сроки схватывания: начало – не ранее 25 мин; конец – не позднее 24 ч;
- марки М 50; М 100; М 150; М 200;
- повышенная сульфатостойкость;

ИПВ склонно к значительным объемам деформациям; имеет низкую воздухоустойкость.

Разновидности: известково-золевое вяжущее; «известь + цемянка (керамический бой)».

Применение ИПВ: низкомарочные бетоны и растворы, используемые в условиях влажной среды и не подвергающиеся попеременному замораживанию и оттаиванию, высушиванию и увлажнению; в подводных и подземных сооружениях; для изделий, получаемых с использованием ТВО.

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% мароч-

ной [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.

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 *этtringита* $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ – соединения на основе гидратов портландцемента и двуводного гипса. Кристаллы этtringита 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, исключаяющие стабильность этtringита. Это достигается уменьшением содержания $Ca(OH)_2$, выделяющегося при гидратации цемента, путем связывания гидроксида кальция АМД в устойчивые гидросиликаты кальция.

Твердение ГЦПВ происходит по схеме:

- гидратация полугидрата сульфата кальция с образованием двуводного гипса; кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ создают каркас первоначальной структуры; за счет гидратации полугидрата происходит схватывание массы;

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

- снижение концентрации $Ca(OH)_2$ 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: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 15H_2O$.

- гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации цементных фаз и взаимодействия АМД с гидроксидом 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.

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

4.11 Шлаковые вяжущие

План

1. Вещественный, фазовый, дисперсный составы шлакопортландцемента.
2. Основы технологии шлакопортландцемента.
3. Свойства, назначение шлакопортландцемента.
4. Известково-шлаковые вяжущие.
5. Сульфатно-шлаковые вяжущие.
6. Шлакощелочные вяжущие.

Шлакопортландцемент (ШПЦ) – продукт совместного помола (или тщательного смешения) портландцементного клинкера, двуводного гипса и шлаков (21 – 80 %; зачастую до 60 %).

Шлаки вводят в качестве АМД. Предпочтительны доменные гранулированные шлаки, резкое охлаждение которых способствует образованию стекловидной фазы.

Отличительные свойства (сравнение с ПЦ):

- нормальная плотность 20 – 25 %;
- медленное твердение при низких положительных температурах, ускоренное твердение при пропаривании;

- меньшее тепловыделение при твердении;
- меньшие объемные деформации;
- повышенная стойкость к коррозии;
- повышенная жаростойкость;
- большее сцепление с арматурой;
- меньшая себестоимость;
- НО: меньшая морозостойкость.

Марки ШПЦ: М300, М400, М500.

Скорость твердения ШПЦ ниже, чем ПЦ, по причине уменьшения доли клинкера.

Скорость твердения ШПЦ зависит от следующих факторов:

- соотношение «клинкер : шлак» (оптимальное количество шлаков 30 – 40 %);
- фазовый состав клинкера (алитовый клинкер интенсифицирует твердение);
- структура шлака;
- тонкость помола (увеличение дисперсности до 500–600 м²/кг интенсифицирует твердение, обеспечивает его сходство с ПЦ).

Применение ШПЦ: производство сборного железобетона, гидротехническое строительство, подземное и подводное строительство. *Не рекомендуется* использовать для бетонов, твердеющих при 10 °С и ниже при отсутствии обогрева; в условиях попеременного замораживания и оттаивания, высушивания и увлажнения.

Разновидности шлакопортландцемента: быстротвердеющий (БТШПЦ) и сульфатостойкий (ССШПЦ).

БТШПЦ получают на основе портландцементного клинкера с C_3S 55–65 % и C_3A 8–10 %. БТШПЦ содержит 30 – 50% шлака. Тонкость помола 400 – 500 м²/кг. При помоле и затворении вводят ускорители твердения. Марки М300, М400.

ССШПЦ получают из портландцементного клинкера с $C_3S \leq 55$ % и $C_3A \leq 8$ %. Содержание шлака – не более 45 % (в шлаке Al_2O_3 не более 6 %). Удельная поверхность 400 м²/кг. Марки М300, М400.

Известково-шлаковые вяжущие (ИШВ) – смешанные гидравлические вяжущие, которые получают совместным помолом (смешением) шлака (65 – 85 %), извести негашеной или гидратной (10 – 30 %), двуводного гипса (5%). Допускаемое введение 10 – 20 % ПЦ. Тонкость помола 300 – 500 м²/кг. Медленно схватывается и твердеет. Марки М50 – М300. Применение: низкомарочные бетоны и растворы, используемые в подземных и подводных конструкциях, фундаментах зданий.

Сульфатно-шлаковые вяжущие (СШВ) получают на основе шлаков (75–90%), сульфатного компонента (двуводный гипс или ангидрит 5 – 20%), а также ПЦ (5%) или извести (2%), или обожженного доломита (5 – 8%). Твердеет при 20–30 °С. Марки М 150 – М 300. Целесообразно использовать в условиях выщелачивания, сульфатной агрессии.

Шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) получают затворением тонкомолотого шлака (удельная поверхность не менее 300 м²/кг) водным раствором едкой щелочи (например, жидкое стекло плотностью 1,2 – 1,3 г/м³ или раствор соды плотностью 1,14 – 1,16 г/м³).

Щелочной компонент составляет 5 – 15% массы шлака (на сухое вещество).

Щелочь разрушает шлаковую составляющую, обеспечивая активизацию гидратации шлака, а также входит в состав гидратов. Продукты гидратации – низко-основные ГСК, кремневая кислота, щелочные и щелочноземельные гидроалюмосиликаты, кальцит и другие.

Изменение основности шлака, вида и концентрации щелочного компонента, введение специальной добавки, выбор температурного режима позволяют регулировать скорость твердения и прочностные показатели ШЩВ.

Марки М500 – М800. Низкая экзотермия твердения и контракция. Стойкость камня в сульфатно-магнезиальных и пресных водах. ШЩВ способно твердеть при минус 5 – 15 °С. Морозостойкость бетонов 200 – 300 циклов.

Применение ШЩВ: бетон для ЖБИ, дорожные изделия.

4.12 Глиноземистый цемент. Расширяющиеся и напрягающиеся цементы

План

1. Сырьевая база, основы технологии глиноземистого цемента.
2. Химический, фазовый, вещественный составы глиноземистого цемента.
3. Особенности гидратации и твердения, свойства глиноземистого цемента.
4. Расширяющиеся и напрягающие цементы: механизм расширения, разновидности, назначение.

Глиноземистый цемент (ГЦ) – быстротвердеющее высокопрочное вяжущее, получаемое тонким помолом глиноземистого шлака или глиноземистого клинкера.

Глиноземистый шлак – продукт плавления сырьевой смеси заданного состава. Плавление осуществляют при температуре 1500 – 1600 °С в доменных, конверторных, электрических и вращающихся печах.

Глиноземистый клинкер – продукт спекания сырьевой смеси заданного состава при температуре 1200 – 1400 °С. Спекание производят во вращающихся, туннельных, шахтных, камерных печах; на спекательных решетках.

Часто выпуск ГЦ совмещают с производством чугуна, фосфора, серной кислоты.

Сырьевая смесь состоит, как правило, из двух компонентов: кальцийсодержащего (известняк, мел) и глиноземсодержащего (бокситы; породы и техногенные материалы с повышенным содержанием Al_2O_3). К сырью предъявляют повышенные требования, ограничивая концентрации SiO_2 , Fe_2O_3 . Содержание сырьевых компонентов определяют расчетом по специальной методике.

Химический состав ГЦ, %: SiO_2 5 – 15; Al_2O_3 35 – 30; Fe_2O_3 5 – 15; CaO 35 – 45; MgO 0,5 – 1,5; SO_3 до 1,2; R_2O – до 1.

Фазовый состав ГЦ, %: CA 30 – 80; $C_{12}A_7$ 20 – 30; CA_2 40 – 50; C_2S 10 – 30; C_2AS 10 – 15; MA до 5.

Вещественный состав ГЦ – глиноземистый шлак (клинкер); допустимо введение до 2% добавок – интенсификаторов помола (например, угольная мелочь, кирпичный бой, лигнин).

При гидратации ГЦ образуется гидроалюминаты кальция (ГАК) различной основности CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} , C_3AH_6 и гель гидрооксида алюминия $Al(OH)_3$.

Скорость кристаллизации ГАК больше, чем ГСК, поэтому затвердевший камень ГЦ содержит значительную часть кристаллогидратов. Это обуславливает быстрый рост прочности, меньшую деформативность и невысокую прочность при изгибе.

После 1 – 3 лет твердения ГЦ возможны спады прочности, чередующиеся с последующим ее ростом. Причины колебаний прочности цементного камня из ГЦ:

- превращение пластинчатых метастабильных ГАК в кубический C_3AH_6 и AH_3 , что сопровождается увеличением пористость на 20 – 30 %;
- преобразование ГАК в более плотные $CaCO_3$, AH_3 под воздействием CO_2 ;
- увеличение размеров кристаллов ГАК и доли пор в результате перекристаллизации под влиянием температурно-влажностных факторов.

ГЦ – светло-серый (коричневый – при восстановительном обжиге) порошок с остатком на сите № 008 не более 10%.

Основные свойства ГЦ:

- нормальная плотность 20 – 28%;
- сроки схватывания: начало не ранее 30 мин; конец не позднее 12 ч;
- марки М 400; М 500; М 600; марку определяют в возрасте 3 сут по пределу прочности при сжатии; при этом учитывают показатели в возрасте 1 сут;
- высокая экзотермия твердения (в 1 сут 70–80% тепла);
- снижение прочностных показателей при увеличении температуры свыше 25 °С (пропаривания изделий не допускают);
- высокая морозостойкость;
- повышенная стойкость к коррозии; воздухостойкость;

– повышенная жаропрочность ($T = 1200 - 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$);

Применение ГЦ: быстротвердеющие бетоны; жаростойкие бетоны; аварийно – ремонтные работы; сооружения, работающие в условиях агрессии; попеременного замораживания и оттаивания, увлажнения и высушивания. *Не рекомендуется* использовать ГЦ в массивных конструкциях; изделиях, твердеющих при повышенной температуре.

Расширяющиеся цементы (РЦ) – вяжущие, при твердении которых происходит увеличение размера образцов (изделий). Расширение связано с увеличением объема твердой фазы, образовавшейся при гидратации цемента. Причем расширение вызывается той частью твердой фазы, которая не способна разместиться в поровом пространстве структуры.

Виды расширения:

– *сульфоалюминатное* – увеличение размеров твердеющей системы происходит за счет образования этtringита;

– *оксидное* – увеличение размеров твердеющей системы достигается за счет гидратации оксидов СаО и MgO.

Разновидности РЦ: водонепроницаемый (ВРЦ), расширяющийся портландцемент (РПЦ), гипсоглиноземистый (ГГРЦ).

РПЦ получают совместным помолом (смешением) портландцементного клинкера (58 –65%), высокоглиноземистого шлака (5–7 %), двухводного гипса (7 – 10%) и АМД (доменные шлаки 20 – 28%). Расширение камня составляет 0,15% (1сут) и 1% (28сут).

Применение РЦ: устройство дорог, полов, заделка швов; изготовление труб.

Напрягающий цемент (НЦ) – разновидность РЦ с нормированной величиной линейного расширения. НЦ – быстротвердеющее вяжущее сульфалоюминатного расширения.

Самонапряжение – усилие в цементной системе, возникающее результате наложения двух процессов (упрочнения в результате увеличивающейся во времени степени гидратации и расширения при образовании деформации).

НЦ получают совместным помолом ПЦ (65 – 75 %), ГЦ (13 – 20 %) и гипса (остальное). В составе портландцементного клинкера, %: C_3S 55 – 62; C_3A 7 – 10; СаО до 5. Тонкость помола – $350 \text{ м}^2/\text{кг}$. Прочность при сжатии 15 МПа (1сут), 50 МПа (28сут). По энергии расширения различают НЦ – 20, НЦ – 40, НЦ –60, которая характеризуется самонапряжением соответственно 2; 4; 6 МПа. Расширение 2–2,5 % к 28 сут. Марки М 400; М 500.

Бетон на основе НЦ расширяется, передавая напряжение арматуре независимо от ее размещения. Применение НЦ исключает натяжение арматуры.

Применение НЦ: аэродромные и дорожные покрытия; спортивные, напорные подземные и подводные сооружения; железобетонные резервуары, тоннели.

4.13 Смешанные вяжущие вещества

План

1. Разновидности: состав, свойства
2. Основы технологии

Высокая ресурсоемкость цементного производства обуславливает необходимость разработок *смешанных (композиционных) вяжущих веществ* с ограниченным содержанием или полным отсутствием цемента. Синтез смешанных вяжущих веществ основан на иницировании твердения инертных составляющих компонентом с высокой гидратационной активностью. Технология смешанных вяжущих предполагает максимальное вовлечение в производство *техногенных* отходов.

Композиционные вяжущие – продукт механохимической активации в регламентированных условиях портландцемента или другого вяжущего с химическими *модификаторами*, содержащими водопонижающий компонент, и минеральными добавками.

Смешанные вяжущие вещества получают путем совместного помола или тщательного перемешивания предварительно измельченных компонентов, один из которых имеет ярко выраженные вяжущие свойства и способен активизировать участие в структурообразовании остальные компоненты композиции.

Разновидности: смешанные вяжущие на основе извести, сульфата кальция, каустического магнезита (доломита), жидкого стекла, портландцемента.

Эти вяжущие охарактеризованы в других разделах дисциплины.

Преимущества смешанных вяжущих: малая энергоемкость, возможность использования техногенного сырья в составе композиции.

РАЗДЕЛ 5. НОВЫЕ ВИДЫ ЭФФЕКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ.

План

1. Вяжущие низкой водопотребности.
2. Наноцементы.

Вяжущие низкой водопотребности (ВНВ) – продукт совместного тонкого помола портландцемента (30 – 100 %), органического модификатора (1– 3 %, сверх 100 %) и возможно минеральных добавок (0 – 70%).

ВНВ различают по вещественному составу:

- чистоклинкерное ВНВ – 100%;
- с минеральными добавками ВНВ – 70; ВНВ – 50; ВНВ – 30 (число – доля цемента в составе вяжущего).

Основные свойства ВНВ:

- удельная поверхность 500– 650 м²/кг;
- нормальная плотность 16 – 21 %;
- марочная прочность 60 – 100 МПа;
- интенсивное твердение в ранние сроки;
- сохранность активности при длительном хранении.

Уникальность свойств ВНВ обусловлена образованием органо-минеральных оболочек на поверхности частиц цемента за счет механохимических превращений с участием добавки органического модификатора (например, С–3).

Наноцемент является продуктом измельчения, совмещенного с механохимической активацией портландцементного клинкера и полимерного модификатора с минеральными добавками, до оптимального уровня дисперсий 400 – 600 м²/кг

Установлено, что выдающиеся свойства материалов связаны с формированием в процессе механохимической активации цемента, сопровождающей его измельчение, нанооболочки на поверхности его частиц за счет прививки и изменения состава, структуры частиц модификатора, при которой функциональные группы полимерного вещества взаимодействуют с кальциевыми и кислородными активными центрами на поверхности клинкерных частиц, насыщаясь катионами кальция и формируя сплошную нанооболочку, предположительно, состава: C₁₀H₇SO₃Ca.

Оптимальные свойства наноцементов достигаются при формировании нанокапсулы толщиной 30 – 60 нм равномерно на всех клинкерных зернах. Определенная экспериментально толщина нанооболочки хорошо совпадает с величиной, рассчитанной по соотношению между толщиной оболочки (d), долей полимерной добавки в массе всей системы и удельной поверхностью дисперсной системы (S_{уд}):

$$d = D \cdot S_{уд},$$

где D – плотность полимерной добавки.

Отдельные микрочастицы размером около 100 нм относят к частичкам кварцевого песка (введен в исследованный наноцемент в объеме 10% масс.), на которых – в силу отсутствия на поверхности зерен кварца областей с положительным зарядом – не закрепляется нанооболочка из модифицированной полимерной добавки.

Наноцементы, сохраняя стандартные сроки схватывания, отличаются от базового портландцемента большей удельной поверхностью, полным сохранении равномерности изменения объема и значительно более низкими значениями нормальной плотности цементного теста (в среднем, 17– 20% вместо 26 – 27% у базового портландцемента). При столь низкой водопотребности цементнопесчаные смеси характеризуются весьма высокой подвижностью (расплыв конуса у всех составов наноцемента мм против 115 мм у исходного портландцемента). По основным показателям темпам твердения и прочности на сжатие и изгиб все составы наноцементов превосходят базовый портландцемент, позволяя повысить класс с 42,5 52,5 до 72,5 82,5. Темп твердения наноцементов в нормальных условиях беспрецедентный для портландцементов. Так, наноцемент 90 уже через 2 сут твердения позволяет в цементном камне достичь рекордных показателей: прочность на сжатие 53,8 МПа, на изгиб 7,1 МПа, а наноцемент 75 уже через 7 сут нормального твердения позволяет получить в камне прочность на сжатие 68,5 МПа, а на изгиб 8,0 МПа. Особенно важным является интенсивный набор прочности цементного камня на основе малоклинкерных энергосберегающих наноцементов в начальные сроки твердения. Наноцемент 55, имеющий в своем составе только 55% масс. модифицированного портландцемента, через двое суток нормального твердения показал в камне прочность на сжатие 49,3 МПа, а на изгиб 6,3 МПа, достигнув через 28 сут твердения прочности на сжатие 77,5 МПа и на изгиб 8,2 МПа. Более чем 25-летний опыт работ по созданию технологии модификации портландцемента в наноцемент, производству опытно-промышленных и промышленных партий нового материала в объеме нескольких миллионов тонн позволил разработать впервые в мире нормативную базу наноцементов. Одним из выдающихся качеств наноцементов, в отличие от обычных, является уже подтвержденная результатами промышленных испытаний их способность не терять качество годами как хранения в таре, так и в цементных силосах. Согласно меняемым стандартам всех стран сроки хранения портландцемента без потери качества составляют не более 2 мес., в то время как у наноцементы могут храниться без потери качества по национальному предстандарту не менее 1 года. К настоящему времени разработана нормативная база наноцементов, проведены успешные испытания, в частности, в США, Бразилии, КНР, Саудовской Аравии и ОАЭ. Опыт испытаний и промышленной реализации наноцементов позволил начать освоение новой технологии в практике цементной промышленности. На настоящее время произведено и успешно применено в бетонах более 3 млн. т наноцемента

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Дворкин, Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы /Л.И. Дворкин, О.Л.Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.
- 2 Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов: учебник/Л.М. Сулименко. – М.: ИНФРА-М, 2012. – 336 с
- 3 Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник / Под ред. А.В. Ферронской. – М.: АСВ, 2004. – 488 с.
- 4 Сулименко, Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе / Л.М. Сулименко. – М.: Высш. шк., 2005. – 303 с.
- 5 Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
- 6 Бажиров, Н.С. Химия и технология шлаковых цементов / Н.С. Бажиров, М.К. Битемиров. – Алматы: РИК, 1996. – 132 с.
- 7 Мирюк, О.А. Вяжущие вещества из техногенного сырья / О.А. Мирюк, И.С. Ахметов. – Рудный: РИИ, 2002. – 250 с.
- 8 Мирюк, О.А. Учебное пособие по дисциплине «Вяжущие вещества» / О.А. Мирюк. – Магнитогорск: МГТУ, 2006. – 156 с.
- 9 Мирюк, О.А. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов: учеб. пособие/О.А. Мирюк. – Рудный: РИИ, 2011. – 260 с
- 10 Мирюк, О.А. Минеральное сырье для вяжущих и композиционных материалов: учеб. пособие / О.А. Мирюк.. – Рудный: РИИ, 2004. – 124 с.

- 11 Мирюк, О.А. Пыль в производстве вяжущих материалов: учеб. пособие/ О.А. Мирюк, В.А. Беляева. – Рудный: РИИ, 2009. – 144 с.
- 12 Мирюк, О.А. Технологические аспекты долговечности бетона: учеб. пособие / О.А. Мирюк. – Рудный: РИИ, 2009. – 236 с.
- 13 Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение / И.А. Рыбьев – М.: Высш. шк., 2002. – 701 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 Справочник современных строительных материалов и конструкций/ В.Н. Основин, Л.В. Шуляков, Л.Г.Основина. – Ростов н/Д: Феникс, 2010. – 432 с.
- 16 Телешов А. Проблема упаковки цемента // Цемент, 1995. – № 5 – 6. – С. 12 – 15.
- 17 Хашке В. Основные принципы выбора терминалов // Цемент. – 1995. – № 4. – С. 7 – 8.
- 18 Телешов А., Сапожников В. Упаковка цемента // Цемент. – 1996 – № 2. –1996 – № 4. – С. 24 – 29.
- 19 Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве. – М.: Стройиздат, 1980. – 309 с.
- 20 Мирюк О.А. Тепловлажностная обработка бетона: процессы и установки / учебн. пособие. – Рудный: РИИ, 2004. – 120 с.
- 21 Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона.– М.: Изд-во АСВ, 2003.– 192 с.
- 22 Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
- 23 Дуда В. Цемент / Пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
- 24 Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.
- 25 Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. – М: Стройиздат, 1988. – 272 с.

