

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

ПЛАН

1. Общие сведения и классификация неорганических вяжущих веществ
2. Известь строительная воздушная
3. Гипсовые вяжущие вещества
4. Магнезиальные вяжущие вещества
5. Жидкое стекло и кислотоупорный кварцевый цемент.
6. Гидравлическая известь и романцемент
7. Портландцемент
8. Специальные виды портландцемента
9. Вяжущие вещества автоклавного твердения

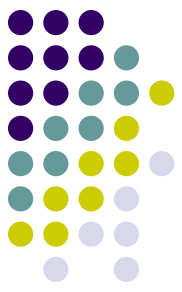


1. Общие сведения и классификация неорганических вяжущих веществ



- Вяжущие вещества имеют различный химический состав. По составу их подразделяют на две группы: **органические и неорганические**.
- **Неорганическими вяжущими веществами** называют тонкомолотые порошки, которые при затворении их водой или водными растворами образуют пластично-вязкое тесто, со временем способное превращаться в камневидное тело. Они обладают способностью придавать свойства монолитности зернам песка, щебня, гравия и т. д.
- Неорганические вяжущие вещества по способу твердения подразделяются на:
 - - воздушные;
 - - гидравлические;
 - - автоклавного твердения.
- **Воздушные вяжущие** способны затвердевать и длительное время сохранять прочность только в воздушной среде.
- По химическому составу они делятся на четыре группы:
 - - гипсовые вяжущие, основой которых является сернокислый кальций $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 - - магнезиальные вяжущие, содержащие каустический магнезит MgO ;
 - - известковые вяжущие, состоящие главным образом из оксидов кальция CaO ;
 - - жидкое стекло – силикат натрия или калия (в виде водного раствора) $\text{Na}_2\text{O} \cdot n(\text{SiO}_2)$, $\text{K}_2\text{O} \cdot n(\text{SiO}_2)$.

1. Общие сведения и классификация



1. Общие сведения и классификация органических вяжущих веществ неорганических вяжущих веществ

- **Гидравлические вяжущие** после затворения водой твердеют и длительное время сохраняют или даже повышают свою прочность не только на воздухе, но и в воде. По своему химическому составу гидравлические вяжущие представляют собой сложную систему, состоящую в основном из соединений четырех видов: $\text{CaO-SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Эти соединения образуют три группы:
 - - силикатные цементы, состоящие (на 75%) из силикатов кальция, к ним относятся портландцемент и его разновидности – главные вяжущие современного строительства;
 - - алюминатные цементы, вяжущей основой которых являются алюминаты – главным является глиноземистый цемент и его разновидности;
 - - гидравлическая известь, состоящая из мергелистых известняков с содержанием глины 6-20% и романцемент, состоящий из мергелистых известняков или магнезита с содержанием глины более 20%.

1. Общие сведения и классификация



1. Общие сведения и классификация неорганических вяжущих веществ

- **Вяжущие вещества автоклавного твердения** способны в условиях автоклава (температура $t=140-220^{\circ}\text{C}$, давление $P=0,6-1,2\text{МПа}$, среда насыщенного пара) затвердевать с образованием прочного камня. В эту группу входят: известково-кремнеземистые, известково-золевые, известково-шлаковые и нефелиновый цемент.
- Вяжущие свойства характеризуются модулями. Модули - соотношения между окислами металлов из которых состоит вяжущее.
- Гидравлический модуль $m = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
- Силикатный модуль $n = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
- Глиноземистый $p = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$
- В зависимости от величины модуля различают: воздушную известь - $m > 9$; гидравлическую $m = 1,7-9$; романцемент $m < 1,7$. По величине модулей судят о свойствах вяжущих, проводят расчеты сырьевых смесей, дают оценку сырьевым запасам.
- По их соотношениям можно предвидеть технологические особенности процесса получения вяжущих и их смесей.

2. Известь строительная воздушная

ДСТУ Б В.2.7-90-99 Будівельні матеріали. Вапно будівельне. Технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-193:2009 Будівельні матеріали. Матеріали в'яжучі: гіпс, вапно, і композиції на їх основі. Номенклатура показників

ДСТУ Б В.2.7-90:2011 Вапно будівельне. Технічні умови

- **Известь** - минеральное вяжущее вещество, полученное обжигом кальциево-магниевого карбонатных горных пород - мела, известняка, доломитов и т.д. В зависимости от химического состава различают известь - **кальциевую, магнезиальную и доломитовую**. Кальциевая содержит активных MgO не более 5%. В магнезиальной - 5-20%. В доломитовой – 20-40%.
- В зависимости от условий твердения различают твердение: **карбонатное, гидратное и гидросиликатное**.
- Наиболее распространена строительная воздушная известь получаемая обжигом при температуре $t=1200-1300^{\circ}\text{C}$ известняковых пород содержащих глину в количестве не более 6%. При обжиге происходит две реакции:
$$\begin{array}{l} \text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \quad \uparrow \\ \text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2 \quad \uparrow \end{array}$$
- Известняк обжигают в основном в шахтных печах, требующих сырье размером зерен 40-180 мм. Известняковая мелочь является отходом производства. Ее можно обжигать в печах "кипящего слоя".

2. Известь строительная воздушная



Гашение воздушной извести – заключается в гидратации CaO под воздействием воды: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 65.5 \text{ кДж/моль}$

Из-за теплового эффекта реакции воды для гашения необходимо брать в 2-3 раза больше, чем следует по реакции. Скорость гашения зависит от размеров кусков и температуры в зоне реакции. Максимальный эффект получен при гашении паром в закрытых вращающихся барабанах.

Время гашения извести – время от момента затворения водой, до момента когда температура начинает падать или сохраняется в течение 4 мин.

В зависимости от скорости гашения различают:

- быстрогасящуюся (время гашения не более 8 мин),
- среднегасящуюся (8-25мин),
- медленногасящуюся (более 25 мин).

Если количество воды превышает количество гашеной извести - образуется известковое молоко, если равно - известковое тесто.

Непогасившиеся зерна – количество извести, оставшееся на сите.

$$HЗ = m_1 / m_2 \cdot 100\%$$

NB

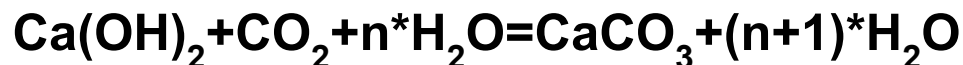
Известковое тесто, защищенное от высыхания, неограниченно долго сохраняет пластичность, т.е. у извести отсутствует процесс схватывания. Затвердевшее известковое тесто при увлажнении вновь переходит в пластичное состояние (известь – неводостойкий материал).

2. Известь строительная воздушная



2. Известь строительная воздушная

- Молотая негашеная известь получается путем помола комовой извести.
- В соответствии с требованиями она характеризуется следующими свойствами: остаток на сите 02 и 008 должен быть соответственно не более 1,5 и 15% , что примерно соответствует удельной поверхности 350 м²/кг.
- Молотую негашеную известь применяют сразу же после помола, для приготовления бетонов, растворов, силикатного кирпича и получения силикатных вяжущих.
- Для ускорения твердения растворных и бетонных смесей на молотой негашеной извести в их состав вводят хлористый кальций, а для замедления твердения гипс, серную кислоту.
- При работе с известью следует избегать ее попадания в легкие и слизистые оболочки - это опасно.
- Гидратная известь отличается от негашеной большим постоянством свойств во времени.
- Твердение извести происходит в воздушно-сухих условиях. Отсос воды и ее испарение приводит к слипанию частиц Ca(OH)₂ и их кристаллизации. Наряду с этим происходит карбонизация извести - за счет углекислоты воздуха по реакции:



2. Известь строительная воздушная



2. Известь строительная воздушная

- Процесс твердения извести медленный. Это объясняется малым количеством CO_2 в воздухе, механизмом взаимодействия “газ-твердое”, образованием на поверхности корки CaCO_3 .
- Непогасившиеся зерна представляют собой CaCO_3 ; песок; глину.
- Основные достоинства извести - температура обжига на 350°K ниже температуры обжига портландцемента. Сроки хранения гашеной извести больше, чем у гипса и портландцемента. В процессе твердения известь связывает углекислый газ улучшая экологическую обстановку региона применения.

Технические требования к воздушной извести



Наименование показателей	нормы для извести, % по массе								
	кальциевая известь сортов			гидратная известь сортов		магнезиальная и ДОЛОМИТОВАЯ извести сортов			
Активные CaO MgO, не менее	1	2	3	1	2	1	2	3	
в негашеной извести без добавок	90	80	70	67	60	85	75	65	
- // - с добавками	65	55	--	50	40	60	50	--	
Активная MgO не более	5	5	5	-	-	20(40)*	20(40)*	20(40)*	
CO ₂ , не более:									
Без добавок	3	5	7	3	5	5	8	11	
с добавками	4	6	-	2	4	6	9	-	
Непогасившиеся зерна, не более	7	11	14	-	-	10	15	20	

* В скобках указано содержание MgO для доломитовой извести.

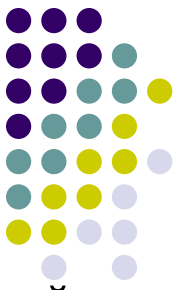
3. Гипсовыє вяжущіє вещества



- **ДСТУ Б А.1.1-33-94 ССНБ.** Вироби гіпсові звукопоглинаючі та звукоізоляційні. Терміни і визначення
- **ДСТУ Б А.1.1-36-94 ССНБ.** Гіпс та інші місцеві в'яжучі. Гіпс сиромолотий. Терміни і визначення
- **ДСТУ Б В.2.7-1-93** Будівельні матеріали. Фосфогіпс рядовий. Технічні умови
- **ДСТУ Б В.2.7-2-93** Будівельні матеріали. Фосфогіпс кондиційний для виробництва гіпсового В'яжучого та штучного гіпсового каменя. Технічні умови
- **ДСТУ Б В.2.7-3-93** Будівельні матеріали. Камінь гіпсовий штучний із фосфогіпсу. Технічні умови
- **ДСТУ Б В.2.7-4-93** Будівельні матеріали. В'яжуче гіпсове із фосфогіпсу. Технічні умови

3. Гипсовые вяжущие вещества

3. Гипсовые вяжущие вещества



- Сырьем для производства **гипсовых вяжущих** служат природный гипсовый камень и отходы химической промышленности, например фосфогипс, борогипс. Качество сырья зависит от химического состава, наличия примесей глины, известняка, песка и органических включений, а также от характера кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чем мельче кристаллы гипса, тем ниже температура обжига. Цвет гипса зависит от наличия примесей, особенно окислов железа. Гипсовый камень используется не только для производства гипсовых вяжущих, но и в качестве сырья для получения серной кислоты, портландцемента, смешанных вяжущих и т. д.
- **Гипс** – (алебастр – от греч. alebastro - белый) – быстротвердеющее воздушное вяжущее.
- Гипсовые вяжущие вещества по температуре получения делят на две группы: **низкообжиговые и высокообжиговые**. Температура обработки низкообжиговых $150-160^\circ\text{C}$. При этой температуре из горной породы гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ называемый **гипсовым вяжущим**. К низкообжиговым гипсовым вяжущим относят: **строительный, формовочный и высокопрочный гипс**.
- Если обжиг гипса провести при температуре $700-1000^\circ\text{C}$, то образуется высокообжиговое вяжущее - безводный сульфат кальция (ангидрид CaSO_4).

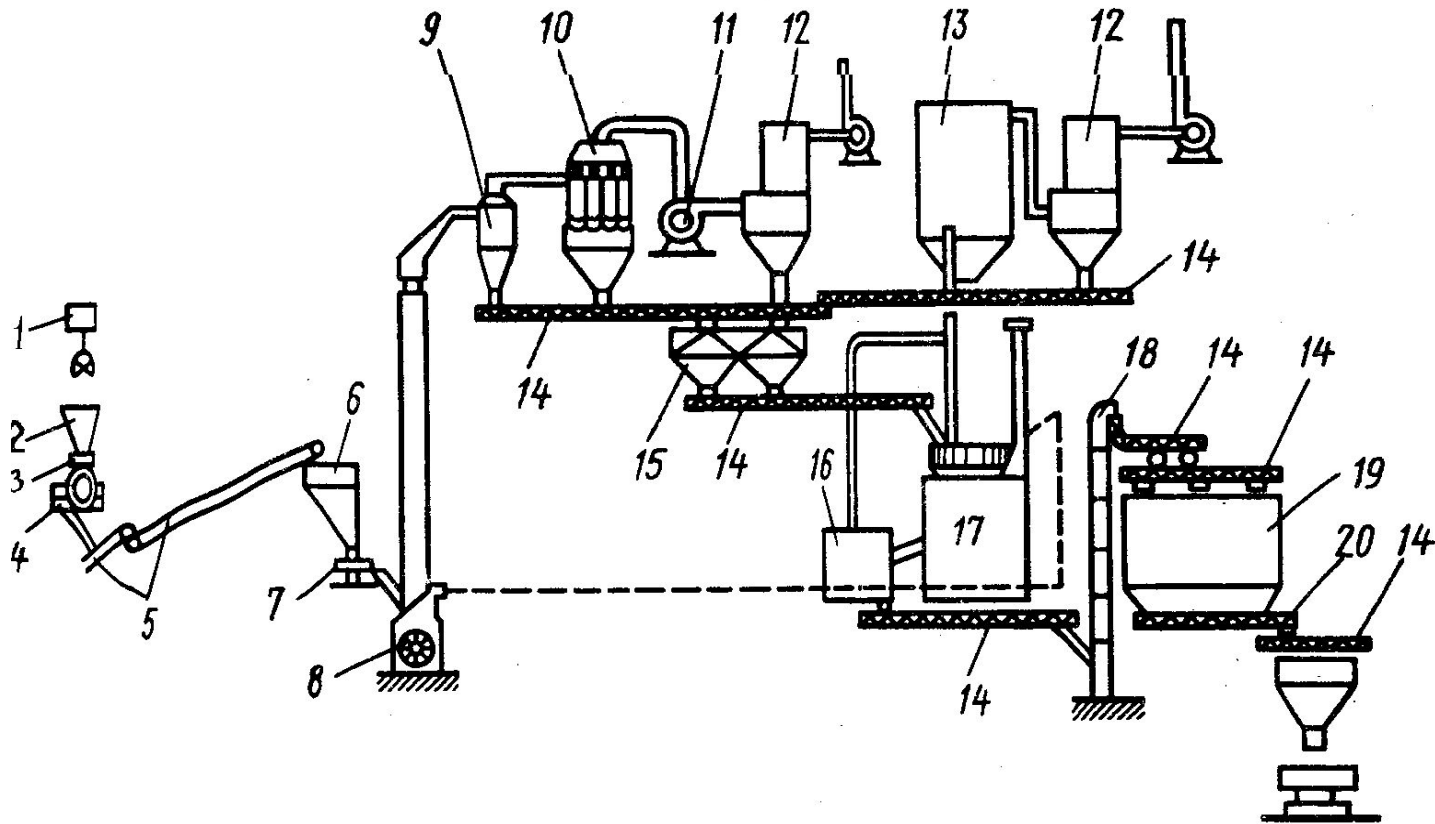
3. Гипсовые вяжущие вещества

3. Гипсовые вяжущие вещества



- Производство наиболее массового продукта - **строительного гипса** $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ состоит из: добычи сырья, дробления сырья, помола и тепловой обработки - дегидратации или обжига.
- В различных технологических схемах используется следующее оборудование:
 - - дробление - щековые, конусные и молотковые дробилки;
 - - помол - сушильные барабаны, шаровые, шахтные и роliko-маятниковые мельницы;
 - - варка - варочные котлы малой (3 м^3) и большой вместимости ($15-25 \text{ м}^3$);
 - - обжиг - вращающиеся печи (сушильные барабаны) длиной 8-14 м и более. Диаметр 1,6 и 2,2 м.
- Совместный помол и обжиг гипса можно осуществить в шахтных, шаровых и роliko-маятниковых мельницах. Процесс характеризуется большой производительностью и малым временем пребывания частиц в зоне обжига, вследствие чего конечный продукт имеет малые сроки схватывания (2-5 минут). Строительный гипс состоит в основном из кристаллов α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, содержит некоторое количество CaSO_4 , и частицы неразложившегося $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Прочность при сжатии составляет – 4 -12 МПа.

Технологическая схема производства строительного гипса с применением варочных котлов



1 - мостовой грейферный кран; 2 - бункер гипсового камня; 3 - лотковый питатель; 4 - щековая дробилка; 5 - ленточные транспортеры; 6 - бункер гипсового щебня; 7 - тарельчатый питатель; 8 - шахтная мельница; 9 - сдвоенный циклон; 10 - батарея циклонов; 11 - вентилятор; 12 - рукавные фильтры; 13 - пылесадительная камера; 14 - шнеки; 15 - бункер сырого молотого гипса; 16 - камера томления; 17 - гипсоварочный котел; 18 - элеватор; 19 - бункер готового гипса; 20 - скребковый транспортер.

3. Гипсовые вяжущие вещества

3. Гипсовые вяжущие вещества



- **Высокопрочный гипс**, состоящий из α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, получают в основном, путем варки гипсового порошка в насыщенных солевых растворах, кипящих выше температуры дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, используют растворы солей: MgSO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , CaCl_2 или поверхностно-активные вещества в воде (СДБ, мылонафт, сульфанол). Жидкая среда характеризуется большей скоростью теплопередачи, равномерностью температур по объему. Это приводит к более быстрому протеканию химических реакций и структурно-кристаллических изменений гипса. Готовый продукт имеет большую однородность свойств и в нем отсутствуют $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 . Прочность при сжатии достигает до 25 МПа. Из него изготавливают элементы стен, перегородки, камни для стен.
- Высокопрочный гипс (эстрих - гипс) состоит из CaSO_4 , отличается от обычного более крупными кристаллами не волокнистого строения и поэтому обладает меньшей водопотребностью, медленно схватывается и твердеет, прочность при сжатии достигает до 20 МПа.
- Ангидритовый цемент получают путем помола ангидрита с активизаторами (известь – 3-5%, основные шлаки – 10-15%, растворимые сульфаты – Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_3)$). Свойства цемента такие же как и эстрих-гипса.

3. Гипсовые вяжущие вещества

3. Гипсовые вяжущие вещества



- **Формовочный гипс** состоит в основном из модификации полугидрата. Он содержит незначительное количество примесей и тонко размалывается. Применяется в керамической промышленности для изготовления форм.
- Гипсовые вяжущие при затворении водой образуют пластичное тесто. Количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты, составляет 50-65% для строительного гипса и 35-40% для высокопрочного. Водопотребность гипсовых вяжущих зависит от способа их получения, формы и размеров кристаллов, тонкости помола, химической чистоты, наличия добавок, температуры воды затворения и т. д.
- Для полного протекания реакции гидратации:
- $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимо 18,6% воды. Избыточное количество воды, в процессе твердения не участвует и при сушке испаряется, создавая поры. Пористость затвердевшего строительного гипса составляет от 40 до 60%. Пористость зависит от В/Г отношения условий формования и твердения (давление и температура).

3. Гипсовые вяжущие вещества



Основными свойствами гипсовых вяжущих являются:

- тонкость помола - количество гипса, прошедшего через сито 002 мм, (%)
- сроки схватывания: начало схватывания – время от момента затворения водой, до момента когда игла прибора «Вика» не достает до основания прибора, конец схватывания - время от момента затворения водой, до момента когда игла прибора «Вика» опускается в тесто на 1-2 мм.
- А- быстротвердеющий (н.с. – не ранее 2 мин., к.с. – не позднее – 15мин.), Б - нормальнотвердеющий (н.с. – не ранее – 6 мин., к. с. – не позднее – 30 мин.), В – медленнотвердеющий (н.с. – не ранее – 20 мин., к.с. – не нормируется).
- нормальная густота гипсового теста – это диаметр расплыва гипсового теста $180 = 5$ мм.
- марка гипса по прочности при сжатии – предел прочности при сжатии образцов полубалочек (4*4*16 см) спустя 2 ч. после формования, округленная в меньшую сторону, с учетом прочности при изгибе.

4. Магнезиальные вяжущие вещества



- К магнезиальным вяжущим относят каустический магнезит и каустический доломит - тонкодисперсные порошки, активной частью которых является MgO.
- **Каустический магнезит MgO** получают обжигом магнезита $MgCO_3$ при температуре 650...850 °С в шахтных или вращающихся печах с последующим помолом.

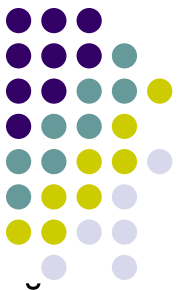


- Сроки схватывания зависят от температуры обжига и тонкости помола: н.с. – не ранее 20 мин., к.с. – не позднее – 6 ч. Твердение начинается интенсивно, через сутки - прочность при сжатии – 10-15 МПа, через 28 сут. – 30-50 МПа.
- **Каустический доломит $CaCO_3 + MgO$** получают путем обжига природного доломита $CaCO_3 * MgCO_3$. Наличие в каустическом доломите $CaCO_3$ снижает вяжущие свойства. Сроки схватывания больше, а прочность ниже (через 28 сут. составляет 10-30 МПа).
- Магнезиальные вяжущие затворяют водными растворами солей сернистого или хлористого магния, причем раствор $MgCl_2$ придает большую прочность изделиям при прочих равных условиях.
- Основная область применения: изготовление бетонов для полов (ксилолит-заполнитель древесные опилки). В настоящее время применение магнезиальных вяжущих ограничено по причине малых запасов сырья и увеличение применения магнезита в других областях промышленности (огнеупоры, флюсы, космос).

5. Жидкое стекло и кислотоупорный кварцевый цемент.



- **Жидкое стекло или растворимое стекло** - $N_2O \cdot n(SiO_2)$, $K_2O \cdot n(SiO_2)$, где n-силикатный модуль стекла. Для натриевого стекла n=2,0-3,5, для калиевого – 3,5-4,5.
- Получают жидкое стекло при сплавлении при 1300-1400 °С смеси молотого песка (SiO_2), кальцинированной соды (Na_2CO_3), или сульфата натрия (Na_2SO_4), или поташом (K_2CO_3). В первых двух случаях получают натриевое жидкое стекло, в последнем - калиевое. После обжига стекломассу ("силикат-глыбу") охлаждают и растворяют в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,5-0,6 МПа и температуре 150°С.
- Твердеет жидкое стекло на воздухе по реакции:
$$Na_2SiO_3 + CO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4 + Na_2CO_3$$
- Ускоряют процесс твердения жидкого стекла добавкой катализатора - кремнефтористого натрия $Na_2O \cdot SiF_6$.
- Жидкое стекло применяют при изготовлении кислотоупорных замазок и бетонов, как связующее в силикатных красках (только калиевое).



5. Жидкое стекло и кислотоупорный кварцевый цемент.

- **Кислотоупорный цемент** - порошкообразный материал, получаемый путем совместного помола кварцевого песка и ускорителя твердения - кремнефтористого натрия. Кислотоупорный цемент затворяют водным раствором жидкого стекла, которое и является вяжущим.
- Кислотоупорный цемент не водостоек; разрушается от воздействия воды и растворов слабых кислот. Для повышения водостойкости в состав цемента вводят 0,5% льняного масла или 2% гидрофобизирующей добавки (ГКИС). Полученный таким образом гидрофобизированный цемент называют кислотоупорным водостойким цементом (КВЦ). Оптимальный состав состоит из 15-30% тонкомолотого чистого кварцевого песка и 4-6% кремнефтористого натрия от массы наполнителя.
- Кислотоупорные цементы применяют для приготовления бетонов и растворов при футеровке химической аппаратуры, изготовлении полов в химлабораториях.

NB

Основным достоинством кислотоупорного цемента – способность работать в условиях действия кислот (за исключением плавиковой и фосфорной). Кислотостойкость – сохранение массы в кислоте – не менее 93%. При длительном воздействии воды, пара и растворов щелочей бетоны и растворы на жидком стекле теряют прочность, разрушаются.

6. Гидравлическая известь и романцемент



- **Гидравлическая известь** - продукт, получаемый при обжиге ($t=900-1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) известняков, содержащих 6-20 % глинистых пр месей. При этой температуре кроме большого количества свободной извести CaO , образуются минералы способные твердеть не только на воздухе, но и в воде $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. После обжига гидравлическую известь измельчают до остатка на сите 008 не более 15%.
- Качество гидравлической извести характеризуется гидравлическим или основным модулем:
- $m = \% \text{CaO} / \{ \% (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \}$
- Различают гидравлическую известь двух видов: слабогидравлическую с модулем 4,5-9,0 и сильногидравлическую с модулем 1,7-4,5.
- Гидравлическая известь затворенная водой, после предварительного твердения на воздухе продолжает твердеть в воде.
- Гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при испарении влаги кристаллизуется, а под действием углекислого газа превращается в известняк CaCO_3 . Гидравлическое твердение происходит в результате гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция с образованием нерастворимых минералов. Предел прочности образцов через 28 суток твердения должен быть не менее: при изгибе 0,4 и 1,0 МПа, при сжатии 0,5 и 1,7 МПа для слабогидравлической и сильногидравлической соответственно.

6. Гидравлическая известь и романцемент

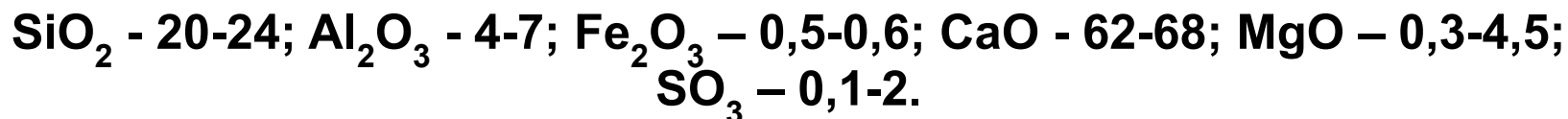


- Гидравлическую известь применяют для приготовления строительных растворов, низкомарочных бетонов. По сравнению с воздушной гидравлическая известь дает менее пластичные растворы, быстрее и равномернее твердеет по всей толщине и обладает большей прочностью.
- **Романцемент** (сокр. от римский цемент) – гидравлическое вяжущее, получаемое тонким помолом обожженных не до спекания (900°C) известняковых или магнезиальных мергелей, содержащих более 20% глины. По внешнему виду представляет собой порошок желтого или красно-бурого цвета. При смешивании с водой схватывается (н.с. – не ранее 15 мин., к.с. – не позднее 24 ч.). Первые 7 сут. твердеет на влажном воздухе, затем в воде. Прочность при сжатии – 12-15 МПа.
- Из романцемента получают водостойкие, коррозионностойкие кладочные и штукатурные растворы, бетоны, а также для реставрационных работ.

7. Портландцемент



- **Портландцемент** - вяжущее вещество, получаемое путем тонкого измельчения цементного клинкера с гипсом (3-5%) и добавками. Портландцементный клинкер получают путем обжига смеси, состоящей из известняка, глины и добавок, имеющей суммарный химсостав; в % по массе:



- Достаточно полно химсостав и свойства клинкера характеризуются следующими обобщающими показателями:

- а) коэффициент насыщения известью КН:

$$\text{КН} = [(\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{св}}) - 1,65 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35 \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7 \text{SO}_3] / (2,8 * (\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{св}}))$$

- КН практически находится в пределах 0,85-0,95. КН - это доля CaO связанного с кремнекислотой к общему количеству CaO.

- б) силикатным (кремнеземистым) модулем CM или n:

$$n = \% \text{SiO}_2 / [\%(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)]$$

- рекомендуемое значение силикатного модуля (n=1,7-3,5)

- в) глиноземным модулем ГМ или p:

$$p = \% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ рекомендуемое значение глиноземного модуля (p=1-2,5)}$$

7. Портландцемент



- При обжиге указанные выше окислы образуют ряд минералов. Наибольшее значения имеют 4 основных минерала клинкера, относительное содержание которых в портландцементе следующее, в % по массе:
 - - трехкальциевый силикат (алит) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - 45...60;
 - - двухкальциевый силикат (белит) $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - 20...35;
 - - трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - 4...12;
 - - четырехкальциевый алюмоферрит (целит) $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 10...18
- Сокращенное обозначение этих минералов следующее: C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A , C_4AF .
- **Алит** (C_3S) - основной минерал клинкера, обеспечивает быструю скорость твердения и нарастания прочности портландцемента.
- **Белит** ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) - второй минерал по важности, обеспечивает высокую прочность при длительном твердении. При медленном охлаждении клинкера и $\text{KH}\leq 0,88$ переходит в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ и рассыпается в порошок, не обладающий вяжущими свойствами.
- C_3A - очень быстро гидратирует и твердеет. Продукты гидратации имеют высокую пористость и низкую прочность. C_3A - является причиной сульфатной коррозии цемента, поэтому его содержание в сульфатостойком портландцементе ограничено - не более 5%.
- C_4AF - по скорости гидратации этот минерал занимает как бы промежуточное положение между алитом и белитом, и не оказывает определяющего влияния на скорость твердения и тепловыделение портландцемента.
- Наряду с четырьмя основными минералами присутствуют и многие другие например, (периклаз - MgO ; $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{K}_2\text{O}\cdot 23\text{CaO}\cdot 12\text{SiO}_2$ и т. д.).



7. Портландцемент

- При помоле в портландцемент вводят 3-5% гипса, который при затворении цемента водой растворяется и в процессе гидратации цемента образует низкосульфатную форму - гидросульфоалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ - этtringит. Она метастабильна и с течением времени, при переходе в высокосульфатную форму, увеличивается в объеме, что может стать причиной разрушения цементного камня.
- После затворения цемента водой происходит процесс гидратации. Гидратация цемента - процесс химического взаимодействия, характеризующийся минералогическими изменениями, выделением тепла, изменением плотности, подвижности и пластичности цементного теста. Скорость и степень гидратации зависит от тонкости помола цемента, температуры твердения, минералогического состава всех составляющих.
- Степень гидратации цемента - отношение количества прореагировавшего с водой цемента к исходному его количеству в заданный срок твердения.
- Цементы заводского помола имеют тонкость помола 250-300 м²/кг и содержат 30-40% зерен с размером 30 мк, которые гидратируют только с поверхности и практически не участвуют в формировании прочности цементного камня. Скорость гидратации мономинералов по глубине оценивается в 3 мк через 7 суток и 10 мк через 6 месяцев.



7. Портландцемент

Свойства портландцемента

- Истинная плотность ρ_c портландцемента составляет 3100-3300 кг/м³ и зависит от минералогического состава. Средняя плотность $\rho_{\text{онц}} = 1050-1380$ кг/м³, зависит от времени вылеживания, степени помола. Активность цемента, оцениваемая по прочности при сжатии $R_{\text{сж}}$ половинок образцов-балочек 4*4*16 см, раствора состава 1:3:0,4 (соответственно, цемент, песок с $M_k = 2,5$, вода по массе) в возрасте 28 суток хранения при $t=20^\circ\text{C}$ и влажности более 85% - зависит от минералогического состава клинкера, степени помола.
- Скорость нарастания прочности зависит от температуры, влажности, минералогического состава и тонкости помола. С увеличением тонкости помола и температуры хранения в пределах 20-80^oC прочность возрастает.
- Морозостойкость и коррозионная стойкость портландцемента зависят от водоцементного отношения (В/Ц) и минералогического состава. Чем меньше В/Ц, тем стойкость выше, т. к. пористость меньше. Наименее морозостойки и коррозиестойчивы цементы с повышенным содержанием алюмосиликатов кальция и щелочей. Морозостойкость увеличивают введением поверхностно-активных или воздухововлекающих добавок.



7. Портландцемент

- Тонкость помола цемента по остатку на сите 008 не более 15%, что в абсолютных значениях соответствует - (250-300 м²/кг). Нормальная густота портландцемента 25-35%.
- Тонкость помола – количество цемента, прошедшее через сито 008 мм.
$$T = m_1 / m * 100\%$$
- где m – начальная масса цемента, г
- m_1 – остаток на сите 008, г.
- Сроки схватывания: начало – время от момента затворения водой, до момента когда иголка прибора «Вика» не доходит до дна прибора, конец схватывания – время от момента затворения водой до момента, когда игла входит в тесто не более 1-2 мм. Начало схватывания – не ранее 45 мин., конец схватывания – не позднее 10 ч.
- Нормальная густота цементного теста – количество воды, необходимое для затворения, когда пестик прибора «Вика» входит в тесто на 1-2 мм.
- Марка цемента на прочность при сжатии – предел прочности при сжатии полубалочек, округленная в меньшую сторону образцов – балочек, твердевших в нормальных условиях (температура – 20°С, влажность – более 85%), в возрасте 28 суток.

7. Портландцемент



Технология получения портландцемента

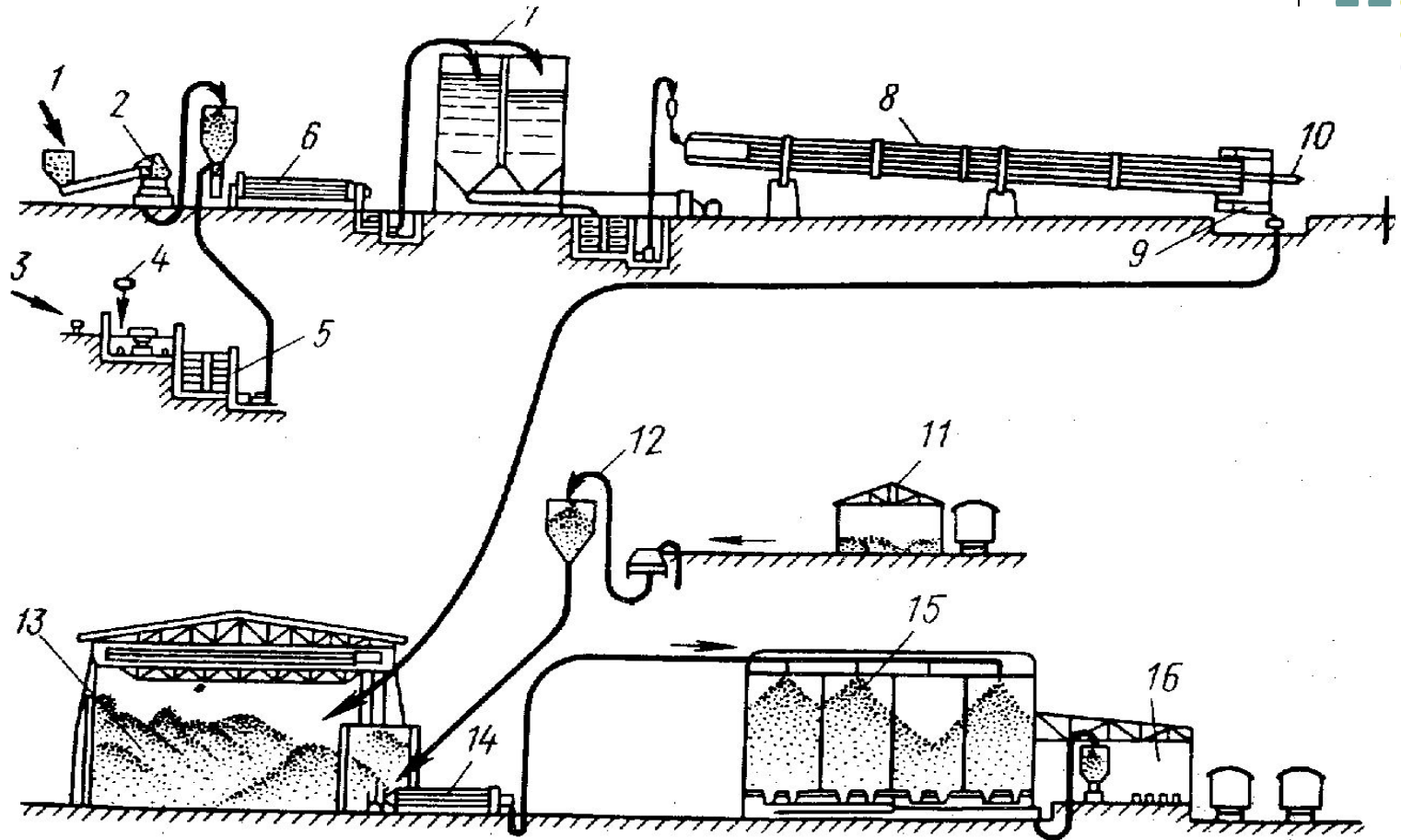
- Сырье для производства портландцемента состоит из 70-78% CaCO_3 и 22-30% глинистого вещества. Горные породы такого состава (мергели) встречаются редко. Поэтому для приготовления сырьевой смеси (шихта) используют 2 и более компонента (известняк, мергель, глина, диатомит, глинозем, доменные шлаки, нефелиновый шлак).
- Технологический процесс производства состоит из следующих основных операций: добыча компонентов, подготовка сырьевых материалов и корректирующих добавок, приготовление сырьевой смеси, сушка, обжиг, помол клинкера с гипсом, а иногда с добавками.
- В зависимости от приготовления сырьевой смеси различают два основных способа производства портландцемента: мокрый и сухой. При мокром способе сырьевые материалы измельчают и смешивают в воде, смесь в виде исходного шлама $W=30-40\%$ сушат и обжигают во вращающихся печах; при сухом способе материалы измельчают, смешивают и обжигают при $W=4-8\%$. В последнее время начали применять комбинированный способ приготовления сырьевой смеси, по которому сырьевую смесь приготавливают по мокрому способу, затем обезвоживают и готовят гранулы, которые обжигают по сухому способу.
- Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки. В водной среде легче достичь однородности смеси, особенно многокомпонентной, но расход топлива на обжиг смеси в 2-3 раза больше, чем при сухом способе. Требуются большие производственные площади (длина печи обжига в 1,5 раза больше) при одинаковой производительности.



7. Портландцемент

- Развитию сухого способа препятствует низкое и неоднородное качество клинкера, проблемы пыли на всех стадиях переработки.
- В настоящее время наиболее передовой и перспективной является способ получения портландцемента - путем обжига клинкера в солевом растворе хлоридов. При этом способе реакционная среда в печи обжига (силикатный расплав $t=1500^{\circ}\text{C}$) заменяется соевым расплавом на основе CaCl_2 ($t=1150^{\circ}\text{C}$). Главное достоинство - существенное снижение энергозатрат при обжиге. Полученный клинкер содержит минерал алинит. Алинит - это высокоосновный Al-Cl-силикат кальция, содержащий до 2,5% хлорида. Наличие этого минерала снижает энергозатраты на 50% или увеличивает производительность мельниц. Недостатком является низкая коррозионная стойкость арматуры в бетоне на этом цементе.

Технологическая схема производства портландцемента по мокрому способу



1 - подача известняка из карьера; 2 - дробилка для известняка; 3 - подача глины из карьера; 4 - подача воды; 5 - бассейн для размешивания глины; 6 - сырьевая мельница; 7 - шлам-бассейн; 8 - вращающаяся печь; 9 - холодильник; 10 - подача топлива; 11 склад гипса; 12 - элеватор для подачи гипса из дробилки в бункер; 13 - склад клинкера; 14 - шаровая мельница; 15 - силосы для цемента; 16 - упаковка цемента.

8. Специальные виды портландцемента



К специальным относят следующие виды портландцемента:

- быстротвердеющий портландцемент;
- шлакопортландцемент;
- быстротвердеющий шлакопортландцемент;
- белые и цветные портландцементы;
- сульфатостойкий;
- дорожный;
- специальный;
- гидрофобный;
- пуццолановый;
- платифицированный;
- тампонажный;
- глиноземистый;
- водонепроницаемый расширяющийся;
- напрягаемый;
- известково-шлаковый;
- известково-пуццолановый;



8. Специальные виды портландцемента

- **Быстротвердеющий портландцемент** получают из сырья, содержащего минимальное количество вредных примесей (MgO , SO_3 , т.д.). В нем повышенное содержание C_3S и C_3A . Содержание активных минеральных добавок не превышает 10%. Тонкость помола не менее $3500 \text{ см}^2/\text{г}$. Прочностные показатели для марок должны соответствовать следующим данным.
- Предел прочности, в МПа, через 3 сут марки М400 при изгибе – 4, при сжатии – 25; марки М500 при изгибе 4,5, при сжатии 28.
- **Шлакопортландцемент** содержит 20–80% гранулированного доменного или электротермофосфорного шлака, часть шлака до 10% может быть заменена на активные минеральные добавки или золы ТЭС.
- **Быстротвердеющий шлакопортландцемент** получают при более тонком помоле цемента и меньшем содержании шлака до 50%. Прочность марки М400 в возрасте 3 сут при изгибе – 3,5 МПа, на сжатие - 20 МПа.
- По сравнению с портландцементом твердение шлакопортландцемента имеет свои особенности:
 - - пониженное содержание $Ca(OH)_2$ в цементном камне в результате связывания извести шлаковым компонентом;
 - - большая плотность гидратного геля;
 - - невысокое тепловыделение (до 35 кал/г в течение трех суток).



8. Специальные виды портландцемента

- **Шлакопортландцемент** обладает более медленным нарастанием прочности в первые сроки твердения, сравнивается или набирает большую прочность в более длительные сроки по сравнению с соответствующим портландцементом. Оптимальные прочности достигаются при правильном соотношении “шлак-клинкер”, исходя из принципа: чем больше в шлаке глинозема, тем меньше надо вводить клинкера; чем ниже основность шлака, тем выше должна быть сумма C_3S и C_3A в клинкере. Рекомендуется при монолитном массивном бетонировании, а также при тепловлажностном и автоклавном способах изготовления железобетонных изделий. Обладает повышенной сульфато- и водостойкостью.
- **Сульфатостойкий портландцемент** – обладает повышенной стойкостью к воздействию водной и сульфатной агрессии. Достигается нормированным минералогическим составом C_3S не более 50%; C_3A не более 5% и сумма $C_3A + C_4AF$ не более 22%. Выпускается нескольких видов: сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками, сульфатостойкий шлакопортландцемент. Требования в основном те же.
- **Пуццолановый портландцемент** – выпускают марок М300 и М400. Его получают путем совместного помола клинкера 70-55% и 25-40% активных минеральных добавок и гипса. Клинкер не должен содержать более 8% C_3A .



8. Специальные виды портландцемента

- **Белый портландцемент** получают из сырьевых материалов имеющих минимальное количество красящих оксидов (Fe, Mg, Cr). В качестве топлива используют газ или мазут. Помол цемента более тонкий. Остаток на сите 008 не более 12%.
- Основное свойство белого цемента – степень белизны. По этому свойству белый цемент выпускают трех сортов I, II, III. Степень белизны определяют по коэффициенту отражения в % абсолютной шкалы с помощью фотометра ФМ-58. I сорт – 80, II – 75, III - 68.
- **Цветные портландцементы** получают, смешивая белый цемент с красящим пигментом.
- Красный, желтый, коричневый цементы получают с использованием оксидов железа (охры, железного сурика, гематита), черный – диоксида марганца, углеродистых пигментов, зеленый – оксида хрома, флотационного пигмента, голубой - кобальта ультрамарина. Требования к пигментам: они должны быть щелоче- и светостойкими, не должны содержать примесей, снижающих морозостойкость и прочность цементного камня.
- Недостатками белого и цветных цементов является более дорогая технология помола, медленная скорость твердения, коррозионная стойкость и большая усадка.

8. Специальные виды портландцемента



- **Пластифицированный портландцемент** – разновидность портландцемента, содержащего добавку – пластификатор (СДБ, ОСТ 81-79) в количестве 0,15-0,25% по массе. Введение избыточного количества добавки ухудшает качество цемента (расслаиваемость, очень медленное твердение, сброс прочности). Оптимальное количество добавки снижает водопотребность и расход цемента (10-15%), увеличивает морозостойкость.
- **Гидрофобный портландцемент** – характеризуется пониженной микроскопичностью и капиллярным подсосом, что позволяет при длительном хранении во влажных условиях сохранять цементу активность и сыпучесть. В качестве гидрофобной добавки используется мылонафт (0,1-0,25%), асидол-мылонафт (0,08-0,12%). Вид добавки и оптимальное количество устанавливают экспериментально для каждого вида бетона. Бетоны и растворы, изготавливаемые на гидрофобном цементе, обладают повышенной пластичностью, удобоукладываемостью, водонепроницаемостью и морозостойкостью.
- Тонкость помола характеризуется более 88% прохода сквозь сито 008.
- **Дорожный портландцемент** – предназначен для изготовления плит и покрытий, автомобильных дорог и аэродромов. Он обладает повышенной прочностью при изгибе, на удар и высокой морозостойкостью. Это достигается высоким содержанием C_3S и C_4AF при $C_3A < 8\%$. Допускается вводить до 15% доменного гранулированного шлака и пластифицирующие добавки.



8. Специальные виды портландцемента

- **Тампонажный портландцемент** – предназначен для цементирования (бетонирования) скважин. Тампонажные цементы делятся на виды:
 - - по вещественному составу – бездобавочный, с минеральными добавками, со специальными добавками, регулирующими свойства цемента (например, утяжелители);
 - - по температуре применения – для низких, нормальных, умеренных и высоких температур (от 50°C до 150°C);
 - - по средней плотности цементного теста – облегченные, нормальные и утяжеленные.
- **Портландцемент для производства асбестоцементных изделий** не должен содержать активных минеральных добавок. Минералогический состав: $C_3S > 52\%$; $3 < C_3A < 8\%$. Тонкость помола не менее 220 м²/кг и не более 320 м²/кг.

8. Специальные виды портландцемента

Шлак и шлакощелочные цементы



- **Шлак** (нем Schlacke – окалина) – побочный продукт металлургических плавильных процессов, а также процесса сжигания твердого топлива. Шлаки подразделяют на металлургические, топливные и синтетические. В свою очередь металлургические бывают доменные, мартеновские, бессемеровские, томасовские, электросталеплавильные и т.д. Их используют для производства шлакопортландцемента, шлакощелочных цементов и в качестве заполнителей в бетонах. Некоторые виды доменных и др. шлаков используют для изготовления шлакоситаллов.
- Топливные шлаки применяют в качестве заполнителя для бетонов и растворов и шлакозолоцементов.
- **Шлакощелочные цементы** представляют собой гидравлические вяжущие вещества, получаемые путем совместного помола гранулированного шлака со щелочным компонентом или затворения молотого шлака растворами соединений щелочных металлов: натрия и калия.
- Для производства шлакощелочного цемента пригодны доменные и электротермофосфорные гранулированные шлаки с тонкостью помола не ниже $300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Допускается использование титанистых, никелевых, ваграночных, мартеновских и т.д., после их предварительного испытания.
- В качестве щелочного компонента применяются соединения щелочных металлов, дающие в водных растворах щелочную реакцию ($\text{pH} > 8$), которые по характеру взаимодействия со шлаками подразделяются на три группы:
 - - I группа – едкие щелочи (NaOH , KOH , и их смесь)
 - - II группа – не силикатные соли слабых кислот –карбонаты (сода кальцинированная, содощелочной плав, поташ)
 - - III группа – силикатные соли и растворимые стекла с силикатным модулем (0,5-2)

8. Специальные виды портландцемента



- В шлакощелочных цементах соединения щелочных металлов являются самостоятельными компонентами вяжущих, формирующими в продуктах гидратации водостойкие щелочные новообразования {соединения типа $(a_1 R_2 O * a_2 SiO_2 * a_3 Al_2 O_3 * a_4 H_2 O)$ }.
- Это достигается избытком этих соединений, их концентрацией, что исключает присутствие в его составе каких бы то ни было кальциевых вяжущих и отличает этот класс вяжущих от всех прочих.
- Сроки схватывания этих цементов зависят от природы щелочного компонента, его концентрации, химического состава шлака и степени остеклованности.
- При использовании в качестве щелочного компонента растворимого стекла ($M_c \leq 3$) активность цемента возрастает, а сроки схватывания уменьшаются.
- Недостатком шлакощелочного вяжущего является “высолосообразование”, как следствие избытка щелочи и образование на поверхности кристаллов $Na_2 SO_4$. Для связывания щелочи вводят глины в естественном или обожженном состоянии.
- В соответствии с техническими условиями шлакощелочной цемент выпускается марок 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000.
- Выпускается декоративный шлакощелочной цемент марок 200, 300 и 400.
- Используются шлакощелочные цементы для приготовления бетонов и растворов с заданными свойствами, способными работать в более агрессивных средах, чем бетоны на портландцементе.

8. Специальные виды портландцемента



Глиноземистые цементы

- **Глиноземистый цемент** – быстротвердеющее высокопрочное вяжущее, получаемое путем тонкого измельчения клинкера, содержащего преимущественно низкоосновные алюминаты кальция (CA ; CA_2 ; C_2AS). Получают клинкер спеканием сырьевой смеси известняка ($CaCO_3$) и боксита ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) при температуре $1300^\circ C$ - $1400^\circ C$. Т.к. бокситы являются ценным сырьем для получения алюминия, то стоимость глиноземистого цемента высока, а его выпуск ограничен.
- Из-за структурных переходов, температура твердения глиноземистого цемента не должна быть выше $25^\circ C$. При температурах 15 - $20^\circ C$ глиноземистый цемент необычайно быстро набирает прочность. Марки глиноземистого цемента, в возрасте 3 суток: 400, 500, 600. Портландцемент имеет эту прочность в возрасте 28 суток.
- При столь быстром твердении глиноземистый цемент имеет нормальные сроки схватывания: н.схв. – 30 мин., к.схв – 10 час. Он обладает большим тепловыделением (250-370 кДж/кг), имеет высокую коррозионную стойкость в сульфатной, морской и углекислой водах.
- Глиноземистый цемент применяют в специальных сооружениях, спешных ремонтных и восстановительных работах, для изготовления жаростойких бетонов и растворов. Он необходимый компонент расширяющихся напрягающихся цементов.

8. Специальные виды портландцемента



- **Расширяющиеся цементы** обладают контролируемым расширением, которое в стесненных условиях, вызывает самоуплотнение цементного камня и бетона. Эти цементы являются многокомпонентными, непроницаемы не только для воды, но и для нефтепродуктов.
- Водонепроницаемый расширяющийся цемент состоит из глиноземистого цемента 70%, гипса $\approx 20\%$, высокоосновного гидроалюмината кальция $\approx 10\%$.
- Гипсглиноземистый расширяющийся цемент – высокоглиноземистый клинкер 70%, двухводный гипс $\approx 30\%$. Расширяется при твердении в воде.
- Расширяющийся портландцемент – состоит из портландцементного клинкера (58-63%); глиноземистого шлака (5-7%); гипса (7-10%); доменного гранулированного шлака (23-28%). Расширяющийся портландцемент отличается быстрым твердением, высокой плотностью и водонепроницаемостью цементного камня.

9. Вяжущие вещества автоклавного



твердения

- **Вяжущие вещества автоклавного твердения** набирают прочность и водостойкость при выдержке 2-20 часов в автоклаве (среда насыщенного водяного пара при температуре 174,5-200°С и давлении пара 0,9-1,3 МПа).
- Это тонкомолотые порошки, содержащие две главные части: известь (CaO) и кремнеземистый компонент (SiO₂).
- По составу исходных материалов их подразделяют, по П.И. Боженову; на следующие группы вяжущих автоклавного твердения:
 - а) силикатные – состоящие из извести и кварцевого песка;
 - б) шлаковые – состоящие из металлургических или топливных шлаков;
 - в) зольные – состоящие из зол различного происхождения (от сжигания твердого минерального топлива; зола горючих сланцев);
 - г) изготовленные с использованием отходов химической промышленности (нефелиновый шлак) или горнодобывающей промышленности.
- от сжигания твердого минерального топлива;
- Подавляющее большинство заводов использует известково-песчаные смеси. Для условий Донбасса автоклавные материалы имеют огромное значение, т.к. позволяет утилизировать огромные количества промышленных отходов выпуская нужную высококачественную продукцию. Изготавливают из них пористые материалы (газо и пенносилкаты), для теплоизоляции.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ



ДО СЛЕДУЮЩИХ ВСТРЕЧ