

- **Химия в строительстве**
- **Модуль 2. Неорганические строительные материалы**
- **Тема: Воздушные и гидравлические вяжущие вещества**
  - **Лекция: Портландцемент**

**Портландцемент** (от англ. Portland – название полуострова на юге. Великобритании), гидравлическое вяжущее вещество, состоящее главным образом, из силикатов кальция. **Портландцемент** – наиболее распространённый в современном строительстве вид цемента. Портландцемент используют во всех областях стройиндустрии для приготовления цементных и бетонных растворов, сухих строительных смесей, для производства бетонных и железобетонных изделий и конструкций, а также в производстве асбестоцементных изделий. Портландцемент – основное вяжущее, применяемое в современном строительстве для изготовления монолитных и сборных железобетонных конструкций.



# Из истории создания портландцемента

- **Изобретение портландцемента** связывают с именами **Д. Аспдина** и **Е.Г. Челиева**. Каменщик из английского города Лидса **Джозеф Аспдин** получил в декабре 1824 г. патент на изготовление вяжущего вещества путем обжига смеси извести с глиной. За сходство по цвету с естественным камнем из каменоломен близ города **Портленда** он назвал это вяжущее портландцементом. Однако **Аспдин** не доводил смесь до спекания, что является основным условием получения портландцементного клинкера. В то же время, начиная с 1817 г. в России военный техник **Егор Герасимович Челиев** изготавливал вяжущее путем обжига смеси извести с глиной, доводя их до спекания. Полученный цемент **Е.Г. Челиев** широко использовал как универсальное вяжущее при возведении разнообразных каменных строений в Москве, сильно пострадавшей от пожара 1812 г.
- Свои работы **Е.Г. Челиев** обобщил в книге "Полное наставление, как готовить дешевой и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов, и штукатурки каменных и деревянных строений", вышедшей в ноябре 1825 г. Описанный **Е.Г. Челиевым** способ изготовления вяжущего принципиально не отличается от технологии изготовления современного портландцемента.

# Сырьё для производства портландцемента

- **Сырьём** для производства портландцемента служат смеси, состоящие из **75–78% известняка** (мела, ракушечника, известнякового туфа, мрамора) и **22–25% глин** (глинистых сланцев, суглинков), либо известняковые мергели, использование которых упрощает технологию.
- Для получения требуемого химического состава сырья используют **корректирующие добавки**: **пиритные огарки, колошниковую пыль, бокситы, пески, опоки, трепелы.**



# Сырьевые материалы для изготовления портландцементного клинкера

- Россия – крупнейший в мире производитель цемента. По абсолютному объему производства и выпуску цемента на душу населения наша страна значительно превосходит США и другие промышленно развитые страны.
- *Сырьевыми материалами для изготовления портландцементного клинкера являются карбонатные и глинистые горные породы.* Главное химическое соединение карбонатных пород (известняка, мела) – карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Глинистые породы (в основном глины) содержат различные алюмосиликаты типа  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Для получения клинкера исходные сырьевые материалы берут примерно в соотношении 3:1, т.е. на 1 масс. части глины должно приходиться 3 масс. части известняка. Известна горная порода – **мергель**, представляющая собой природную тесную смесь известняка и глины именно в таком соотношении. Там, где есть запасы мергеля, цементные заводы пользуются этим сырьем.

## Способ получения портландцемента

- Получают **портландцемент** тонким измельчением клинкера с гипсом –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3–7%); допускается введение в смесь активных минеральных **добавок** (10–15%).
- Клинкер портландцемента – продукт обжига (до полного спекания) искусственной сырьевой смеси, состоящей приблизительно из **75% карбоната кальция (обычно известняка)** и **25% глины** определённого состава, обеспечивающего преобладание силикатов кальция ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  70-80 %), и представляет собой материал в виде окатанных зерен размером 3–20 мм, получаемый путем обжига до спекания при температуре 1450 °С) Обжиг сырья ведут преимущественно **во вращающихся печах при (1450–1500 °С).**

# Свойства и виды портландцемента

- Свойства **портландцемента** зависят от **состава клинкера** и степени его измельчения.
- Важнейшее свойство портландцемента – способность твердеть при взаимодействии с водой. Оно характеризуется маркой портландцемента, определяемой по прочности на сжатие и изгибе стандартных образцов цементно-песчаного раствора после 28 суток твердения во влажных условиях (марки от 300 до 600).
- Выпускаются его разновидности, отличающиеся составом, свойствами и областями применения:

**быстротвердеющий**, **пластифицированный**, гидрофобный, **сульфатостойкий**, **белый**, **портландцемент для производства асбестоцементных изделий** и др.



# Производство портландцемента

- Производство портландцемента включает в себя следующие технологические операции:
  - 1. Приготовление сырьевой смеси;
  - 2. Обжиг этой смеси и получение клинкера;
  - 3. Помол клинкера с добавкой гипса.
- 1. Приготовление сырьевой смеси заключается в получении однородной тонкоизмельченной смеси известняка и глины. Эту операцию осуществляют **сухим** или **мокрым** способом.
- При **сухом** способе подвергают совместному измельчению сухие материалы, из которых удаляют свободную влагу до остаточной влажности не более 1–2 %. **Сухой способ** особенно выгоден, если влажность сырья небольшая.



# Приготовление сырьевой смеси

- **Мокрый способ** производства клинкера применяют при значительной влажности материалов. Для этого мягкие, распускающиеся в воде сырьевые материалы – мел, глину измельчают и перемешивают в водной среде. Влажность получаемой суспензии настолько велика, что образуется текучая масса, называемая сырьевым шламом. Основной недостаток мокрого способа подготовки сырья состоит в том, что воду, содержащуюся в шламе, затем приходится удалять испарением (в цементной печи), а это связано с излишними затратами топлива и энергии – в 1,5–2 раза больше, чем при сухом способе. Поэтому вновь строящиеся и проектируемые цементные заводы в нашей стране рассчитаны на изготовление цемента по сухому способу, как более экономичному. Такая же тенденция наблюдается и во всех промышленно развитых странах мира.

## 2. Обжиг сырьевой смеси

- **2. Обжиг сырьевой смеси** – наиболее энергоемкая и ответственная операция, в результате которой образуется клинкер. Обжиг проводят во вращающихся печах, которые представляют собой огромные цилиндрические барабаны диаметром до 5 м и длиной до 230 м. Угол наклона продольной оси барабана печи к горизонту 3–4°. Благодаря этому сырьевая смесь, загруженная в верхнюю часть печи, при медленном вращении барабана постепенно перемещается к нижнему, выходному концу. В печь загружают исходную сырьевую смесь, а выгружают из нее цементный клинкер.
- По выходе из вращающейся печи клинкер, состоящий из прочных камневидных окатанных гранул ("горошка"), интенсивно охлаждают воздухом. После этого его выдерживают на складе 1–2 недели.

# 3. Помол клинкера с добавкой гипса

- Помол клинкера с добавкой гипса — заключительная технологическая операция.
- В результате получают тонкозернистый порошок темно-серого или зеленовато-серого цвета, который и называют портландцементом.
- Полученный в результате помола портландцемент хранят в больших железобетонных банках — силосах, вмещающих до 10 тыс. т цемента. Здесь он постепенно охлаждается, а остатки содержащегося в нем свободного оксида кальция, взаимодействуя с влагой воздуха, гасятся. Это значительно улучшает технологические свойства цемента. Из силосов цемент отгружают потребителям в вагонах-цементовозах, автоцементовозах, крытых железнодорожных вагонах. Часть цемента упаковывают в пяти- или шестислойные бумажные мешки.



# Схватывание и твердение портландцемента

- Вяжущие свойства портландцемента обусловлены особенностями химических соединений, входящих в состав клинкера. По химическому составу клинкер представлен следующими соединениями.
- При обжиге до спекания эти вещества, соединяясь в различных соотношениях, образуют силикаты и алюминаты кальция, которые входят в состав клинкера в виде минералов кристаллической структуры. Некоторая их часть образует стекловидную фазу.
- К основным минералам клинкера относятся **алит** и **белит** (силикаты кальция), а также трехкальциевый **алюминат** и **алюмоферрит** кальция (алюминаты кальция). Каждый из них можно синтезировать отдельно, что дает возможность сопоставлять свойства минералов.

# Основные минералы клинкера

- **Алит** — основной минерал клинкера. Его химическая формула  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , сокращенно C3S. Алита в клинкере содержится 45-60%, т. е. больше, чем любого другого минерала. Алит отличается быстротой твердения и большой прочностью.
- **Белит** — второй по значению клинкерный минерал. Состав белита выражается формулой  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , сокращенно C2S. Содержание его в клинкере 20-30%. Белит медленно твердеет, но при благоприятных условиях может в длительные сроки образовывать с водой весьма прочные соединения.
- Названия искусственных минералов клинкера — алит и белит — образованы от греческого слова "литое" (камень) с прибавлением начальных букв латинского алфавита А и В. Суммарное содержание этих минералов — силикатов кальция составляет в клинкере портландцемента около 75 %. Поэтому его называют иногда силикатным цементом в отличие от алюминатных цементов, например глиноземистого, в клинкерной части которых преобладают не силикаты, а алюминаты кальция:
- **Трехкальциевого алюмината**  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (C3A) содержится в клинкере 4-12%. Отличается чрезвычайно быстрым схватыванием и твердением, но дает небольшую прочность.
- **Четырехкальциевого алюмоферрита**  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (C4AF) содержится в клинкере 10-20%. По скорости гидратаций он уступает алиту, но превосходит белит, прочность же его незначительна.

# Применение и особенности портландцемента

- **Портландцемент** является наиболее распространенным вяжущим веществом в производстве строительных материалов и изделий. Портландцемент является гидравлическим вяжущим, т. е. твердеет в присутствии воды.
- Получают портландцемент **путем совместного помола портландцементного клинкера и гипса** до состояния тонкодисперсного порошка. Портландцементный клинкер получают путем спекания в печи глинистого, карбонатного и железосодержащего компонента, а также путем спекания мергеля или доменного шлака.
- **Портландцемент** является минеральным клеем, твердение которого обеспечивается гидратацией силикатов и алюмосиликатов кальция, содержащихся в клинкере.
- Гипс добавляют в количестве 5% от массы клинкера, чтобы обеспечить подвижность цементного теста в течение необходимых для формовки изделия ~ 45 минут. Окончание схватывания портландцемента происходит не ранее 10 часов с момента затворения водой. По стандарту портландцемент должен иметь **удельную поверхность не менее 300 м<sup>2</sup>/кг.**

# Марки портландцемента

- Под маркой портландцемента подразумевают величину **предела прочности при сжатии** стандартного цементно-песчаного образца размером 40x40x160 мм в соотношении **цемент : песок = 3:1** в возрасте 28 суток. Наиболее распространенная марка портландцемента ПЦ 400. Твердение изделий на основе портландцемента должно происходить во влажных условиях, иначе конечная прочность изделий может существенно снизиться. Для ускорения твердения изделий может быть использована пропарка.



# Особенности портландцемента

- Свойство **быстрого твердения** используют при производстве сборного железобетона на заводах, где важно сократить длительность технологического цикла. Бетон, изготовленный на цементе с высоким содержанием С3S и С3А, можно употреблять для работ в зимнее время: из-за большого тепловыделения цемента конструкция медленно остывает даже на морозе, и бетон набирает достаточно высокую прочность.
- При бетонировании массивных конструкций важно предотвратить излишний **саморазогрев** бетона, который может вызвать его растрескивание. В этом случае применяют цемент с низким тепловыделением, т.е. относительно малым содержанием С3S и С3А.



# Особенности портландцемента

- Для получения **морозостойких** бетонов ограничивают в клинкере содержание СЗА. Кроме того, нормируют минеральный состав клинкера, чтобы повышать стойкость цементов против химической коррозии. Помимо указанных основных соединений в клинкере присутствует свободный кристаллический оксид магния **MgO** (минерал периклаз), а также оксиды калия и натрия. Высокое содержание периклаза (более 5 %), особенно в виде крупных кристаллов, представляет большую опасность. При взаимодействии с водой **MgO** увеличивается в объеме. Если эта реакция происходит в затвердевшем цементном камне, то возникают **большие внутренние напряжения**, что приводит к растрескиванию бетона. Содержащиеся в клинкере щелочные оксиды **K<sub>2</sub>O** и **Na<sub>2</sub>O** **опасны** в том случае, когда в каменных заполнителях бетона (песке и гравии) есть опаловидный кремнезем **SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O**. Этот аморфный минерал взаимодействует со щелочами уже при нормальной температуре, причем объем продуктов реакции увеличивается, что также может вызвать растрескивание бетона. Для исключения этого ограничивают суммарное содержание **K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O** в клинкере (не более 0,6 %).

Узнать данный вид цемента можно по внешнему виду — это **зеленовато-серый порошок**. Как и все цементы, он при высыхании принимает камнеобразное состояние и не имеет существенных отличий по своему составу и физико-химическим свойствам от обычного цемента.



**Спасибо за внимание!**