

Министерство образования и науки  
Российской Федерации

Санкт-Петербургский государственный  
архитектурно-строительный университет

**Н. А. АНДРЕЕВА**

## **ХИМИЯ ЦЕМЕНТА И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург  
2011

*Рецензенты:*

д-р хим. наук, проф. Ю. С. Тверьянович (Санкт-Петербургский государственный университет);

канд. техн. наук, доц. С. В. Вихман (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет))

**Андреева, Н. А.**

Химия цемента и вяжущих веществ: учеб. пособие / Н. А. Андреева; СПбГАСУ. – СПб., 2011. – 67 с.

ISBN 978-5-9227-0293-5

Пособие составлено в соответствии с программой учебной дисциплины «Химия цемента» для магистрантов направления подготовки 270108 – производство строительных материалов, изделий и конструкций. Оно может быть использовано в курсе лекций «Химия» и «Химия в строительстве» для подготовки бакалавров по направлениям строительного профиля.

Рассмотрены физико-химические основы процессов и явлений, связанных с получением, применением и свойствами вяжущих веществ.

Табл. 4. Ил. 24. Библиогр.: 10 назв.

*Рекомендовано Редакционно-издательским советом СПбГАСУ в качестве учебного пособия.*

ISBN 978-5-9227-0293-5

© Н. А. Андреева, 2011

© Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, 2011

## Предисловие

Материалы учебного пособия являются логичным продолжением общехимических и специальных дисциплин, изучаемых студентами в рамках направления подготовки специалистов-строителей.

В пособии подробно рассмотрено кристаллическое строение природных карбонатов, сульфатов, силикатов, отношение их к нагреванию, изоморфизм в природных и техногенных минералах, последовательность и механизм реакций клинкерообразования; особое внимание уделено физико-химическим аспектам технологии строительных материалов, приведены химические реакции, сопровождающие их получение.

Цель учебного пособия – организовать работу студентов по углубленному изучению химии строительных материалов, приобретению навыков анализа и систематизации изучаемых разделов. Задачами учебного пособия являются ознакомление студентов с современными достижениями науки в области химии и технологии неорганических веществ и материалов, повышение их общей технической грамотности, приобретение студентами навыков работы с научной и специальной учебной литературой, выявление взаимосвязи между химическим и минеральным составом природного и техногенного сырья, технологией производства различных вяжущих веществ и физико-химическими свойствами полученных из них материалов, оценка свойства и области применения минеральных вяжущих веществ по их химическому составу.

Учебное пособие содержит два первых тематических раздела дисциплины «Химия цемента»: «Химический и минеральный состав природного сырья для получения строительных материалов» и «Физико-химические основы получения вяжущих веществ». В дальнейшем планируется издать учебное пособие с разделами «Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ» и «Химические процессы, протекающие при коррозии цементного камня».

## Глава 1. ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В Периодической системе элементов Д. И. Менделеева на сегодня имеется более 110 химических элементов, однако лишь немногие широко распространены в природе. Распространенность элементов в среде, доступной для человека (земная кора – литосфера, водная оболочка – гидросфера, атмосфера), показана в табл. 1.

Таблица 1

### Распространенность элементов (литосфера + гидросфера + атмосфера)

Элемент	Содержание, % мас.
Кислород	50
Кремний	25
Алюминий	7,5
Железо	4,7
Кальций	3,4
Натрий	2,6
Калий	2,4
Магний	1,9
Водород	0,9
Титан	0,4
Углерод	0,2
Остальные элементы	Менее 0,1

Большинство элементов в литосфере содержится в виде химических соединений, и только некоторые элементы встречаются в виде простых веществ. Химические соединения в литосфере – это минералы и горные породы, важнейшие из которых приведены в табл. 2.

Доступные для разработки минералы и породы называются полезными ископаемыми. Разведанные запасы отдельных полезных ископаемых в России представлены в табл. 3. Многие из них являются сырьем для производства строительных материалов.

Таблица 2

### Распространенность минералов и пород (литосфера)

Минералы и породы	Содержание, % мас.
Полевые шпаты	60
Кварц	12,6
Силикаты железа и магния	3,6
Слюда	3,6
Оксиды железа	3,3
Карбонаты (в основном, Са)	1,6
Глины	1,1
Остальные породы	0,4

Таблица 3

### Разведанные запасы отдельных полезных ископаемых в России

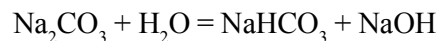
Полезное ископаемое	Запасы, млн т
Слюда-мусковит (листовой)	0,434
Глины огнеупорные	623,1
Графит	13,2
Глины тугоплавкие	449,1
Сланцы горючие	2400
Камни пильные	356,8
Сера самородная	16,9
Поваренная соль	69 100
Уголь	200 600
Вермикулит	25,1
Гипс и ангидрит	3316,1
Флогопит	1,988
Мел	1228,7

Далее будут рассмотрены отдельные виды природного минерального сырья, широко используемого для производства строительных материалов.

### 1.1. Карбонаты

**Карбонаты** – соли слабой угольной кислоты  $H_2CO_3$ . Различают нормальные (средние) карбонаты – с анионом  $CO_3^{2-}$  (например,  $CaCO_3$ ), кислые карбонаты (гидрокарбонаты, или бикарбонаты), с анионом

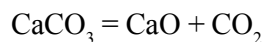
$\text{HCO}_3^-$  (например,  $\text{KHCO}_3$ ) и основные карбонаты (например,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – минерал малахит). В воде растворимы нормальные карбонаты щелочных металлов, аммония и таллия. В результате значительного гидролиза растворы их показывают сильную щелочную реакцию; например, в растворе карбоната натрия



pH достигает значений 12–13.

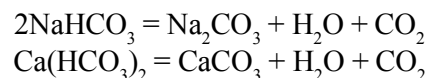
Наиболее труднорастворимы нормальные карбонаты кальция, стронция, бария и свинца. Кислые карбонаты хорошо растворимы в воде (гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают карбонатную жесткость природной воды).

При нагревании карбонаты, как правило, разлагаются с выделением углекислого газа, еще до достижения точки плавления, например,

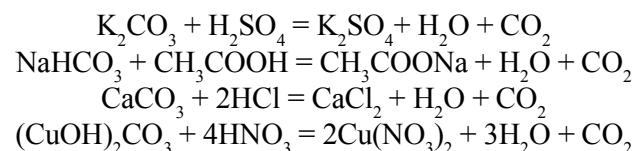


Исключение представляют карбонаты щелочных металлов и таллия: они плавятся конгруэнтно, образуя прозрачный щелочной расплав.

Гидрокарбонаты при нагревании переходят в нормальные карбонаты:



Кислотами все карбонаты разлагаются с выделением  $\text{CO}_2$ :



Важнейшим представителем карбонатов является карбонат кальция. Кальций – один из самых распространенных элементов (3,4 % мас.). Соединения кальция: известняк, мрамор, мел, гипс, а также известь – продукт обжига известняка – уже в глубокой древности использовались в строительном деле. До конца XVIII в. известь считали простым

веществом. Металлический кальций выделил из извести в 1808 г. Г. Дэви. Название «кальций» переводится с латинского как «известковый» (*calx* – известь, *calcis* – род. падеж от *calx*). Отсюда некоторая путаница в названиях, так как иногда словом «известковый» обозначают любые соединения кальция.

**Карбонат кальция**  $\text{CaCO}_3$  (теор. состав: 56 % мас.  $\text{CaO}$  и 44 % мас.  $\text{CO}_2$ ) представлен в природе двумя минералами: кальцитом и арагонитом.

Кальцит (известковый шпат) – один из самых распространенных минералов на поверхности Земли. Он образуется главным образом хемогенно-осадочным путем из водных растворов. В больших количествах кальцит осаждается в мелководных морских бассейнах в виде тонкодисперсной взвеси («известковое молоко»), из которой впоследствии образуются известняки. Кальцит биохимического происхождения слагает ракушники, коралловые известняки и рифы. Плотность кальцита равна 2,6–2,8 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса – 3.

Арагонит – менее распространенный минерал. От кальцита он отличается игольчатой формой кристаллов, несколько большей плотностью – 2,9–3,0 г/см<sup>3</sup> и твердостью – 3,5–4. Это связано с особенностями кристаллической структуры минерала (рис. 1).

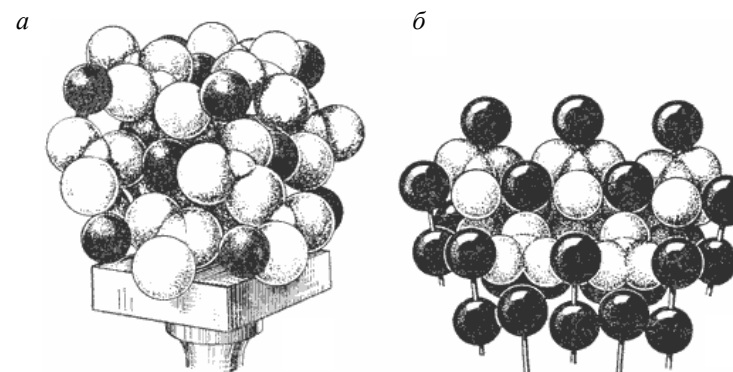


Рис. 1. Модели кристаллической структуры: *a* – кальцита; *b* – арагонита. Черные шарики – катионы кальция, белые «треугольники из четырех шариков» – анионы  $\text{CO}_3$  [1]

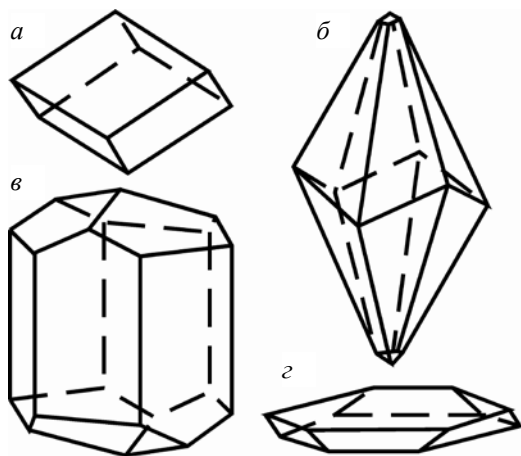


Рис. 2. Форма кристаллов кальцита:  
а – ромбоэдрические; б – скаленоэдрические; в – призматические; з – таблитчатые

$\text{CO}_3^{2-}$ ). Такую же структуру имеют другие карбонаты: доломит, магнезит, сидерит и др.

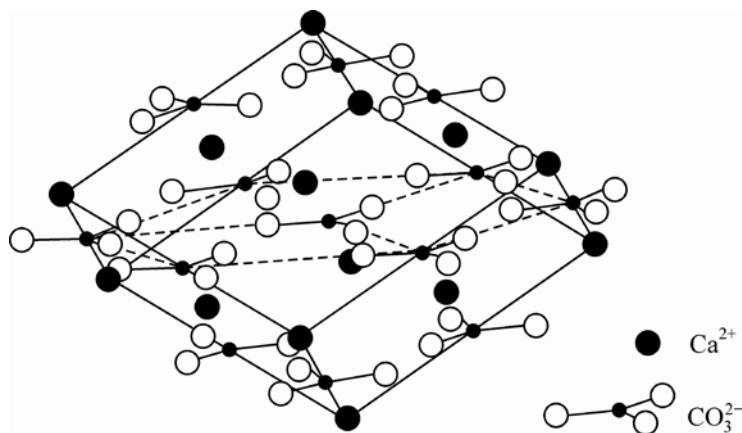
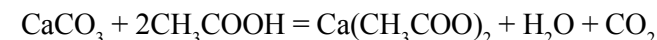


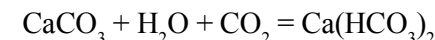
Рис. 3. Элементарная ячейка кальцита [1]

Чистый кальцит – белого цвета (в кристаллах прозрачный), примеси (может содержать до 8 % Mg, Fe, Mn) окрашивают его в разнообразные цвета – от светло-желтого до черного. Кальцит является главной составной частью известняков, мрамора, мела и др.

Кальцит легко (с вскипанием) растворяется в кислотах, даже в слабой уксусной, с выделением углекислого газа:



Кальцит очень мало растворяется в воде (при 20 °С не более 13 мг/л). Однако если в воде содержится достаточно много  $\text{CO}_2$ , то кальцит растворяется по реакции



Данная реакция обратима: в водах с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  ион кальция находится в растворе, а при уменьшении концентрации  $\text{CO}_2$  выпадает осадок  $\text{CaCO}_3$  (например, образование сталактитов и сталагмитов).

Кальцит – это не только природное соединение, он весьма часто встречается в строительной практике. Кальцит образуется при карбонизации извести, является основным компонентом высолов и натёков на бетоне и т. п.

Кальцит часто образует двойные соли, например минерал доломит  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Плотность доломита составляет 2,8–2,9 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса – 3,5–4. В отличие от кальцита доломит не вскипает в холодной соляной кислоте, но растворяется при нагревании.

Арагонит очень часто находится в тесной ассоциации с кальцитом. Он обычно генетически связан с биогенными процессами, из него состоят раковины многих моллюсков и скелеты животных, особенно образованные в теплых морях (например, залежи арагонита образуют Багамские острова). Все же арагонит для нас является экзотикой, в подавляющем большинстве случаев мы имеем дело с карбонатом кальция в виде кальцита.

В строительной индустрии помимо кальцита и доломита используются другие карбонаты: магнезит  $\text{MgCO}_3$  (для производства магнезиальных вяжущих); витерит  $\text{BaCO}_3$  (как компонент баритовых цементов).

тов и как добавка против высолов при производстве кирпича); техническая или кальцинированная сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (добавки различного назначения).

## 1.2. Сульфаты

Из всех природных сульфатов в строительной индустрии наибольшее значение имеет сульфат кальция.

**Сульфат кальция** находится в природе в виде дигидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и в безводном состоянии – ангидрита  $\text{CaSO}_4$ . Природный двухводный гипс – горная порода осадочного происхождения, сложенная в основном из крупных и мелких кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Плотные образования гипса называют гипсовым камнем. По внешнему виду и строению горной породы различают кристаллический прозрачный гипс, гипсовый шпат, тонковолокнистый гипс с шелковистым отливом (селенит) и зернистый гипс. Наиболее чистую разновидность зернистого гипса, напоминающую по внешнему виду мрамор, называют алебастром.

Чистый гипс – белого цвета, плотность – 2,2–2,4 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса – 2.

В кристаллической решетке двухводного гипса (рис. 4) каждый атом кальция окружен шестью комплексными группами, состоящими из четырех тетраэдров и двух молекул воды. Структура кристаллической решетки этого соединения слоистая. Слои образованы, с одной стороны, ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и группами  $\text{SO}_4^{2-}$ , а с другой – молекулами воды. Каждая молекула воды связана как с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , так и с ближним сульфатным тетраэдром.

Внутри слоя, содержащего ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  имеются относительно прочные (ионные) связи, в то время как в направлении к слоям, содержащим молекулы воды, связь слоев значительно слабее. Поэтому при тепловой обработке двухводный гипс легко теряет воду (процесс дегидратации). На практике этот процесс можно проводить до различной степени его завершенности и в зависимости от этого получать гипсовые вяжущие различных модификаций с различными свойствами.

Гипс обладает заметной растворимостью в воде (около 2 г/л при 20 °С). Замечательной особенностью гипса является то, что растворимость его при повышении температуры достигает максимума

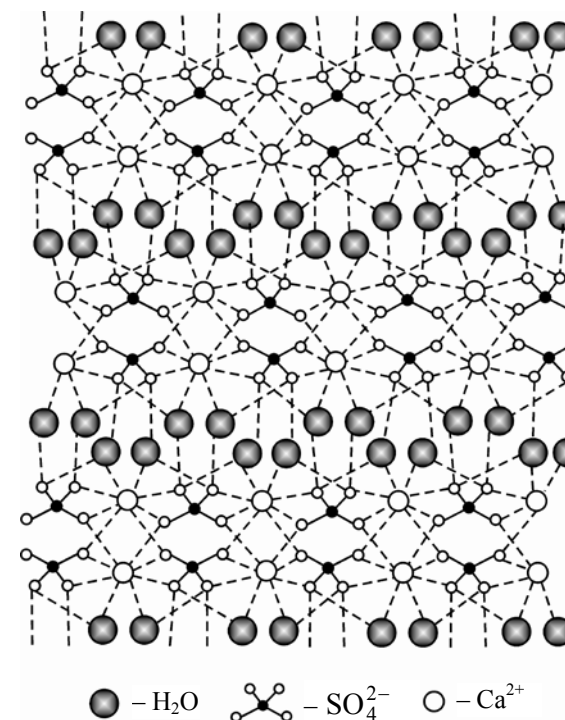


Рис. 4. Кристаллическая структура двухводного гипса [2]

при 37–38 °С, а затем довольно быстро падает. Наибольшее снижение растворимости устанавливается при температурах свыше 107 °С вследствие образования «полугидрата» –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость гипса увеличивается в присутствии некоторых электролитов (например,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и минеральных кислот). Из раствора гипс кристаллизуется в виде характерных игольчатых кристаллов, белых или окрашенных примесями.

Другим природным соединением кальция является минерал ангидрит  $\text{CaSO}_4$ . Он обладает более высокой плотностью (2,9–3,0 г/см<sup>3</sup>) и твердостью (3–4), чем гипс.

В кристаллической решетке ангидрита ионы серы располагаются в центрах тетраэдрических групп кислорода, а каждый ион кальция окружен восемью ионами. Большею частью ангидрит образует сплошные массы, но встречаются кубические, короткостолбчатые и другие кристаллы.

### 1.3. Оксиды и гидроксиды. Глиноземсодержащее сырье

Наиболее важными для промышленности строительных материалов в данной группе минерального сырья являются бокситы.

Бокситы – горная порода, состоящая в основном из гидратов глинозема, оксидов железа с примесью других минеральных компонентов. Основной химический компонент бокситов – глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Цвет – красный различных оттенков (от розового до темно-красного) и серый (от зеленовато-серого до темно-серого, почти черного). Плотность в зависимости от содержания оксида железа колеблется в пределах 2,9–3,5 г/см<sup>3</sup>. Твердость наиболее плотных разновидностей по шкале Мооса – до 6. Структура бокситов плотная (яшмовидная), бобовая, оолитовая, пористая, рыхлая (землистая). Породообразующими минералами являются одноводные гидраты глинозема – диаспор и бемит ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) и трехводный гидрат глинозема – гиббсит (гидраргилит) ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Бокситы – основная

руда для промышленного получения глинозема и алюминия. В строительной индустрии бокситы используют для производства глиноземистых цементов.

Бокситы можно рассматривать как соединения катиона алюминия с гидроксид-ионом, полностью или неполностью заменившим ион кислорода в оксиде.

Кристаллическая структура гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$  типично слоистая. В ней в качестве аниона участвует дипольная гидроксильная группа  $\text{OH}^-$ . В кристаллической структуре эти группы уложены по принципу плотнейшей гексагональной упа-

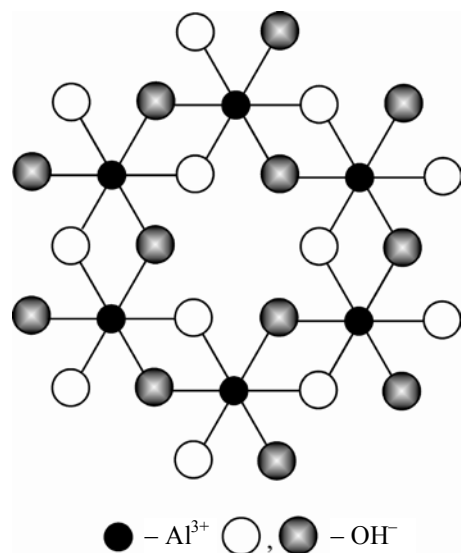


Рис. 5. Кристаллическая структура гиббсита (проекция на плоскость). Белые кружки  $\text{OH}^-$  располагаются выше, а серые – ниже слоя катионов  $\text{Al}^{3+}$  [1]

ковки и образуют пачки. Каждая пачка состоит из двух плоских параллельных слоев, сложенных ионами  $\text{OH}^-$ . Между этими слоями лежит слой из катионов  $\text{Al}^{3+}$ . Последние занимают все октаэдрические пустоты между двумя слоями  $\text{OH}^-$ , т. е. каждый ион  $\text{Al}^{3+}$  располагается между шестью гидроксильными анионами, будучи связан с тремя ионами  $\text{OH}^-$  одного слоя и тремя ионами  $\text{OH}^-$  другого слоя. Октаэдры, центрированные алюминием, связываются через общие боковые (наклонные) ребра с тремя соседями каждый, образуя катионный слой (рис. 5).

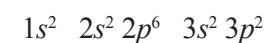
### 1.4. Силикаты

**Силикаты** – наиболее распространенный класс минералов в природе, они слагают более 75 % земной коры (вместе с кварцем – около 87 %). Силикаты включают около 500 минеральных видов, в том числе и важнейшие породообразующие: полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слюды и др.

В ранее рассмотренных группах минералов (карбонаты, сульфаты, оксиды и гидроксиды) химические составы минералов были выражены, как мы видели, довольно простыми химическими формулами. Среди силикатов к числу таких соединений принадлежит сравнительно небольшое количество минералов. В очень многих случаях данные химических анализов нередко не позволяют вывести простых формул из-за наличия многочисленных примесей и некоторого непостоянства состава минеральных видов. Сложность состава обусловлена, как будет видно далее при описании отдельных групп минералов, кристаллохимическими особенностями этих соединений.

Все силикаты (за редким исключением) химически инертны (неустойчивы лишь к воздействию некоторых кислот, особенно плавиковой  $\text{HF}$ ). Они имеют относительно высокие температуры плавления, обладают высокими твердостью и прочностью. Это объясняется, в первую очередь, образованием очень прочной ковалентной связи между атомами кремния и кислорода, составляющими основу всех силикатов.

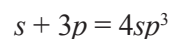
Кремний – элемент IV группы Периодической системы элементов, его электронное строение выражается формулой



При образовании химической связи атом кремния переходит в возбужденное состояние и внешняя электронная оболочка его имеет вид



В соответствии с теорией гибридизации атомных орбиталей  $s$ - и  $p$ -электроны выравниваются по форме и энергии, образуя четыре равноценные  $sp^3$ -гибридные орбитали:



Образовавшиеся четыре равноценные орбитали располагаются в пространстве на максимальном удалении друг от друга, образуя энергетически выгодную тетраэдрическую пространственную конфигурацию (рис. 6).

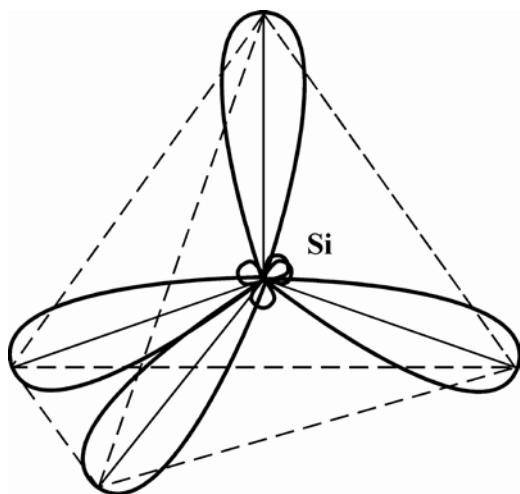


Рис. 6. Тетраэдрическая конфигурация атома кремния

Во всех изученных силикатах каждый ион кремния всегда находится в окружении четырех ионов кислорода, располагающихся в углах по тетраэдру вокруг него (рис. 7). Связь ионов кислорода с кремнием гораздо сильнее, нежели с другими металлами, играющими роль катионов в кристаллических структурах силикатов. Размеры кремнекислородных тетраэдров почти строго постоянны.

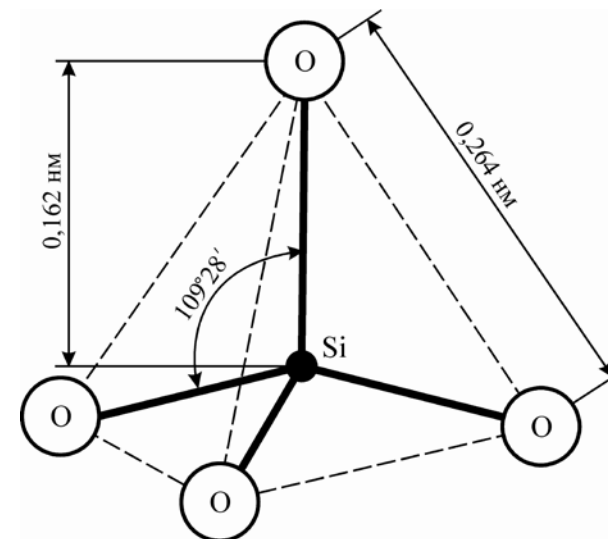
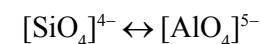


Рис. 7. Кремнекислородный тетраэдр

Таким образом, кремнекислородный тетраэдр, т. е. группа  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , является минимальной структурной единицей всех силикатов.

Кремнекислородные тетраэдры в кристаллических структурах силикатов могут либо находиться в виде изолированных друг от друга структурных единиц  $[\text{SiO}_4]$ , либо сочленяться друг с другом различными способами, образуя сложные комплексные анионные радикалы. При этом сочленение совершается только через вершины тетраэдров с образованием общих анионов, но не через ребра или грани. Наиболее полный случай таких сочленений, когда все четыре вершины каждого тетраэдра одновременно являются общими и для окружающих четырех тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , имеет место для кристаллических структур минералов группы кварца с общей формулой  $\text{SiO}_2$ . Следовательно, отношение  $\text{O} : \text{Si}$  в комплексных анионных радикалах силикатов может колебаться в пределах от 4:1 до 2:1.

В силикатах велика роль алюминия, причем не только как обычного иона металла, который нейтрализует заряд  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Ион алюминия  $\text{Al}^{3+}$  может замещать ион кремния в тетраэдре, т. е. входить в состав кремнекислородного мотива:





Замещение кремния на алюминий является примером так называемого изоморфного замещения, при котором не нарушается строение кристаллической решетки вещества.

Таким образом, **изоморфизм** – свойство веществ, близких по химическому составу, кристаллизоваться в одинаковых формах.

Явление изоморфизма открыто Э. Мичерлихом в 1819 г. на примере соединений



причем первые два вещества образуют смешанные кристаллы (твердые растворы) с единой (общей) кристаллической решеткой при любом соотношении P : As (совершенный изоморфизм); в любых других парах аналогичные замещения ограничены количественно (ограниченный изоморфизм).

Ранее считалось, что главное условие существования изоморфизма – химическая близость, т. е. близкие химические свойства, одинаковая валентность. С этих позиций изоморфными можно считать ряды  $\text{Al} \leftrightarrow \text{Cr} \leftrightarrow \text{Fe}$ ;  $\text{Na} \leftrightarrow \text{K} \leftrightarrow \text{Rb}$ . Но оказалось невозможным заменить натрий на рубидий без изменения кристаллической решетки; в природе крайне мало калий-натриевых полевых шпатов, так как они неустойчивы. Установлено, что решающим фактором является близость радиусов ионов, а близость химических свойств и валентность отходят на второй план. Так, ионы натрия и кальция ( $r(\text{Na}^+) = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,02 \text{ \AA}$ ) способны изоморфно замещать друг друга в кристаллах. Близостью ионных радиусов этих элементов объясняется то, что 50 % земной коры представлено плагиоклазами – натрий-кальциевыми полевыми шпатами (иначе, возможно, натриевый и кальциевый полевой шпат кристаллизовались бы раздельно).

Различные по форме сочетания взаимно связанных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  называются кремнекислородными радикалами, или кремнекислородными мотивами. В зависимости от того, происходит ли сочленение кремнекислородных тетраэдров и каким образом оно происходит, силикаты разделяют на несколько групп.

### 1.4.1. I тип. Силикаты с кремнекислородными мотивами конечных размеров

1-я группа. *Островные силикаты, или ортосиликаты.* Кремнекислородный мотив:  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (рис. 8, а).

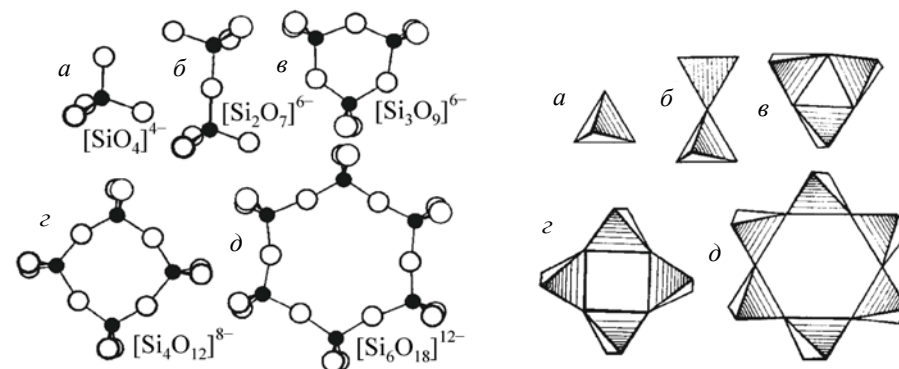


Рис. 8. Кремнекислородные мотивы конечных размеров [1]

Тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  не связаны непосредственно с другими подобными тетраэдрами через атомы кислорода, а соединяются через катионы металлов, входящих в структуру силикатов (рис. 9).

Ортосиликатами являются, например, минералы цементного клинкера: двухкальциевый силикат (белит)  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$  или  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; трехкальциевый силикат (алит)  $\text{CaO} \cdot \text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$  или  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; минералы циркон  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ , форстерит  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ , гранат  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  и др.

2-я группа. *Диортосиликаты, или пиросиликаты.* Комплексный анионный радикал представлен изолированными группами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , состоящими из двух связанных друг с другом кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  с одной общей вершиной (рис. 8, б). Легко подсчитать, что общий отрицательный заряд этого комплекса равен шести. Кислородный ион, располагающийся в общей вершине, электростатически инертен. Следовательно, активные кислородные ионы, остаточные отрицательные заряды которых в кристаллической структуре нейтрализуются катионами металлов, располагаются на двух противоположных друг другу концах анионного комплекса. Представителями подобных

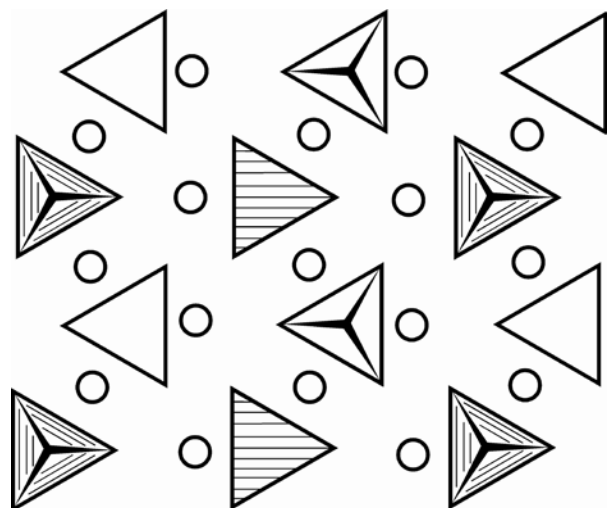


Рис. 9. Пример строения островного силиката [1].

Тетраэдры поочередно вершинами направлены вверх и вниз, причем в разных слоях расположены на разных уровнях (заштрихованные тетраэдры расположены относительно выше). Малыми кружками обозначены катионы металла

силикатов являются минералы окерманит  $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , ранкинит  $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , гидрат трехкальциевого силиката  $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ , или  $2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Следует отметить, что диортогруппа  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  играет большую роль и в образовании структур силикатов других типов.

**3-я группа. Силикаты с изолированными кольцами.** Комплексный анион состоит из трех, четырех, шести кремнекислородных тетраэдров, связанных друг с другом уже через две общие вершины в замкнутые плоские изолированные кольца (см. рис. 8, в, з, д). Комплексные анионы в этих случаях представлены соответственно:  $[\text{Si}_4\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  и  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Общая валентность каждого такого радикала определяется числом наружных кислородных ионов, каждый из которых обладает одной некомпенсированной отрицательной валентностью. Примерами могут служить: волластонит  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$  (упрощенно  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), берилл –  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , кордиерит –  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ . Кроме указанных простых колец, в данную группу входят и силикаты с более сложными «двухэтажными» изолированными кольцами.

#### 1.4.2. II тип. Силикаты с кремнекислородными мотивами бесконечных размеров

**1-я группа. Цепочечные и ленточные силикаты.** Это структуры с одномерными (бесконечными в одном измерении) цепочками (рис. 10, а, б) или лентами (рис. 10, в, з) из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ .

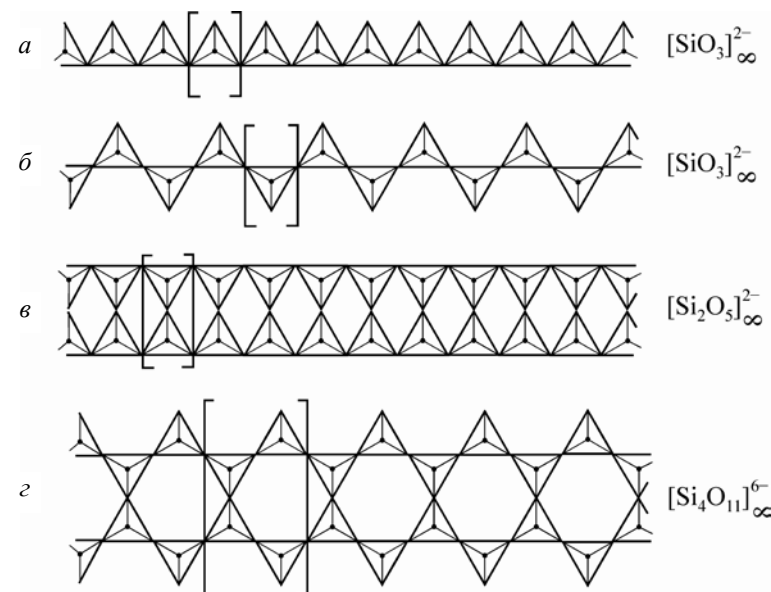


Рис. 10. Некоторые типы цепочечных и ленточных кремнекислородных радикалов бесконечных размеров [3]

Состав кремнекислородного мотива в структурах с бесконечными радикалами определяется составом периода повторяемости этого мотива, заключенного в квадратные скобки. Очень распространены минералы цепочечного строения, имеющие мотив  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$ , например пироксены с общей формулой  $\text{Me}^{2+}[\text{SiO}_3]^{2-}$  (минералы энстатит  $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ , диопсид  $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ ). Амфиболы имеют кремнекислородный мотив  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}^{6-}$  и являются ленточными силикатами.

**2-я группа. Слоистые силикаты.** Это структуры с двухмерными слоями из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Каждый тетраэдр соединяется тремя своими вершинами с соседними тетраэдрами – образуются бесконечные

в двух измерениях слои – листы или сетки (рис. 11). Каждый тетраэдр имеет, таким образом, свободную валентность, с помощью которой через катионы металлов слои соединяются между собой.

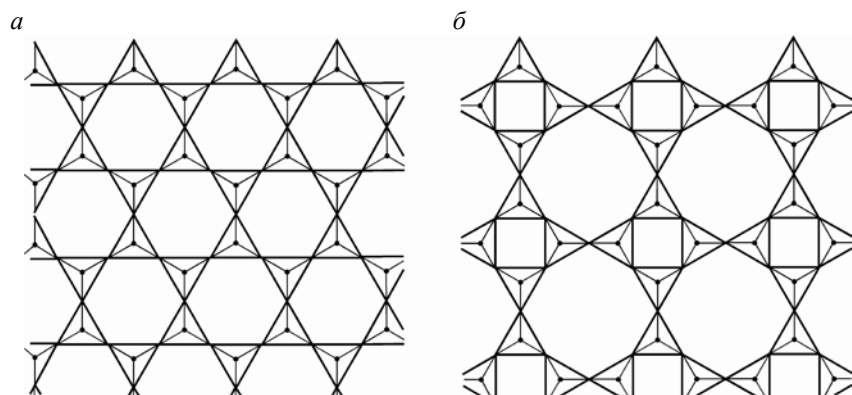


Рис. 11. Кремнекислородные двухмерные слои:

*a* – структура гексагонального типа; *б* – структура тоберморита [3]

Наличие кремнекислородных слоев обуславливает выраженную спайность минералов, относящихся к этому структурному типу, т. е. способность легко раскалываться по плоскостям, параллельным плоскости кремнекислородных слоев.

В природе распространены слоистые силикаты с кремнекислородным слоем гексагонального типа (рис. 11, *a*). Сюда относятся:

слюды – минералы с общей формулой  $R^+R_3^{2+}[AlSi_3O_{10}][OH]_2$  или

$R^+R_2^{3+}[AlSi_3O_{10}][OH]_2$ , где  $R^+ = K$ ;  $R^{3+} = Al$ , часто Fe, Mn;  $R^{2+} = Mg$ , часто

Fe, Mn; группа  $OH^-$  может замещаться на ион  $F^-$  (например, мусковит  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ , биотит  $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ ;

гидроslюды, например иллит  $K_{<1}Al_{<2}[(Si, Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$ , вермикулит  $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_{<3}[Al_{<1}Si_{<3}O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$ ;

каолинит  $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$  или  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ;

тальк  $Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$  и другие минералы.

К этой же структурной группе относятся силикаты, имеющие кремнекислородные слои с четырех-, пяти-, шести- и восьмичленными кольцами и их комбинациями. Например, слои с пятичленными кольцами имеет минерал геленит  $Ca[Al_2SiO_7]_2$ . На рис. 11, *б* изображен крем-

некислородный слой с комбинацией четырех- и восьмичленных колец; такую структуру имеет редкий природный минерал тоберморит. Подобные структуры с различным сочетанием колец имеют гидросиликаты кальция, образовавшиеся при гидратации минералов портландцементного клинкера.

**3-я группа. Каркасные силикаты.** Это силикаты с непрерывными трехмерными каркасами. Все 4 атома кислорода являются общими с атомами кислорода четырех соседних тетраэдров. Таким образом, свободных валентностей не остается, на каждый кремний приходится по 2 атома кислорода, кремнекислородный мотив этой структуры –  $[SiO_2]_{\infty}$ . Такой радикал имеют различные модификации кремнезема  $SiO_2$ .

Кремнезем образует три главные модификации: кварц, тридимит и кристобалит, каждая из которых в свою очередь имеет несколько разновидностей – модификаций второго порядка:  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -тридимит,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристобалит\*. Последовательность фазовых переходов (полиморфных превращений) удобно представить схемой (рис. 12).



Рис. 12. Полиморфные превращения кремнезема

Способ сцепления кремнекислородных тетраэдров во всех модификациях кремнезема один и тот же (через вершины тетраэдров), но ориентировка и общая симметрия в расположении их различны. В целом упаковка ионов кислорода неплотная: в каркасах имеются «пустоты» между тетраэдрами. В низкотемпературных модификациях они обладают малыми размерами, а в высокотемпературных, более «рыхло» построенных модификациях, они крупнее. В прямой зависимости от этого находятся плотности минералов, а также показатели преломления.

\* Здесь принято физико-химическое обозначение полиморфных модификаций:  $\alpha$ -формой называется модификация, находящаяся в равновесии с расплавом; в кристаллографии и минералогии, наоборот, –  $\alpha$ -формой называется низкотемпературная модификация.

Превращения в пределах каждой формы происходят очень быстро, так как связаны с незначительными структурными изменениями. Например, при полиморфном переходе высокотемпературной модификации кварца в низкотемпературную происходят небольшие смещения центров кремнекислородных тетраэдров (рис. 13), в результате чего имеют место уплотнение решетки и понижение ее симметрии. При этом тип связи между тетраэдрическими группами не меняется. Напротив, превращения, происходящие между главными модификациями, относятся к реконструктивным превращениям во вторичной координационной сфере и происходят очень медленно (эти переходы значительно ускоряются в присутствии добавок-минерализаторов, например CaO, FeO).

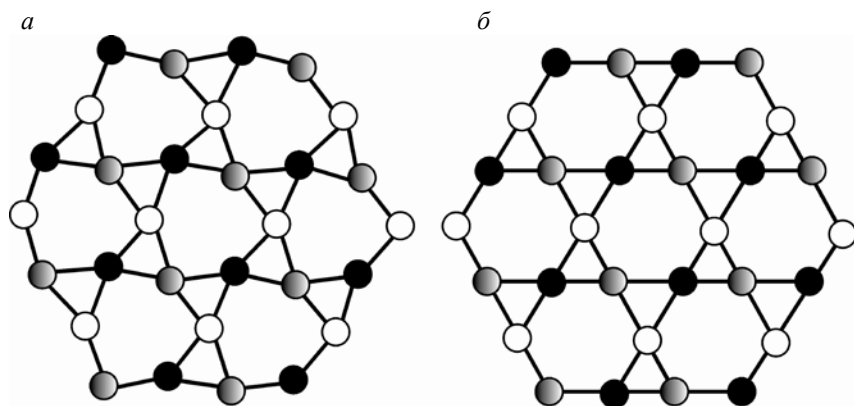


Рис. 13. Кристаллические структуры: *a* –  $\alpha$ -кварца; *б* –  $\beta$ -кварца [1].

Показаны только ионы кремния, высотное положение которых отмечено различной степенью затененности кружков

Кроме группы кварца к каркасным силикатам принадлежат весьма широко распространенные и важные породообразующие минералы: полевые шпаты, нефелины, цеолиты и др., представляющие собой почти исключительно алюмосиликаты, т. е. такие соединения, в кристаллических структурах которых участвуют анионные комплексы, состоящие не только из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , но и из тетраэдров  $[\text{AlO}_4]$ . При этом число ионов  $\text{Si}^{4+}$ , замещенных ионами  $\text{Al}^{3+}$ , не превышает половины. Как правило, устанавливаются стехиометрические соотношения  $\text{Si} : \text{Al}$ , равные либо 3:1, либо 1:1. Соотношение  $(\text{Si} + \text{Al}) : \text{O}$  в анион-

ных радикалах всегда составляет 1:2. Тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$  сочленены между собой в трехмерные каркасы точно таким же образом, как тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  в минералах группы кварца, т. е. каждая вершина любого тетраэдра является общей для другого, смежного, тетраэдра. Следует помнить, что при изоморфном замещении  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  каркас приобретает отрицательный заряд. Для компенсации этого заряда в пустоты алюмосиликатного каркаса внедрены катионы металлов. Весьма характерно, что в числе катионов, занимающих полости в алюмосиликатных каркасах, присутствуют только ионы, обладающие большими ионными радиусами, соответственно, и большим координационным числом:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ . Катионы малых размеров с характерной для них шестерной координацией:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др., – в соединениях рассматриваемого подкласса отсутствуют совершенно (для компенсации заряда каркаса достаточно координационного числа катиона, равного 8, иначе возникнет избыточный положительный заряд).

Твердость минералов данного подкласса, в основном, колеблется между 5 и 6, т. е. уступает лишь силикатам с изолированными тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$  (твердость кварца – 7). В алюмосиликатах нередко наблюдается заметная и даже совершенная спайность по нескольким направлениям.

Важнейшими представителями этого класса силикатов являются полевые шпаты, например калиевый полевой шпат (ортоклаз, микроклин, санидин)  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , или  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ; натриевый полевой шпат (альбит)  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , кальциевый полевой шпат (анортит)  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , или  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Наиболее часто встречаются плагиоклазы – твердые растворы альбита и анортита. Эти два минерала обладают совершенным изоморфизмом, замена  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ca}^{+2}$  сопровождается обратной заменой  $\text{Si}^{+4}$  на  $\text{Al}^{+3}$ .

Из других алюмосиликатов необходимо выделить нефелин  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ , (приблизленно)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; цеолиты, например натролит  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

После общего описания силикатного сырья необходимо отдельно рассмотреть глинистые минералы, так как глины – второй компонент сырьевой смеси портландцемента.



## Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

### 2.1. Дегидратация гипса. Гипсовые вяжущие

**Гипсовые вяжущие** – это материалы на основе полуводного гипса или ангидрита. Относятся к воздушным вяжущим веществам.

В зависимости от температуры тепловой обработки гипсовые вяжущие разделяют на две группы:

1) низкообжиговые (собственно гипсовые, на основе  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), получаемые при температуре 120–180 °С. Они характеризуются быстрым твердением и сравнительно низкой прочностью. К ним относятся:

- строительный гипс – «алебастр»;
- формовочный гипс;
- высокопрочный гипс;
- медицинский гипс;

2) высокообжиговые (ангидритовые, на основе  $\text{CaSO}_4$ ), получаемые при температурах 600–900 °С. Возможно получение ангидритового вяжущего и без обжига (путем помола природного ангидрита с добавками – активаторами твердения). Ангидритовые вяжущие отличаются от гипсовых медленным твердением и более высокой прочностью. К ним относятся:

- эстрихгипс (высокообжиговый гипс);
- ангидритовый цемент;
- отделочный цемент.

Основным природным сырьем для получения гипсовых вяжущих является гипсовый камень, широко используются отходы промышленности: фосфогипс, фторогипс, борогипс, – образующиеся при обработке кислотами соответствующего сырья, например



В основе получения любого гипсового вяжущего лежит дегидратация сырьевых компонентов при термообработке. В зависимости от условий по мере увеличения температуры образуются различные про-

дукты дегидратации. Общая схема дегидратации двухводного сульфата кальция представлена на рис. 15. На схеме приведены температуры переходов в лабораторных условиях; на практике, в условиях большого количества материала и флуктуации химического состава, для ускорения обжига приходится применять более высокие температуры.

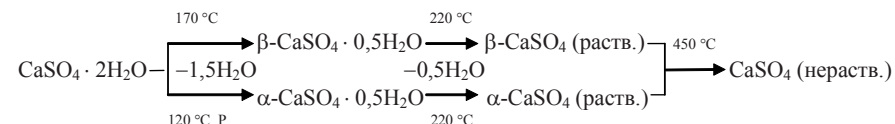
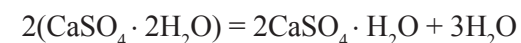


Рис. 15. Схема дегидратации двухводного гипса

В зависимости от температуры и условий обжига можно получить полуводный сульфат кальция (полугидрат)  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций,  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворимый ангидрит, нерастворимый ангидрит. Для практических целей особое значение имеют условия получения модификаций полуводного сульфата кальция (полугидрата).

Реакция дегидратации двухводного гипса с образованием полугидрата протекает с поглощением теплоты и имеет вид



Эту реакцию часто записывают в несколько условном виде



Заводской строительный гипс, обжигаемый при температурах более высоких, чем теоретически необходимые для образования полугидрата, содержит, кроме полуводного гипса, также растворимый и даже нерастворимый ангидрит, что сказывается на свойствах продукта. Растворимый ангидрит на воздухе поглощает влагу и превращается в полугидрат. Следовательно, у несколько пережженного гипса при вылеживании качество повышается, тогда как примесь недожженного гипса при недостаточном обжиге представляет собой балласт и неблагоприятно влияет на механическую прочность затвердевшего вяжущего, а также на скорость схватывания. Одновременное содержание в строительном гипсе растворимого ангидрита и сырого гипса вызывает весьма быстрое схватывание, так как первый быстро растворяется и переходит в двухводный гипс, а второй создает центры кристаллизации.

Сегодня общепризнано, что образование  $\alpha$ - или  $\beta$ -модификаций полуводного гипса (по строению кристаллической решетки они подобны) зависит от условий тепловой обработки:  $\alpha$ -полугидрат образуется при температуре 107–125 °С и выше при условии, что вода выделяется в капельно-жидком состоянии, для чего предусматривается автоклавная обработка;  $\beta$ -модификация полуводного гипса получается при нагревании до 100–160 °С в открытых аппаратах (вращающихся печах или варочных котлах) при удалении воды в виде пара.

Высокопрочный  $\alpha$ -полугидрат кристаллизуется в виде хорошо сформированных крупных прозрачных игл или призм; обычный строительный гипс –  $\beta$ -полугидрат – состоит из мельчайших плохо выраженных кристалликов, образующих агрегаты. Этим обусловлены различные свойства продукта:  $\beta$ -полугидрат отличается более высокой водопотребностью, большей скоростью взаимодействия с водой, меньшей плотностью и прочностью получаемого гипсового камня. Несмотря на это,  $\beta$ -полугидрат существенно дешевле и составляет основную часть гипсовых вяжущих.

В процессе обжига гипсового камня создаются такие энергетические условия, при которых происходит разрыв связей ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и тетраэдров  $\text{SO}_4^{2-}$  с молекулами воды, в результате чего значительная ее часть высвобождается. Полугидрат можно представить как деформированную кристаллическую решетку двуводного гипса (рис. 16, а).

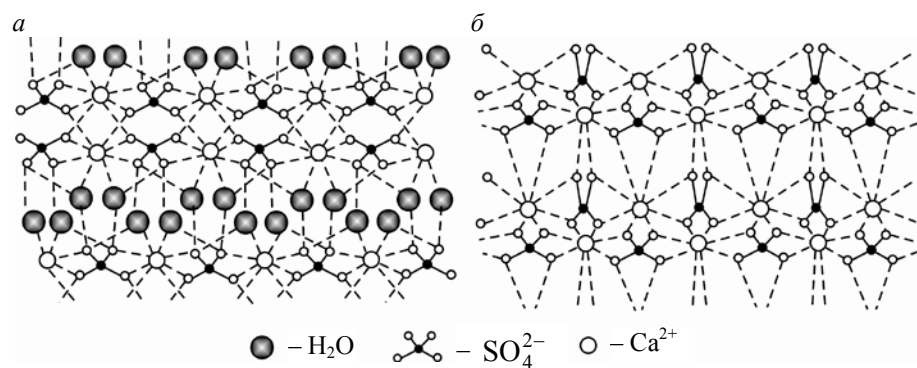


Рис. 16. Кристаллическая структура:  
а – двуводного гипса; б – ангидрита

Удаление воды сопровождается смещением цепочек  $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{SO}_4$ . Смещение происходит на расстояние, равное 0,317 нм, что соответствует длине связи  $\text{Ca}-\text{S}$ . При этом цепочки преимущественно сохраняют свою ориентацию, а смещение происходит перпендикулярно и параллельно их направлению. Вода в полугидрате  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  находится в полых каналах между слоями  $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{SO}_4$  и удерживается за счет ближайшего иона кальция и иона кислорода группы  $\text{SO}_4^{2-}$  (вода как бы заземлена между ними). Она сохраняет прежнюю координацию в кристаллической решетке относительно иона кальция, как и в двуводном гипсе.

Так как большая часть связей оказалась ненасыщенной, то решетка полуводного гипса имеет искаженный вид; это и обуславливает высокую гидравлическую активность данного соединения.

Превращение полугидратов в растворимый ангидрит  $\text{CaSO}_4$  происходит при дальнейшем их нагревании (220–300 °С) и не сопровождается заметными изменениями кристаллической решетки, тем не менее в результате удаления остальной кристаллизационной воды упорядоченность и, следовательно, стабильность решетки снижается, пористость значительно возрастает.

При повышении температуры обжига выше 450 °С происходит перестройка кристаллической решетки: растворимый ангидрит переходит в нерастворимый, аналогичный по структуре природному ангидриту  $\text{CaSO}_4$  (рис. 16, б). Нерастворимый ангидрит самостоятельно с водой не взаимодействует и не твердеет. Как показывают исследования, при обезвоживании до состояния полугидрата и далее до растворимого ангидрита расстояние между соседними ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  несколько возрастает, в то время как при образовании нерастворимого ангидрита оно уменьшается; именно этот фактор снижает активность ангидрита по отношению к воде.

При дальнейшем повышении температуры (начиная с 750 °С) продукт обжига вновь приобретает способность твердеть. Это объясняется частичной диссоциацией сульфата кальция по реакции



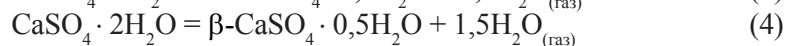
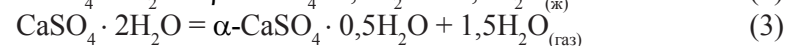
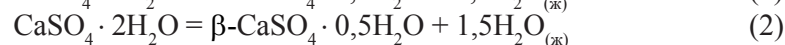
В составе вяжущего появляется свободный оксид кальция  $\text{CaO}$  в количестве 2–3 %. Полученный продукт носит название высокообжигового гипса (эстрихгипс).

Нерастворимый ангидрит (природный или полученный обжигом гипсового камня) в присутствии минеральных добавок также может проявлять вяжущие свойства. В качестве таких добавок (катализаторов реакции гидратации  $\text{CaSO}_4$ ) могут быть использованы известь, растворимые сульфаты, доменные шлаки, золы ТЭЦ и др. Так получают различные виды ангидритового цемента. Высокообжиговые гипсовые вяжущие по сравнению с низкообжиговыми обладают лучшими эксплуатационными свойствами.

Из всех перечисленных модификаций сульфата кальция в современном строительстве наибольшее применение получили строительный ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) и высокопрочный ( $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) гипс. При этом промышленный выпуск высокопрочного гипса, несмотря на его явные преимущества, невелик из-за сложностей традиционной автоклавной технологии, поэтому усилия многих современных ученых направлены на совершенствование технологии высокопрочного гипса.

Новейшие исследования показали, что для управления процессом получения высокопрочного гипса ( $\alpha$ -модификации) весьма важным является соблюдение требуемых термодинамических параметров реакций обезвоживания двуhydrата, в первую очередь точное знание температур перехода двуhydrата в полугидрат с учетом парциального давления газовой фазы.

С этих позиций выполнены термодинамические расчеты (энергия Гиббса и значения парциальных давлений пара) для реакций



Реакция (1) до температуры 100 °С термодинамически невозможна ( $\Delta G_{373} = +1,8$  кДж/моль), а при температуре более 140 °С становится возможной, если вода выделяется в жидком виде, что осуществимо при парциальном давлении водяных паров выше 0,194 МПа (по реакции (5)).

Реакция (2) до температуры 140 °С термодинамически невозможна, а при температуре выше 140 °С  $\beta$ -полугидрат если и образуется, то сразу превращается в  $\alpha$ -полугидрат, поскольку вода при этом выделяется

в капельно-жидком состоянии и устойчивой формой полугидрата сульфата кальция является  $\alpha$ -модификация.

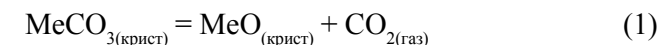
Образование  $\alpha$ -полугидрата по реакции (3) становится термодинамически возможным при температуре выше 105,2 °С, а образование  $\beta$ -полугидрата (реакция (4)) – при температуре выше 108,2 °С, причем протекание обеих реакций обеспечивается, если в зоне реакции давление паров воды достигает 0,101 МПа, что соответствует температуре 114 °С.

Из приведенных данных следует, что можно получать  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  не только при высоких давлениях в автоклавах, но и при «варке» в жидких средах (например, в 30%-ных растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ).

## 2.2. Процессы декарбонизации

Природное карбонатсодержащее сырье (известняк, доломит, магнезит и пр.) подвергают сильному нагреванию (обжигу) с целью получить оксиды кальция и магния – основы известковых и магнезиальных вяжущих. При получении цементных клинкеров также происходит термическая диссоциация карбонатов, входящих в состав сырьевой смеси.

Термическая диссоциация карбонатов металлов II группы главной подгруппы (щелочноземельных металлов и магния) может быть представлена стехиометрическим уравнением



Карбонат и оксид металла практически нерастворимы друг в друге и представляют собой две самостоятельные фазы постоянного состава. Поскольку состав каждой фазы постоянен, то любое состояние системы (1) определяется двумя величинами: температурой и давлением. За независимый параметр обычно принимают температуру, тогда если общее давление совпадает с давлением газа  $\text{CO}_2$ , то

$$P = P(\text{CO}_2) = f(T).$$

Диссоциация карбонатов – эндотермическая реакция, повышение температуры сдвигает равновесие вправо и увеличивает  $P(\text{CO}_2)$ .



В общем случае константа равновесия реакции (1) выражается уравнением

$$K_p = \frac{a(\text{CO}_2) \cdot a(\text{MeO})}{a(\text{MeCO}_3)}.$$

При небольших значениях общего давления  $a(\text{CO}_2) = P(\text{CO}_2)$ . Активность конденсированных фаз постоянного состава практически не изменяется и равна единице ( $a(\text{MeCO}_3) \approx a(\text{MeO}) \approx 1$ ), откуда

$$K_p \approx P(\text{CO}_2).$$

С другой стороны, поскольку

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT},$$

то и зависимость  $P(\text{CO}_2) = f(T)$  может быть выражена как

$$\ln P(\text{CO}_2) = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}.$$

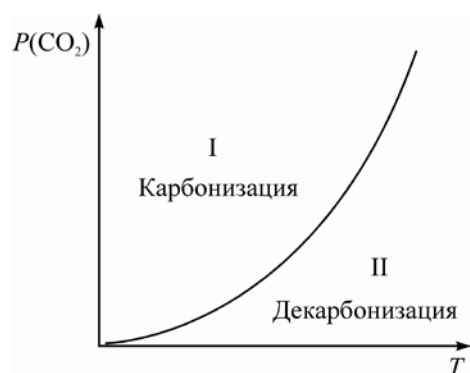


Рис. 17. Зависимость давления диссоциации от температуры

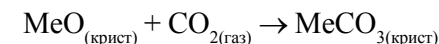
Эта зависимость может быть выражена графически в виде восходящей кривой, разделяющей поле диаграммы на две области: I и II (рис. 17).

Область I, лежащая над кривой, представляет собой совокупность точек, для которых справедливо неравенство

$$P(\text{CO}_2)^I > P(\text{CO}_2),$$

где  $P(\text{CO}_2)^I$  — произвольное наблюдаемое давление  $\text{CO}_2$ ;  $P(\text{CO}_2)$  — равновесное давление  $\text{CO}_2$ .

Очевидно, что для систем (1), состояние которых описывается точками области I,  $\Delta G > 0$ , т. е. самопроизвольным процессом будет не диссоциация, а ассоциация. MeO в таких условиях ( $T, P(\text{CO}_2)^I$ ) образует с  $\text{CO}_2$  неравновесную систему, в которой в отсутствие кинетических препятствий будет непрерывно происходить процесс карбонизации:



Таким образом, все точки области I соответствуют условиям существования неустойчивого оксида металла и устойчивого карбоната металла.

В области II соблюдается обратное соотношение  $P(\text{CO}_2)^{II} < P(\text{CO}_2)$ , поэтому карбонат металла при этих условиях ( $T, P(\text{CO}_2)^{II}$ ) неустойчив и распадается по реакции (1). Термическая диссоциация в области II сопровождается понижением энергии Гиббса.

Таким образом, все точки области II отвечают устойчивому существованию оксида металла и неустойчивому существованию карбоната металла. Граница двух областей, т. е. кривая  $P(\text{CO}_2) = f(T)$ , представляет собой геометрическое место точек, отображающих условия равновесного состояния всех трех веществ: MeO,  $\text{CO}_2$  и  $\text{MeCO}_3$ . Такие значения  $P(\text{CO}_2)$  называются **давлениями диссоциации**  $\text{MeCO}_3$ . Теоретическая температура декарбонизации — это температура, при которой давление углекислого газа становится равным атмосферному (т. е.  $P(\text{CO}_2) = 101\,325$  Па).

Определение зависимости давлений диссоциации от температуры для различных карбонатов, и особенно для карбоната кальция, имеет большое значение в технологии вяжущих веществ. Зависимость давления диссоциации от температуры для кальцита приведена на рис. 18. Теоретическая температура распада кальцита около  $880$  °С, что соответствует парциальному давлению углекислого газа  $760$  мм рт. ст.

В общем случае температура декарбонизации карбоната металла определяется химической активностью металла: чем сильнее металлические свойства, тем больше термическая устойчивость карбонатов. Так, в ряду металлов Be–Mg–Ca–Sr–Ba (вниз по II группе главной подгруппы) металлические свойства элементов усиливаются, а следовательно, увеличивается и температура декарбонизации соответствующего карбоната. Эту зависимость можно объяснить природой химических связей в карбонатах.

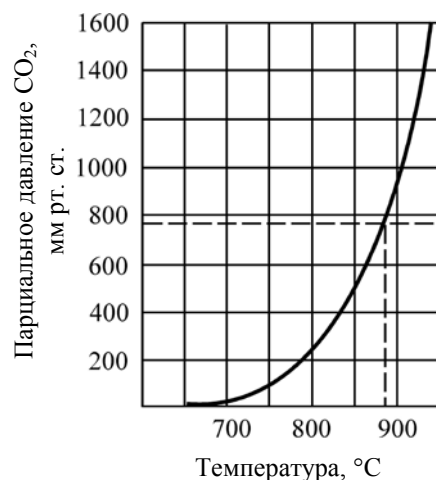
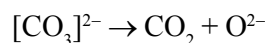


Рис. 18. Зависимость давления диссоциации от температуры обжига кальцита [5]

Диссоциация карбонатов начинается с распада комплексных анионов  $[\text{CO}_3]^{2-}$



в которых группы  $\text{CO}_2$  накопили запас кинетической энергии для отрыва от аниона  $\text{O}^{2-}$ . На устойчивость иона  $[\text{CO}_3]^{2-}$  большое влияние оказывает природа катиона металла. Чем выше у атома электроотрицательность, т. е. выше склонность к образованию ковалентной связи, тем больше этот атом ослабляет внутренние связи в карбонат-ионе и, соответственно, облегчает его распад. В качестве иллюстрации приведем данные по термической диссоциации карбонатов *s*-металлов II группы (табл. 4 [6]).

Таблица 4

#### Сравнительные свойства карбонатов *s*-металлов II группы

Металл	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электроотрицательность	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89
Карбонат	$\text{BeCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{BaCO}_3$
Температура диссоциации, °C	100	300	900	1200	1350
$\Delta G_{298}^0$ распада, кДж/моль	-21	66	130	183	217

Следует учитывать, что в таблице приведены теоретические температуры диссоциации, определенные в равновесных условиях, которые на практике, в условиях производства, не всегда достижимы. Обжиг карбонатного сырья проводят обычно при более высокой температуре: приходится учитывать большие количества обжигаемого материала, размер кусков, конструкцию печи, плотность породы, наличие примесей и др. Следует подробнее рассмотреть процессы, происходящие при обжиге известняков, магнезита, доломита.

При производстве различных сортов извести из известняка и известково-содержащих пород температура обжига составляет от 950 до 1250 °C. Температуры, превышающие теоретические, необходимы, прежде всего, для увеличения скорости процесса декарбонизации. Следует помнить также о неизбежном градиенте температур, достигающем в промышленных печах 100–150 °C в одной зоне обжига. Существенным фактором является также размер известковых агрегатов.

Процесс разложения карбонатов – гетерогенный процесс, механизм которого определяется, прежде всего, величиной поверхности обжигаемых частиц. Разложение зерна кальцита начинается с наружных слоев (рис. 19) и по мере их разложения постепенно достигает внутренних слоев.

При обжиге известняка в виде кусков мелких и средней величины (до 5 см) производительность печи обычно зависит от интенсивности передачи тепла от газов к поверхности кусков. При крупных кусках она обуславливается преимущественно теплопроводностью обожженного материала, поэтому при обжиге известняка в крупных кусках (12–15 см и более) приходит-

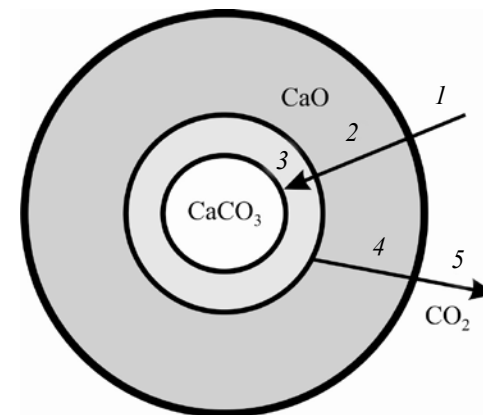


Рис. 19. Схема разложения зерна кальцита [2]: 1 – подвод теплоты; 2 – передача теплоты через слой; 3 – химическая реакция на поверхности (теплота расходуется на разложение  $\text{CaCO}_3$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$  и рекристаллизацию  $\text{CaO}$ ); 4 – диффузия  $\text{CO}_2$  через слой  $\text{CaO}$ ; 5 – переход  $\text{CO}_2$  в межзеренное пространство

ся увеличивать температуру печных газов, чтобы интенсифицировать передачу тепла к внутренним слоям материала. Однако чрезмерное увеличение температуры обжига и длительное ее воздействие приводят к «пережогу» уже образовавшейся извести во внешних зонах куска и отрицательно влияют на качество продукта.

При обжиге достаточно мелких агрегатов известняка (до 50 мм) процесс декарбонизации лимитируется теплопередачей от топочных газов к поверхности частиц, при этом агрегаты малых размеров равномерно прогреваются и процесс разложения можно осуществлять при относительно низких температурах. Для более крупных агрегатов (до 200 мм) процесс декарбонизации зависит от теплопроводности обжигаемого материала и протекает достаточно медленно. Ускорить его можно за счет повышения температуры, но возникает опасность «пережога» извести, так как образовавшиеся зерна CaO спекаются (укрупняются, теряют дефекты). Этот процесс происходит главным образом на поверхности зерен, что приводит к ухудшению свойств извести, прежде всего, к замедлению ее гашения.

Пережог в извести вредно сказывается на качестве изготавливаемых на ее основе растворов и изделий. Запоздалое гашение такой извести, протекающее обычно в уже схватившемся растворе (или бетоне), вызывает механические напряжения, а в ряде случаев – разрушение материала. Поэтому наилучшей будет известь, обожженная при минимальной температуре, обеспечивающей полное разложение углекислого кальция [5].

С кристаллохимической точки зрения диссоциация карбоната кальция – весьма сложный процесс, связанный с переходом одной кристаллической решетки в другую: ромбоэдрический кальцит переходит в кубический оксид кальция (рис. 20).

Следует рассмотреть последовательность процесса превращения решетки CaCO<sub>3</sub> в решетку CaO [2, 9]. По мере развития распада карбонат-ионов [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> происходит увеличение концентрации ионов кислорода в поверхностном слое, что ведет к искажению этого участка решетки. Но если хемодесорбция, т. е. удаление в газовую фазу молекул CO<sub>2</sub>, протекает относительно легко и быстро, то диффузия ионов кислорода внутри твердого тела крайне затруднена. Поэтому возникновение зародышей новой фазы – CaO – вначале будет идти медленно и лимитирующим процессом является именно диффузионное переме-

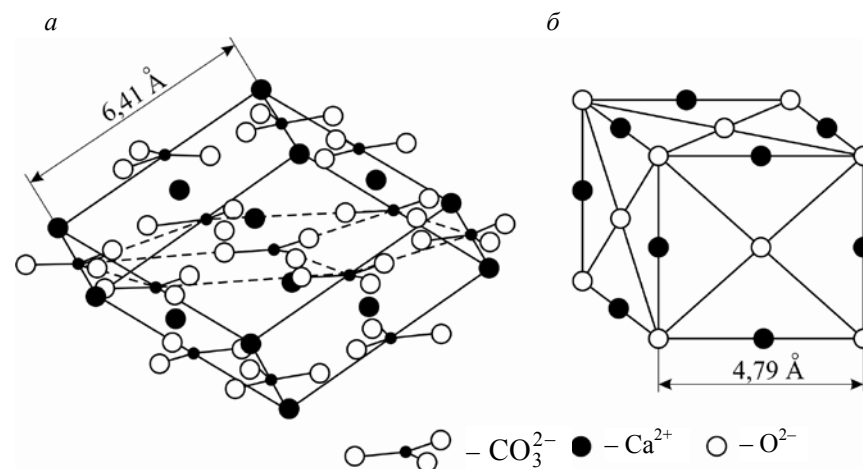
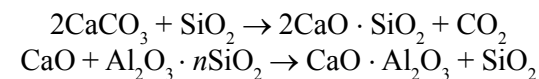


Рис. 20. Элементарная ячейка:  
а – кальцита; б – оксида кальция [2]

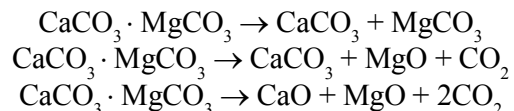
щение ионов кислорода, необходимых для формирования граней решетки CaO. Дальнейшее развитие процесса идет на границе раздела фаз CaO и CaCO<sub>3</sub>, так как вследствие деформирующего влияния CaO на образующейся поверхности легче идет распад группы [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. С появлением границ раздела процесс диссоциации ускоряется и приобретает автокаталитический характер. Фронт реакции, определяющий положение макроскопической границы исходной фазы – CaCO<sub>3</sub> и новой фазы – CaO, будет состоять как из вновь появившихся, так и из растущих частичек оксида кальция. Скорость реакции диссоциации, достигнув максимального значения, соответствующего наибольшей поверхности раздела, начинает замедляться; этому процессу способствует утолщение внешнего слоя, состоящего из CaO, и лимитирующей стадией становится диффузия молекул CO<sub>2</sub> через этот слой.

Часто известняки содержат примеси, что еще более усложняет процессы, происходящие при их обжиге. Почти всегда в известковых породах содержатся глины и кварц. При температуре обжига извести протекают твердофазные реакции между карбонатом и оксидом кальция и компонентами примесей, например



поэтому в состав продуктов обжига известняка кроме собственно оксида кальция входят двухкальциевый силикат  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , однокальциевый алюминат  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и двухкальциевый феррит  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Чем больше в известняке глинистых и песчаных примесей, тем больше образуется указанных соединений, тем медленнее гасится известь и тем сильнее выражены ее гидравлические свойства.

При обжиге доломитов могут протекать следующие химические реакции:



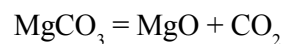
Термодинамический анализ этих реакций показывает, что до  $450^\circ\text{C}$  возможен только распад доломита на карбонаты; при увеличении температуры ( $600\text{--}750^\circ\text{C}$ ) образуется оксид магния; начиная с  $750^\circ\text{C}$  в системе образуется оксид кальция. Обжигая доломиты при разных температурах, можно получить следующие материалы:

каустический доломит, состоящий из  $\text{MgO}$  и  $\text{CaCO}_3$  и получаемый обжигом при  $650\text{--}750^\circ\text{C}$  с последующим измельчением;

доломитовый цемент, состоящий из  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$  и получаемый обжигом при  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  с последующим измельчением в тонкий порошок;

доломитовую известь, состоящую из  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  и получаемую обжигом при  $900\text{--}950^\circ\text{C}$ .

При производстве магнезиальных вяжущих проводят обжиг магнезита; его разложение идет по реакции



Теоретически разложение  $\text{MgCO}_3$  начинается при  $300^\circ\text{C}$ , но протекает достаточно полно лишь при  $600\text{--}650^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры обжига нежелательно, так как оксид магния постепенно уплотняется, его зерна растут, вследствие чего получаемый продукт обладает низкой реакционной способностью. При температурах выше  $1200^\circ\text{C}$  образуется крупнокристаллический периклаз, не обладающий вяжущими свойствами.

### 2.3. Дегидратация глинистых минералов

Изучение процессов, происходящих при нагревании каолинита, методом дифференциально-термического анализа показало, что до  $1100^\circ\text{C}$  протекают две реакции: эндотермическая ( $500\text{--}800^\circ\text{C}$ ), сопровождающаяся резким уменьшением массы, и экзотермическая, характеризующаяся острым пиком около  $980^\circ\text{C}$  (рис. 21, а).

Первая реакция – это дегидратация каолинита; она заключается в освобождении и выделении химически связанной воды. Чем более неупорядочена структура глинистого минерала, тем ниже температура дегидратации. Минимум эндотермического эффекта соответствует выделению примерно 75 % химически связанной воды, т. е. этот минимум приходится на три выделившихся иона  $\text{OH}^-$ , а один ион  $\text{OH}^-$  продолжает удерживаться до значительно более высоких температур. Это объясняется тем, что гидроксид-ионы в глинистых минералах неравноактивны: ионы, находящиеся внутри пакета, более прочно связаны, чем ионы, расположенные на поверхности октаэдрического слоя пакета (см. рис. 14). При нагревании внешние ионы  $\text{OH}^-$  несколько сближаются и организуются в молекулу воды, выделив ион кислорода, замыкающий две разорванные связи, что можно представить схематично:

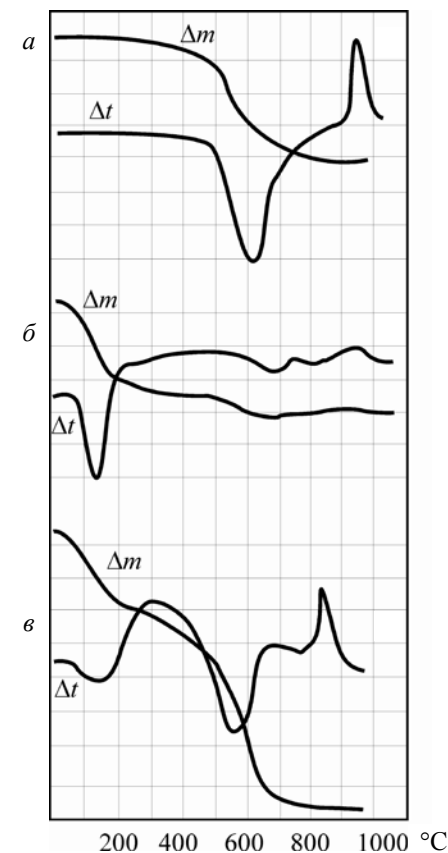
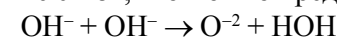


Рис. 21. Термограммы  $\Delta t$  и кривые потери массы  $\Delta m$  глинистых минералов [7]: а – глуховецкий каолин; б – огланлинский бентонит; в – латненская глина

Термограммы глинистых минералов с трехслойными пакетами (рис. 21, б) отличаются от термограммы каолинита наличием выраженного эндоэффекта в интервале 100–200 °С, связанного с выделением межпакетной воды. Рядовые глины, обычно представляющие собой смесь различных глинистых минералов, дают усредненную термограмму, на которой обычно присутствуют два эндоэффекта и экзоэффект (рис. 21, в).

Глина, дегидратированная при 700–750 °С, способна в некоторой степени регидратироваться, особенно под действием пара при высоких давлениях. Кроме того, обожженная при 700–800 °С глина способна вступать в реакцию с известью, постепенно теряя эту способность в естественных условиях вследствие самопроизвольной регидратации. Практическая сторона этого явления была известна уже древним римлянам, готовившим гидравлический строительный раствор из смеси свежeproкаленной глины и извести.

Указанные процессы свидетельствуют о том, что в интервале температур 500–800 °С связи между ионами в кристаллической решетке глинистого минерала значительно ослабевают. В присутствии оксидов щелочноземельных и, тем более, щелочных металлов связи –Si–O–Si– и –Si–O–Al–O– частично заменяются «немостиковыми» связями –Si–O–Me. При этом слои, образованные кремнекислородными тетраэдрами, будут дробиться вплоть до образования изолированных колец, диортоструктур и даже изолированных тетраэдров. Например, при нагревании смеси каолинита и соды при температуре около 700 °С происходит реакция



Подобные процессы протекают и при совместном обжиге карбоната кальция и глины, в том числе при производстве портландцементного клинкера, гидравлической извести и романцемента.

#### 2.4. Получение портландцементного клинкера

Портландцемент представляет собой тонкоизмельченный цементный клинкер, получаемый обжигом до спекания смесей, содержащих 75–78 % мас. CaCO<sub>3</sub> (известняк, мел, ракушечник, туф) и 22–25 % мас.

глинистого компонента (глины, глинистые сланцы, лёсс). Ценным сырьем для производства портландцемента являются мергели – природные смеси известняка и глины.

При нагревании отдельные компоненты смеси как испытывают самостоятельные превращения, о которых уже шла речь (дегидратация, декарбонизация), так и вступают в химические взаимодействия, приводящие к синтезу клинкерных минералов.

Сырьевая смесь составляется из расчета заданного химического состава клинкера и оптимальной температуры обжига, поэтому часть природных компонентов можно заменить техногенными продуктами соответствующего химического состава (металлургические шлаки, золы, огарки, шламы водоочистки, отработанные катализаторы), отходами обогащения (нефелиновый шлак), другими природными компонентами (бокситы, опока, трепел).

##### 2.4.1. Химический и минеральный состав портландцементного клинкера

Химический состав клинкера колеблется в сравнительно широких пределах. Несмотря на сложный минеральный состав (портландцементный клинкер представлен силикатами, алюминатами и алюмоферритами кальция), химический состав клинкера принято выражать массовой долей (%) оксидов. Таким образом, «главными» оксидами цементного клинкера являются оксид кальция CaO, оксид кремния SiO<sub>2</sub>, оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, суммарное содержание которых достигает обычно 95–97 %. Кроме них в состав клинкера в небольших количествах (в виде различных соединений и в качестве изоморфных примесей) могут входить оксид магния MgO, серный ангидрид SO<sub>3</sub>, диоксид титана TiO<sub>2</sub>, оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксид марганца Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксиды щелочных металлов Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, фосфорный ангидрид P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, оксид бария BaO. Применение добавок-минерализаторов приводит к появлению в клинкере заметного количества ионов Cl<sup>-</sup> и F<sup>-</sup>.

Обычно содержание этих оксидов в клинкере колеблется в следующих пределах (% мас.):

CaO	63–66;
SiO <sub>2</sub>	21–24;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4–8;

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2–4;
$\text{MgO}$	0,5–5;
$\text{SO}_3$	0,3–1;
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,4–1;
$\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	0,2–0,5;
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,1–0,3.

Химический анализ клинкера проводят по методикам, регламентированным ГОСТ 5382–91 (Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа). При этом определяют массовую долю оксидов кремния, кальция (в том числе свободного), магния, железа, алюминия, титана, серы, калия, натрия, марганца, хрома, фосфора, бария, хлорид- и фторид-иона, а также нерастворимого (в HCl) остатка (состоит обычно из кварцевых частичек, не вступивших в реакцию с CaO во время обжига) и потерь при прокаливании, что свидетельствует о сроке хранения вяжущего, вызвавшем частичную гидратацию клинкерных минералов и переход свободной CaO в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

#### 2.4.2. Влияние содержания различных оксидов на свойства клинкера и портландцемента [5]

Повышенное содержание оксида кальция (при условии обязательного связывания в химические соединения с кислотными оксидами) обуславливает обычно повышенную скорость твердения портландцемента, его высокую конечную прочность, но несколько пониженную водостойкость.

Цементы с повышенным содержанием кремнезема в составе клинкерной части характеризуются пониженной скоростью твердения в начальные сроки при достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки; они отличаются повышенными водо- и сульфатостойкостью.

При повышенном количестве  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а следовательно и алюминатов в составе цементов, последние приобретают способность к ускоренному твердению в начальные сроки. Цемент при повышенном содержании глинозема характеризуется меньшими водостойкостью, сульфатостойкостью и морозостойкостью.

Соединения оксида железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые оксидом железа, при низком

содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым. Относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности. Цементы с повышенным количеством оксида железа отличаются высокой стойкостью по отношению к действию сульфатных вод.

Повышенное содержание в клинкере оксида магния вызывает неравномерность изменения объема цемента при твердении. По стандарту  $\text{MgO}$  в клинкере должно быть не больше 5 %.

Ангидрид серной кислоты  $\text{SO}_3$  в виде гипса необходим для регулирования сроков схватывания портландцемента. Обычно содержание гипса ограничивается пределами 1,5–3,5 %. Более высокое его содержание может вызвать неравномерное изменение объема цемента вследствие образования гидросульфатоалюмината кальция.

Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  входит в клинкер с глинистым компонентом сырьевой смеси в количестве 0,1–0,5 %. При таком содержании он способствует лучшей кристаллизации клинкерных минералов, при содержании 2–4 %  $\text{TiO}_2$ , замещая часть кремнезема, способствует повышению прочности цемента, а при большем содержании снижает ее.

Фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$  и оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в небольшом количестве (0,1–0,3 %) оказывают легирующее действие на клинкер, увеличивая интенсивность твердения цемента в первые сроки и повышая его конечную прочность. При большем их количестве (1–2 %) скорость твердения цементов замедляется, а прочность снижается.

Оксиды щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  обычно присутствуют в клинкерах в количестве до 0,5–1 %. Если щелочей более 1 %, то это приводит к непостоянству сроков схватывания цемента и образованию высолов на поверхности растворов или бетонов.

#### 2.4.3. Минералы цементного клинкера

Портландцементный клинкер представлен четырьмя основными «искусственными» минералами:  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (сокращенно  $\text{C}_3\text{S}$ ),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ),  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ),  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ). В заводских клинкерах все эти минералы содержат изоморфные примеси, поэтому следует различать, например,  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , получаемые в лабораторных условиях из химически чистых компонентов (рис. 22), и твердые растворы на их основе: алит и белит, – образующиеся в цементном клинкере.

Состав обычных портландцементных клинкеров колеблется в пределах (% мас.):  $C_3S = 45-60$ ;  $C_2S = 20-30$ ;  $C_3A = 3-15$ ;  $C_4AF = 10-20$ . Суммарное содержание указанных минералов в клинкерах большинства заводов составляет 96–97 %. Таким образом, 75–82 % от массы клинкера приходится на долю минералов-силикатов  $C_3S + C_2S$ , обеспечивающих собственно вяжущие свойства, и 18–25 % – на долю минералов-плавней  $C_3A + C_4AF$ , обеспечивающих достаточное количество жидкой фазы в процессе обжига.

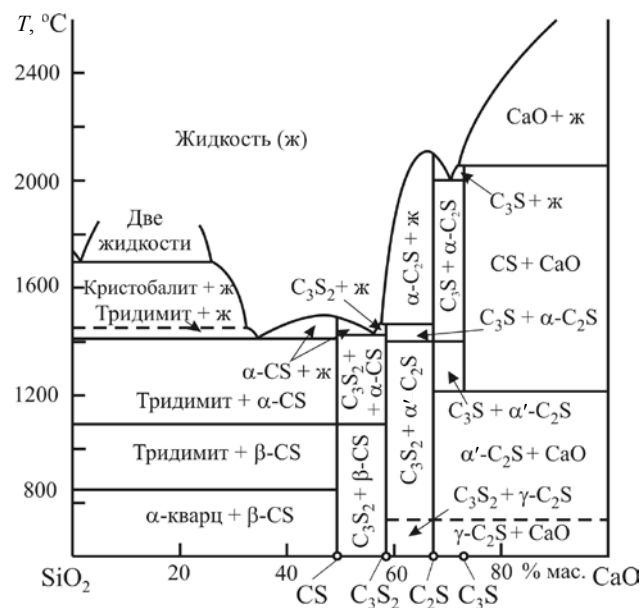


Рис. 22. Диаграмма состояния системы CaO – SiO<sub>2</sub> [8]

Микроструктура цементного клинкера (рис. 23) представлена преимущественно кристаллами минералов-силикатов, между которыми находится так называемая промежуточная фаза. Промежуточная фаза включает алюминаты и алюмоферриты кальция в кристаллическом виде, а также стекловидную фазу.

Следует рассмотреть подробнее основные кристаллические фазы клинкера.

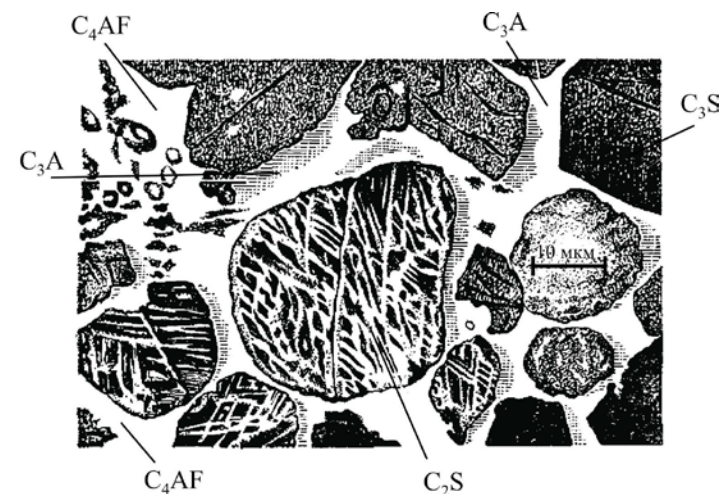


Рис. 23. Микроструктура портландцементного клинкера [5]

**Алит.** Алитом называют фазу, представляющую собой твердый раствор  $C_3S$  с MgO (до 2 %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,9–1,7 %). В алитах промышленных клинкеров может содержаться также 0,4–1,6 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 0,3 % Na<sub>2</sub>O, 0,1 % K<sub>2</sub>O, 0,6 % TiO<sub>2</sub>. Если сырье загрязнено фосфоритом, в алите может находиться до 2 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Иногда фаза алита может содержать ионы Fe<sup>2+</sup>.

С точки зрения кристаллохимии  $C_3S$  является ортосиликатом, причем содержание кальция в  $C_3S$  превышает стехиометрическое для собственно ортосиликата кальция Ca<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]. Структура  $C_3S$  включает два самостоятельных мотива, один из которых представляет собой слой кремнекислородных тетраэдров, связанных ионами кальция, другой является как бы прослойкой из оксида кальция. Таким образом, структура  $C_3S$  отражается минералогической формулой CaO · Ca<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]. В его решетке ионы кальция и связывают тетраэдры [SiO<sub>4</sub>], и находятся в октаэдрической координации по отношению к кислородным ионам, не связанным с [SiO<sub>4</sub>]. При этом вокруг ионов кальция образуются искаженные атомные октаэдры и создаются пустоты в структуре, способные вмещать другие атомы. Это предопределяет легкость образования твердых растворов на основе  $C_3S$ .

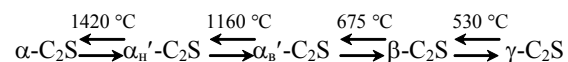
При кристаллизации из расплава  $C_3S$  образует твердые растворы, захватывая в свою структуру MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO. Ионы Ca<sup>2+</sup> могут

входит сверх стехиометрии, располагаясь в октаэдрических пустотах. Магний может изоморфно замещать в решетке  $\text{Ca}^{2+}$ , при концентрации  $\text{MgO}$  выше 2 % в клинкере появляется самостоятельная фаза – периклаз. Алюминий способен замещать  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]$ , одновременно располагаясь в октаэдрических пустотах структуры или замещая ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в октаэдрах  $[\text{CaO}_6]$ , обеспечивая тем самым электронейтральность. Оксид железа растворяется в  $\text{C}_3\text{S}$  до 1,6 %. В этих твердых растворах  $3\text{Ca}^{2+}$  замещается на  $3\text{Fe}^{3+}$ ,  $6\text{Si}^{4+}$  – на  $6\text{Fe}^{3+}$ , а различие в зарядах компенсируется одним ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенным в пустотах решетки.

Алит устойчив между 1250 и 2070 °С, при 2070 °С плавится incongruently, образуя расплав и  $\text{CaO}$  (см. рис. 22). Ниже 1250 °С он разлагается с очень малой скоростью, что позволяет сохранить его при быстром охлаждении спеченного клинкера. При обычных температурах скорость разложения алита ничтожно мала.

Алит – важнейший клинкерный минерал-силикат, определяющий высокую прочность, быстроту твердения и ряд других свойств портландцемента. В клинкере он содержится обычно в количестве 45–60 %. На прочность и другие свойства портландцемента значительно влияют форма кристаллов алита в клинкере, их размеры, распределение по величине, степень закристаллизованности и т. п. Кристаллы алита имеют обычно шестигранную или прямоугольную форму (см. рис. 23).

**Белит.** Белит – фаза двухкальциевого силиката. Различают пять полиморфных модификаций  $\text{C}_2\text{S}$ :



Для всех модификаций  $\text{C}_2\text{S}$  характерно то, что они построены из изолированных кремнекислородных тетраэдров, связанных между собой атомами кальция, координация которых от  $\alpha$ - до  $\gamma$ -формы понижается от 9 до 6. По мнению многих исследователей, переход катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в более устойчивую координацию  $[\text{CaO}_6]$  из неустойчивых  $[\text{CaO}_8]$  и  $[\text{CaO}_9]$  является причиной гидравлической активности. Высокой гидравлической активностью обладают  $\alpha'$ - и  $\beta$ -модификации с несовершенной кристаллизацией.

Высокотемпературные формы стабилизируются при растворении довольно значительных количеств примесей, поэтому в промышленных клинкерах встречаются редко. Наибольший интерес представляют низкотемпературные  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы.

Решетка  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  построена из изолированных кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и ионов кальция двух видов:  $\text{Ca}_\text{I}^{2+}$ , соединяющих тетраэдры в цепочки, и  $\text{Ca}_\text{II}^{2+}$ , связывающих эти цепочки между собой и расположенных в пустотах структуры между тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$ . Координация  $\text{Ca}_\text{I}^{2+}$  и  $\text{Ca}_\text{II}^{2+}$  нерегулярная, чем и объясняют обычно его гидравлическую активность. Структура  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  нестабильна и склонна к переходу в  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , особенно при 525 °С и ниже. Низкотемпературная  $\gamma$ -форма  $\text{C}_2\text{S}$  имеет структуру типа оливина  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  (см. рис. 9) и в обычных условиях гидравлически пассивна. Присутствие примесных компонентов в сырье приводит к фиксации в клинкере активной  $\beta$ -формы. Роль примесей-стабилизаторов могут выполнять  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др. Вместе с тем стабильность значительно возрастает и вследствие охлаждения до обычных температур.

Белит в клинкере является  $\beta$ -формой  $\text{C}_2\text{S}$ , решетка которого слегка искажена присутствием примесных ионов. Ион  $\text{Ca}^{2+}$  в решетке может быть замещен на  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , а группы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – на  $[\text{SO}_4]^{2-}$  или  $[\text{PO}_4]^{3-}$ . Таким образом, белит представляет собой твердый раствор  $\beta$ -формы  $\text{C}_2\text{S}$ , стабилизированный небольшим количеством (1–3 %) примесей.

Переход  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  в  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , возможный при медленном охлаждении и недостаточной стабилизации, сопровождается увеличением объема примерно на 10 % (плотность  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  равна 3,28, а  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  – 2,97 г/см<sup>3</sup>); в результате зерна материала растрескиваются и он рассыпается в порошок. Этот процесс нежелателен, так как при температурах до 100 °С  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  практически не взаимодействует с водой и, следовательно, не обладает вяжущими свойствами.

Белит – второй основной минерал портландцементного клинкера – отличается медленным твердением, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении портландцемента. Он содержится в клинкерах обычных портландцементов в количестве 15–30 %. Гидравлическая активность белита зависит от строения кристаллов: их величины, плотности, наличия трещин и включений.



Промежуточное вещество, расположенное между кристаллами алита и белита, включает алюмоферритную и алюминатную фазы, а также второстепенные минералы в кристаллическом виде и, наконец, стекловидную фазу. Все эти фазы при высоких температурах обжига находятся в расплавленном состоянии.

**Алюминатная фаза.** В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  существует 5 стабильных алюминатов кальция, в порландцементном клинкере присутствует преимущественно так называемый трехкальциевый алюминат  $\text{C}_3\text{A}$ . Этот минерал не проявляет полиморфизма, плавится с разложением при  $1540^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{CaO}$  и расплава.  $\text{C}_3\text{A}$  имеет кубическую решетку, кристаллизуется в виде очень мелких шестигульников и прямоугольников. В промышленных клинкерах  $\text{C}_3\text{A}$  содержит  $\text{MgO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ .

**Алюмоферритная фаза.** В 1937 г. М. А. Торопов показал, что минерал браунмиллерит ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) – один из составов серии твердых растворов алюминатов в ферритах. Твердые растворы в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют предельные составы от  $\text{C}_2\text{F}$  (область, богатая  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) до  $\text{CA}_2\text{F}$  (область, богатая  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Состав алюмоферритной фазы в клинкере определяется режимом охлаждения клинкера и отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$  в сырье. Обычно в порландцементных алюмоферритная фаза по своему составу близка к четырехкальциевому алюмоферриту. Поэтому  $\text{C}_4\text{AF}$  при расчетах минерального состава цементного клинкера по химическому составу с известной условностью считают индивидуальным минералом. Плотность  $\text{C}_4\text{AF}$  равна  $3,77 \text{ г/см}^3$ . Эта фаза может содержать до 3 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 4 %  $\text{MgO}$  и 7 %  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, реальные минералы порландцементного клинкера представляют собой модифицированные минералы – мономинералы, содержащие различные модифицирующие оксиды.

**Клинкерное стекло.** Обычно клинкерное стекло присутствует в промежуточном веществе в количестве 5–15 %. Такие значительные пределы колебаний определяются условиями охлаждения клинкера. Стекло состоит преимущественно из  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В нем присутствуют обычно  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

Помимо этих основных составляющих в клинкере содержатся также и некоторые другие кристаллические образования, в частности,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в свободном состоянии. Содержание  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  не должно превышать 1 %, большее количество свободной извести снижает каче-

ство цемента и может вызвать неравномерное изменение его объема при твердении вследствие перехода  $\text{CaO}$  в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Вредное влияние  $\text{MgO}_{\text{своб}}$  на равномерность изменения объема цемента проявляется при содержании его в количестве более 5 % в виде кристаллов периклаза размером более 10 мкм, медленно реагирующих с водой в уже затвердевшем цементе.

#### 2.4.4. Модульные характеристики цементного клинкера

Качество цементного клинкера может быть охарактеризовано численными значениями модулей, выражающих соотношения между количествами главных оксидов, взятыми в процентах по массе. Значения модулей оказываются численно одинаковыми как для клинкера, так и для сырьевой смеси, из которой этот клинкер получают.

Первоначально для характеристики состава клинкера пользовались гидравлическим модулем (иначе называемым основным). Он выражает отношение количества связанного оксида кальция к количеству кислотных оксидов:

$$\text{OM} = \frac{\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{своб}}}{(\text{SiO}_2_{\text{общ}} - \text{SiO}_2_{\text{своб}}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Значение основного модуля  $\text{OM}$ , обозначаемого также буквой  $m$ , у современных цементных клинкеров колеблется в пределах 1,7–2,4. В настоящее время качество клинкеров принято характеризовать коэффициентом насыщения  $\text{KH}$ , силикатным модулем  $\text{CM}$  (или  $n$ ) и глиноземным модулем  $\text{ГМ}$  (или  $p$ ).

Коэффициент насыщения показывает отношение количества оксида кальция, фактически связанного с кремнеземом, к количеству его, теоретически необходимому для полного связывания оксида кремния в  $\text{C}_3\text{S}$ :

$$\text{KH} = \frac{\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{своб}} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7\text{SO}_3}{2,8(\text{SiO}_2_{\text{общ}} - \text{SiO}_2_{\text{своб}})}.$$

Коэффициент насыщения равен 1, если в клинкере образуется только  $C_3S$  и совсем не образуется  $C_2S$ ; в обратном случае, когда весь оксид кальция связывается в  $C_2S$ ,  $КН = 0,64$ . Клинкеры заводского изготовления имеют  $КН$  от 0,85 до 0,95. Более высокий коэффициент насыщения свидетельствует о повышенном содержании в клинкере  $C_3S$ . Это обуславливает высокие показатели прочности цементов и скорости твердения, но, с другой стороны, затрудняет спекание клинкера и увеличивает тепловыделение при гидратации.

При расчете сырьевых смесей пользуются упрощенной формулой коэффициента насыщения:

$$КН = \frac{CaO - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3}{2,8SiO_2}.$$

Силикатный или кремнеземный модуль  $СМ$  (или  $n$ ) показывает отношение между количеством кремнезема, вступившего в реакцию с другими оксидами, и суммарным содержанием в клинкере глинозема и оксида железа:

$$СМ = \frac{SiO_2_{общ} - SiO_2_{своб}}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}.$$

Силикатный модуль характеризует соотношение минералов-силикатов и минералов-плавней, показывает количество расплава при обжиге. Его численное значение для обычного портландцемента колеблется от 1,7 до 3,5, а для сульфатостойкого – повышается до 4 и более.

Глиноземный или алюминатный модуль  $ГМ$  (или  $p$ ) представляет собой отношение содержания глинозема к содержанию оксида железа:

$$ГМ = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}.$$

Глиноземный модуль отражает соотношение минералов-плавней в клинкере, т. е. соотношение между трехкальциевым алюминатом и железосодержащими соединениями.  $ГМ$  характеризует свойства рас-

плава, образующегося при спекании, и прежде всего вязкость расплава (чем больше  $ГМ$ , тем больше вязкость). Значение этого модуля для обычных портландцементов находится в пределах от 1 до 2,5.

Установить содержание в клинкере основных минералов можно экспериментальными методами (прежде всего, петрографическим анализом). Приблизительно оценить минеральный состав клинкера можно на основании данных химического анализа по формулам, предложенным В. А. Киндом,

$$\% C_3S = 3,8SiO_2 \cdot (3КН - 2);$$

$$\% C_2S = 8,6SiO_2 \cdot (1 - КН).$$

Вид формул для расчета содержания минералов-плавней зависит от глиноземного модуля:

при  $ГМ > 0,64$

$$\% C_4AF = 3,04Fe_2O_3,$$

$$\% C_3A = 2,65(Al_2O_3 - 0,64Fe_2O_3);$$

при  $ГМ \leq 0,64$

$$\% C_4AF = 4,77Al_2O_3,$$

$$\% C_3A = 1,7(Fe_2O_3 - 1,57Al_2O_3).$$

#### 2.4.5. Физико-химические основы получения цементного клинкера

Технология портландцементного клинкера основана на достаточно сложных физико-химических процессах, протекающих в гетерогенной системе. Результатом является получение зернистого, частично спекшегося материала, состоящего из кристаллической и стекловидной фаз. Кристаллическая часть представлена минералами алит  $C_3S$ , белит  $C_2S$ , алюминатной  $C_3A$  и алюмоферритной  $C_4AF$  фазами.

Наиболее высококачественный клинкер должен иметь монадобластическую микроструктуру, которая состоит из зерен алита и белита высокой кристалличности, распределенных равномерно по всему объему. Наиболее важными условиями получения таких структур являются: увеличение коэффициента насыщения ( $КН$ );

правильно рассчитанное время нахождения полуфабриката в высокотемпературной части печи;

соблюдение параметров обжига и охлаждения клинкера.

Получение портландцементного клинкера состоит из трех технологических переделов:

1-й – подготовка сырьевой смеси;

2-й – обжиг и получение клинкера во вращающейся печи;

3-й – измельчение с одновременным смешиванием клинкера и добавок для получения готового продукта.

Каждый этап характеризуется определенными физико-химическими процессами, понимание которых позволяет правильно выбрать технологический режим и оперативно проводить его корректировку в случае изменения химического состава и физических параметров сырьевой смеси.

**Подготовка сырьевой смеси.** Существует три основных способа подготовки сырьевой смеси:

«мокрый способ», при котором измельчение и смешивание компонентов проводят в присутствии воды. В этом случае процессы диспергирования и гомогенизации интенсифицируются и достигается высокая степень перемешивания. Недостаток «мокрого способа» – резко возрастают энергетические затраты, связанные с испарением воды при одновременном увеличении длины вращающейся печи;

«сухой способ» – без использования воды при помоле;

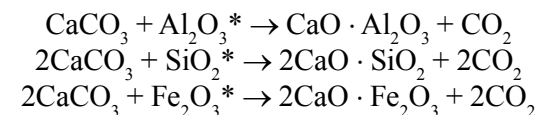
комбинированный способ – смесь готовится «мокрым способом», затем шлам обезвоживают и после этого передают во вращающуюся печь на обжиг.

**Обжиг и получение клинкера.** Термическая обработка сырьевой смеси для получения клинкера может быть условно разделена на 5 стадий, которым соответствуют зоны вращающейся печи.

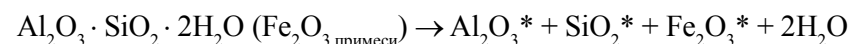
1. Зона сушки и подогрева (температура 20–600 °С). Под действием тепла топочных газов происходит нагрев смеси, интенсивное испарение воды. При «мокром способе» подготовки зона сушки и подогрева занимает до 60 % длины всей вращающейся печи, при сухом и комбинированном способе ее длина значительно меньше. При прогреве смеси до 500 °С происходит полное выгорание органических примесей и начинается дегидратация глинистых компонентов. Для предотвращения комкования сырьевой массы в этой зоне печи устанавливают разрыхляющие цепи (цепные завесы).

2. Зона декарбонизации (температура 600–1000 °С). В этой зоне продолжается нагревание смеси, завершается процесс дегидратации

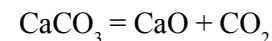
глинистых минералов и начинается реакция декарбонизации. Одновременно отмечается протекание твердофазных реакций между компонентами сырьевой смеси, интенсивность которых при повышении температуры до 1000 °С заметно возрастает. Реакции в твердом состоянии между карбонатом кальция и продуктами дегидратации глинистых минералов протекают по уравнениям



где  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$ ,  $\text{SiO}_2^*$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  – структурные группы, образующиеся при разложении глинистых минералов, например каолинита:

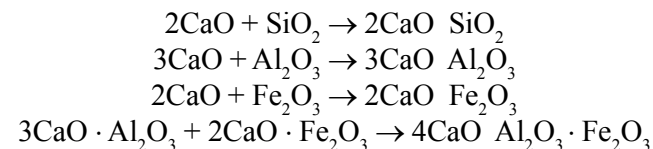


Таким образом, первичными продуктами твердофазных реакций в клинкере являются минералы  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{F}$ . При 900–1000 °С резко усиливается разложение карбоната кальция с образованием свободного оксида кальция. Участок печи, на котором реализуются эти процессы, называется зоной декарбонизации или зоной кальцинирования. В этой зоне печи потребление тепла наибольшее, так как реакция



является эндотермической реакцией, идущей с большим поглощением тепла (1780 кДж на 1 кг  $\text{CaCO}_3$ ).

3. Зона экзотермических реакций (температура 1000–1250 °С). На участке вращающейся печи, где температура материала достигает 1000–1100 °С и где основная масса  $\text{CaCO}_3$  уже превратилась в свободный  $\text{CaO}$  и частично в  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{CA}$  и  $\text{C}_2\text{F}$ , интенсивно протекают твердофазные реакции образования силикатов, алюминатов и ферритов кальция



Образование указанных соединений сопровождается значительным выделением тепла (до 420 кДж на 1 кг клинкера), что приводит к интенсивному повышению температуры материала (на 150–200 °С) на коротком участке печи в несколько метров. В этой зоне с повышением температуры материала возрастает скорость образования  $C_2S$ , а также ранее образовавшийся  $CA$  переходит через промежуточные соединения в  $C_3A$ .

4. Зона спекания (температура 1300–1450 °С). К концу экзотермической зоны температура материала достигает примерно 1300 °С. К этому времени он состоит преимущественно из  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  или  $C_2F$  и некоторого количества свободного  $CaO$ . При температуре 1300 °С появляется жидкая фаза, в которой растворяются образовавшиеся кристаллические фазы ( $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $MgO$  и  $CaO$ , последним растворяется  $C_2S$ ). Насыщение расплава  $CaO$  способствует образованию трехкальциевого силиката, определяющего основные свойства портландцемента. Установлено, что реакция



не протекает между твердыми веществами, а осуществляется только при растворении исходных веществ в расплаве.  $C_3S$  обладает меньшей растворимостью в жидкой фазе и выпадает из расплава в виде мелких кристаллов, которые впоследствии увеличиваются. Выделение из расплава  $C_3S$  сопровождается понижением в нем концентрации  $C_2S$  и  $CaO$ , что приводит к переходу в расплав новых порций этих веществ. Это обуславливает дальнейший ход процесса образования в расплаве и выделения из него  $C_3S$  до почти полного связывания свободного  $CaO$  с  $C_2S$ . При нагреве материала до 1450 °С увеличивается скорость образования алита. Дальнейший нагрев и увеличение длительности выдержки при этой температуре, с одной стороны, увеличивает содержание алита в клинкере, но, с другой – приводит к чрезмерному росту его кристаллов вследствие рекристаллизации, что ухудшает качество клинкера.

Объем жидкой фазы и температура ее появления определяются образующимися алюминатом и алюмоферритами кальция, количество которых в свою очередь напрямую связано с химическим составом исходного сырья. Для предотвращения снижения качества вырабатываемого портландцемента объем жидкой фазы не должен быть слишком

ком большим. Обычно количество расплава при спекании составляет 20–30 % от объема начавшей спекаться массы.

Для получения портландцемента высокого качества (с высоким содержанием  $C_3S$ ) используются добавки-минерализаторы (флюорит  $CaF_2$ , кремнефтористые натрий  $Na_2SiF_6$  или магний  $MgSiF_6$ , оксиды железа в виде руды или колчеданных огарков, гипс, фосфогипс и др.). Такие добавки снижают температуру процесса, увеличивают подвижность расплава, являются катализаторами реакции алитообразования и препятствуют росту его кристаллов.

5. Зона охлаждения. Охлаждение клинкера осуществляется потоком воздуха и должно производиться по возможности максимально быстро с целью застывания жидкой фазы в виде так называемого клинкерного стекла с минимальным содержанием кристаллов  $C_3A$ ,  $C_4AF$  и  $MgO$ . Высокое содержание стеклофазы в готовом портландцементе способствует повышению его химической активности и сульфатостойкости. Быстрое охлаждение также способствует стабилизации фазы алита.

**Измельчение клинкера.** Окончательное охлаждение (до 90–180 °С) клинкера осуществляется в специальных холодильных установках, соединенных с вращающейся печью. Портландцементный клинкер представляет собой спек с агрегатами до 60 мм. Для получения готового портландцемента клинкер необходимо тонко измельчить. Измельчение и одновременное смешивание с добавками (гипсом, опокой, золой и т. п.) производят в барабанных мельницах большой производительности.

#### 2.4.6. Изоморфизм в минералах портландцементного клинкера

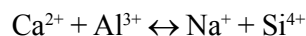
Следует рассмотреть подробнее особенности изоморфизма в реальных клинкерных фазах, содержащих комплекс примесей в решетке, что обуславливает изменение структуры кристаллов и их свойств. Минералы клинкера построены из таких элементов ( $Ca$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Si$ ), которые обладают наибольшей по сравнению с другими элементами Периодической системы способностью к разнообразным замещениям. Эта особенность минералов клинкера очень важна, так как практически все примеси в исходном сырье, включая те, которые поступают с промышленными отходами, могут войти в структуру минералов клинке-

ра. Однако при этом всегда надо иметь в виду, что каждый из минералов может разместить в своей решетке лишь определенное количество примесей, зависящее прежде всего от особенностей его структуры. Эту сумму оксидов обычно называют либо предельной растворимостью твердого раствора, либо изоморфной емкостью. Наибольшее количество примесей сосредоточивается в алюминатной (в пересчете на оксиды 12–13 % мас.) и алюмоферритной (около 10–11 % мас.) фазах клинкера благодаря своеобразию их структур. Изоморфная емкость  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – около 6 % мас. Наименьшее же количество примесей размещается в решетке  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – около 4 % мас.

Для минералов клинкера распространенным типом изоморфизма является гетеровалентный, наиболее выгодный для этой группы минералов. Так, например, при образовании твердых растворов  $\text{Na}_2\text{O}$  в  $\text{C}_3\text{A}$  ион  $\text{Na}^+$  занимает позиции  $\text{Ca}^{2+}$  и компенсация заряда происходит по схеме



Вероятность такого замещения обусловлена наличием крупных полостей в решетке  $\text{C}_3\text{A}$ , в которых и размещается компенсирующий валентность атом натрия. Если же ввести в исходные материалы другие компоненты, например кремнезем, то появление натрия в решетке  $\text{C}_3\text{A}$  может происходить и другим путем благодаря иной компенсационной схеме, а именно:



Каждое изоморфное замещение приносит свои искажения структуры минерала, а следовательно, и изменения его свойств. Если принять во внимание, что в каждом из минералов клинкера заключен целый комплекс изоморфных примесей, то можно представить себе, насколько структура твердого раствора далека от «идеальной» структуры «чистых» минералов. Чем больше пар гетеровалентных изоморфных замещений в структуре минерала, тем большие искажения претерпевает структура, за счет чего могут быть значительно улучшены технические качества минералов и материалов, их содержащих (активность, размалываемость). Гетеровалентные изоморфные замещения являются причиной нарушения стехиометрии оксидов 3:1 и 2:1 в алите и белите и избыточного количества  $\text{CaO}$  в них за счет выполнения допол-

нительными ионами кальция роли компенсатора валентности. Указанная способность минералов клинкера включать в свои структуры значительные количества примесей вместе с избытком  $\text{CaO}$  в трех- и двухкальциевых силикатах свидетельствует о неправильности расчета количества минералов в клинкере по данным химического анализа на «чистые»  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ .

## 2.5. Получение глиноземистого цемента

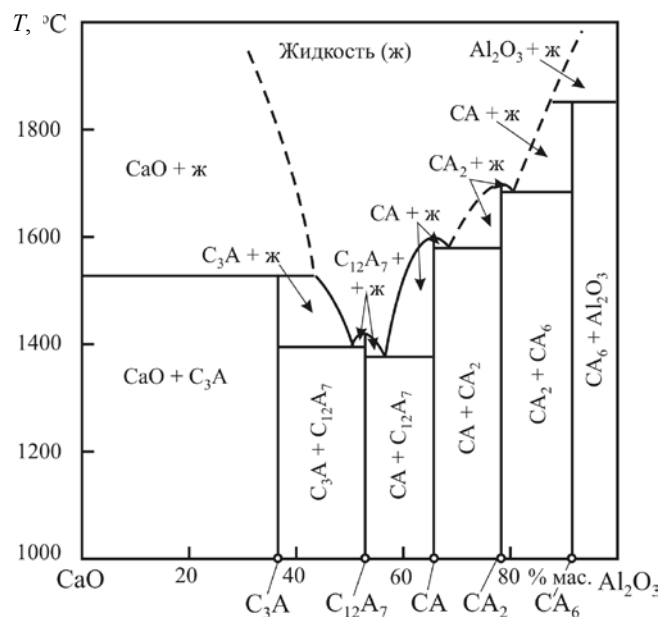
Глиноземистым цементом называется быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, состоящее преимущественно из низкоосновных алюминатов кальция и получаемое тонким измельчением обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси извести (известняка) и бокситов.

Глиноземистый цемент характеризуется значительным содержанием глинозема, откуда и название «глиноземистый». Кроме того, встречается еще ряд других названий: бокситовый, алюминатый, электроцемент, плавленый цемент и др. Химический состав глиноземистых цементов колеблется в следующих пределах (% мас.):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 35–55;  $\text{CaO}$  – 35–45;  $\text{SiO}_2$  – 5–10;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0–15. Входящие в состав глиноземистого цемента оксиды в отличие от портландцемента образуют главным образом не силикаты, а алюминаты кальция.

В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 24) известны следующие минералы: трехкальциевый алюминат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ); двенадцатикальциевый семиалюминат  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ); моноалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}$ ); диалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ); гексаалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_6$ ).

Для всех алюминатов кальция характерен одинаковый структурный мотив – устойчивые анионные комплексы из тетраэдров  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  и октаэдров  $[\text{AlO}_6]^{9-}$ , в вершинах которых располагаются атомы кислорода, а в центре – атомы алюминия. Они отличаются высокой склонностью к объединению между собой с возникновением более сложных структур (кольца, цепочки и т. д.).

Трехкальциевый алюминат  $\text{C}_3\text{A}$  образуется только при получении портландцементного клинкера. Структура  $\text{C}_3\text{A}$  представляет собой восемь шестичленных колец из  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , связанных атомами кальция. Соединение  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  встречается как в портландцементном, так и в глиноземистом клинкере.

Рис. 24. Диаграмма состояния системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]

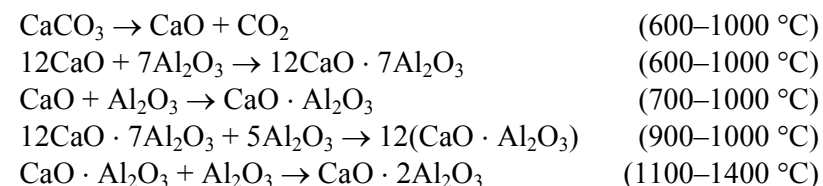
Решетка C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> значительно деформирована, и в ней имеются большие пустоты, которые легко могут быть заполнены одновалентными ионами, что способствует ускорению гидратации и поглощению гидроксильных ионов при высокой температуре. Максимальное поглощение воды составляет 1,3 %, при этом образующиеся соединения соответствуют формуле C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>H.

Моноалюминат кальция CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является основным минералом глиноземистого клинкера. Структура CA представлена тетраэдрами [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> и ионами кальция, расположенными в октаэдрических пустотах. Эта структура соответствует структуре тридимита, в которой все атомы кремния замещены атомами алюминия. Это обуславливает необычное трехмерное размещение тетраэдров. Структура сильно искажена большими ионами кальция. Два из трех ионов кальция координированы шестью ионами кислорода, а третий окружен девятью ионами кислорода. Соответственно расстояние Ca – O для Ca<sub>I</sub> и Ca<sub>II</sub> изменяется от 0,231 до 0,272 нм, а для Ca<sub>III</sub> – от 0,236 до 0,317 нм. Этим объясняется высокая гидратационная активность CA.

В решетке CA<sub>2</sub> атомы алюминия тетраэдрически скоординированы кислородом. CA<sub>2</sub> выкристаллизовывается из расплавов в виде игл или пластинок. CA<sub>2</sub> гидратируется медленно. Активизировать его можно с помощью добавки Ca(OH)<sub>2</sub> или внедрением в его решетку различных элементов, например Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и т. д.

Гексаалюминат кальция CaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA<sub>6</sub>) не гидратируется при обычной температуре, поэтому его наличие в глиноземистом цементе снижает прочность цементного камня.

Образование минералов идет по схеме



Разложение CaCO<sub>3</sub> происходит в интервале 600–1000 °С, образовавшийся CaO реагирует с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с получением C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> и CA. Появление двенадцатикальциевого семиалюмината наряду с моноалюминатом кальция является следствием быстрой диссоциации CaCO<sub>3</sub> в интервале 600–800 °С и образования в системе CaCO<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительного количества CaO. При повышении температуры до 1000 °С ускоряется взаимодействие глинозема с CaO, в результате чего резко повышается количество CA в продукте обжига (спеке) и уменьшается содержание C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. При температуре 1200 °С появляются микрорасплавы, способствующие ускорению реакций взаимодействия компонентов. Повышение температуры до 1300 °С сопровождается полным усвоением извести. Образование CA<sub>2</sub> происходит за счет реакции взаимодействия CA с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как показывают многочисленные исследования, реакции в твердом состоянии являются, как правило, многоступенчатыми, с образованием промежуточных соединений. Последовательность возникновения новых фаз определяется не их химическим потенциалом, а работой их образования. В тех случаях, когда структуры наиболее выгодных в термодинамическом отношении новых соединений будут мало отличаться от структур исходных веществ, они одновременно окажутся и первичными, и наиболее устойчивыми. И наоборот, если новые струк-

туры наиболее выгодны в энергетическом отношении, но очень далеки от структур исходных компонентов, то возникают кинетические трудности прямого перехода исходных соединений в эти структуры. Поэтому первыми в таких условиях будут появляться промежуточные, близкие по структуре к исходным, соединения, хотя энергетически они менее выгодны. Этим объясняется то обстоятельство, что продукт обжига во всех смесях  $\text{CaO}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет поликомпонентный состав. Продукт обжига смеси  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 12:7$  содержит  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{CA}$ . Смесь, рассчитанная на получение моноалюмината кальция, содержит  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и небольшое количество  $\text{CA}_2$ . Продукт обжига смеси  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$  содержит  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Расчетный фазовый состав достигается при значительном увеличении длительности обжига или повышенной температуре обжига, особенно при плавлении. Важной стадией процесса синтеза алюминатов кальция является диффузия ионов, поэтому введение в сырьевую смесь веществ с малой энергией химических связей интенсифицирует процесс образования минералов.

Минеральный состав обычных глиноземистых цементов представлен преимущественно низкоосновными алюминатами кальция  $\text{CA}$  и  $\text{CA}_2$ , которые и обуславливают его свойства как быстротвердеющего высокопрочного вяжущего вещества. При этом главная роль принадлежит моноалюминату кальция; количество  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{CA}_2$  относительно невелико.

Моноалюминат кальция в смеси с водой гидратируется и, твердея, дает камень высокой прочности. Двенадцатикальциевый семиалюминат в смеси с водой быстро схватывается и твердеет. Прочность его достигает вначале значительной величины, а с течением времени снижается. Диалюминат кальция, содержащийся в обычных цементах примерно в пределах 20–30 %, при твердении характеризуется высокой прочностью, но относительно медленно нарастающей.

Обычно в глиноземистых цементах содержится небольшое количество  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , характеризующегося медленным твердением, а также геленит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , практически не взаимодействующий с водой при обычных температурах. Эти компоненты ухудшают вяжущие свойства глиноземистого цемента, в особенности геленит, который, связывая глинозем в инертное вещество, уменьшает содержание активных алюминатов кальция в вяжущем. Каждый процент кремнезема дает 4,5 % балластного соединения геленита, поэтому содержание  $\text{SiO}_2$

в сырье должно ограничиваться минимальными пределами (до 4–5 %).

Оксиды железа в глиноземистых цементах представлены обычно в виде твердых растворов – от  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  до  $\text{C}_2\text{F}$ . Оксид магния присутствует в виде магнезиальной шпинели  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , периклаза  $\text{MgO}$  или окерманита  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Как уже отмечалось, для производства глиноземистого цемента используют чистые известняки и бокситы. Наряду с бокситами для производства глиноземистого цемента применяют иногда алюминиевые шлаки и шамот из высокоглиноземистых глин, однако в этом случае получается глиноземистый цемент пониженного качества.

Существуют два способа производства глиноземистого цемента: обжиг до спекания и обжиг до плавления. В первом случае тщательно измельченные и размолотые сырые материалы обжигаются так же, как и портландцементный клинкер, до спекания во вращающейся или шахтной печи. Этот способ применяется редко, так как температура спекания глиноземистой сырьевой смеси близка к температуре плавления (1250–1350 °С – спекание и 1400–1450 °С – плавление). Кроме того, получить качественный глиноземистый цемент по этому способу можно только из высококачественных бокситов с небольшим содержанием кремнезема и оксида железа.

Во втором случае грубоизмельченную смесь известняка или извести и боксита плавят в специальных электрических или доменных печах. Процесс плавления ведется в восстановительной среде, вследствие чего происходит восстановление оксида железа до металлического железа, которое, соединяясь с кремнием, восстанавливаемым из кремнезема, образует ферросилиций. Последний, обладая большим удельным весом, находится в нижнем слое расплавленной массы, а верхний слой состоит из жидкого сплава, представляющего собой очищенный от примеси кремнезема глиноземистый цемент. Отделение образующегося металлического железа производится электромагнитами после тонкого помола охлажденного продукта. Плавка в электрических и доменных печах позволяет использовать бокситы с повышенным содержанием примесей. Это обусловило преимущественное применение таких способов производства глиноземистого цемента.

На качество цемента, получаемого плавлением в тех или иных печах, сильно влияет режим охлаждения расплавов. При быстром охлаждении структура материала становится стекловидной, причем при

помоле получается цемент пониженного качества. Медленное охлаждение расплава приводит к хорошей кристаллизации алюминатов кальция, которые в таком виде обладают повышенными вяжущими свойствами.

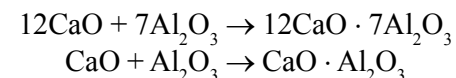
## 2.6. Расширяющиеся и напрягающие цементы

Пористая структура затвердевшего цемента и его усадка являются причинами водопроницаемости бетонных конструкций. Для ряда строительных нужд необходимо применять безусадочный или даже расширяющийся цемент. Такие цементы получают на основе и портландцемента, и глиноземистого цемента путем добавления к ним так называемых расширяющихся добавок. Применение расширяющихся цементов основано на расширении образующегося при их твердении этtringита – гидросульфоалюмината кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$   $(31-32)\text{H}_2\text{O}$ , причем в данном случае это расширение является положительным фактором, так как происходит в начальной стадии твердения, когда образование структуры еще не завершено.

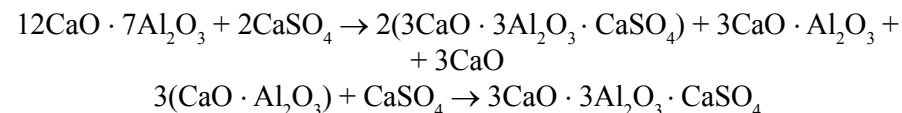
В качестве расширяющихся добавок можно применять смеси с высоким содержанием алюминатов и сульфатов кальция. В настоящее время в качестве такой добавки используют синтетические сульфоалюминатные клинкеры, получаемые обжигом при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  соответствующих сырьевых смесей.

В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4$  наряду с алюминатами кальция образуется соединение  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  ( $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ ). Структура сульфоалюмината кальция содержит псевдоячейку  $2(\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4)$  и образуется из непрерывного трехмерного каркаса многогранников, вершины которых заняты Al. Тетраэдры  $[\text{SO}_4]$  расположены в центре каждой ячейки, а атомы кальция размещены в центре гексагональных поверхностей.

В процессе синтеза сульфоалюмината кальция при обжиге смеси, состоящей из  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ , небольшое количество свободного оксида кальция обнаруживается уже при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры его количество повышается, достигая максимума при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . В интервале  $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$  количество  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  уменьшается за счет образования алюминатов кальция:



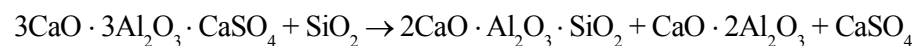
Сульфоалюминат кальция образуется при  $1000-1300\text{ }^\circ\text{C}$  в результате взаимодействия алюминатов кальция с ангидритом:



Выше  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  сульфоалюминат разлагается с образованием алюминатов кальция, свободной извести и  $\text{SO}_3$  (в виде газовой фазы).

Лимитирующей стадией процесса образования сульфоалюмината кальция является как непосредственное химическое взаимодействие компонентов смеси твердых веществ, так и диффузия ионов в зону реакции, поэтому при замене в сырьевой смеси  $\text{CaCO}_3$  на более реакционно-способный  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образование  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$  происходит уже при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Получение сульфоалюмината кальция еще более ускоряется, если в качестве глиноземсодержащего компонента взят гидроксид или сульфат алюминия.

При наличии в сырьевой смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  могут образоваться сульфоферриты кальция состава  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  и сульфосиликат кальция  $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)\text{CaSO}_4$ . Наличие примесных количеств  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сырье не ухудшает качества клинкера, так как  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  образует твердые растворы с  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ , обозначаемые обычно формулой  $3\text{CaO} \cdot 3(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ . Увеличение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  свыше  $4\text{ } \%$  мас. приводит к снижению содержания  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$  в спеке и появлению алюмоферритов кальция. Избыточный  $\text{SiO}_2$  (начиная с  $2\text{ } \%$  мас.) уменьшает количество  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$  за счет реакции образования геленита  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ :



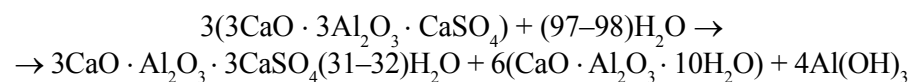
Во избежание образования геленита в сырьевую смесь необходимо вводить  $\text{CaO}$  в количестве, необходимом для связывания всего  $\text{SiO}_2$



в  $C_2S$ . В присутствии извести под воздействием  $SiO_2$  разложения не происходит.

Полученный сульфоалюминатный клинкер измельчают совместно с портландцементом и гипсом. Соотношение между компонентами подбирают таким образом, чтобы получить цемент с требуемым объемным расширением.

Реакцию взаимодействия сульфоалюмината кальция с водой можно выразить уравнением



Сочетание этtringита  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4(31-32)H_2O$  и гидроксида алюминия при гидратации обуславливает самоуплотнение структуры, обеспечивая лучшее заполнение пор и капилляров продуктами гидратации. Структура твердеющего цементного камня характеризуется наличием вытянутых кристаллов этtringита, образующих сетку, ячейки которой заполнены гелевой фазой. В присутствии сульфоалюмината кальция и гипса интенсифицируется процесс гидратации алита и белита, в результате чего образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, уплотняющие структуру камня.

## Рекомендуемая литература

1. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии: учеб. пособие / А. Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2007. – 721 с.
2. Шмитько, Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е. И. Шмитько, А. В. Крылова, В. В. Шаталова. – СПб.: Проспект науки, 2006. – 206 с.
3. Горшков, В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
4. Физическая химия силикатов / А. А. Пашенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова и др.; под ред. А. А. Пашенко. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.
5. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства: учебник для вузов / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
6. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1988. – 321 с.
7. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 591 с.
8. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева; под ред. Н. А. Торопова. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.
9. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
10. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М., 1980. – 472 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>Глава 1. Химический и минеральный состав природного сырья для получения строительных материалов .....</b>	<b>4</b>
1.1. Карбонаты .....	5
1.2. Сульфаты .....	10
1.3. Оксиды и гидроксиды. Глиноземсодержащее сырье .....	12
1.4. Силикаты .....	13
1.4.1. I тип. Силикаты с кремнекислородными мотивами конечных размеров .....	17
1.4.2. II тип. Силикаты с кремнекислородными мотивами бесконечных размеров .....	19
<b>Глава 2. Физико-химические основы получения вяжущих веществ .....</b>	<b>26</b>
2.1. Дегидратация гипса. Гипсовые вяжущие .....	26
2.2. Процессы декарбонизации .....	31
2.3. Дегидратация глинистых минералов .....	39
2.4. Получение портландцементного клинкера .....	40
2.4.1. Химический и минеральный состав портландцементного клинкера .....	41
2.4.2. Влияние содержания различных оксидов на свойства клинкера и портландцемента [5] .....	42
2.4.3. Минералы цементного клинкера .....	43
2.4.4. Модульные характеристики цементного клинкера .....	49
2.4.5. Физико-химические основы получения цементного клинкера .....	51
2.4.6. Изоморфизм в минералах портландцементного клинкера .....	55
2.5. Получение глиноземистого цемента .....	57
2.6. Расширяющиеся и напрягающие цементы .....	62
Рекомендуемая литература .....	65

Учебное издание

**Андреева** Наталья Александровна

### **ХИМИЯ ЦЕМЕНТА И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Редактор А. В. Афанасьева

Корректоры М. А. Котова, К. И. Бойкова

Компьютерная верстка И. А. Яблоковой

Подписано к печати 01.07.11. Формат 60×84 1/16. Бум. офсетная.

Усл. печ. л. 4,0. Тираж 100 экз. Заказ 74. «С» 37.

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет.  
190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4.

Отпечатано на ризографе. 190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул. д. 5.

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ