

Лекция 7. Гидравлическая известь. Портландцемент

7.1. Гидравлическая известь. Сырье, особенности и применение

Продукт умеренного обжига (не до спекания) мергелистых известняков, содержащих от 6 до 20 % глинистых примесей. Имеет свойство затвердевать не только на воздухе, но и в воде. Сырьем для производства являются мергелистые известняки. Известняки обжигают в шахтных печах при $t = 900 \div 1100^\circ \text{C}$ не доводя до спекания. Во время обжига образуется не только свободная известь, а ее соединения с оксидами глины: силикаты алюмината SiO_2 и ферриты кальция, которые придают извести гидравлические свойства. Гидравлическая известь первые 7 суток твердеет на воздухе, а дальше может твердеть и набирать прочность в воде. Не имеет высокой прочности и ее необходимо перевозить и сохранять в закрытых емкостях, сохраняя от влаги. Применяется (рис. 7.1):

- приготовления кладочных и штукатурных растворов;
- бетонов низких классов;
- изготовления бетонного стенового камня;
- для приготовления смешанных вяжущих.



а.



б.

Рис. 7.1. Применение гидравлической извести: а – приготовление растворов; б - бетонный стеновой камень

7.2. Портландцемент. Начальная характеристика

7.2. Портландцемент. Начальная характеристика

Портландцемент – это гидравлическое вяжущее вещество, в составе которого преобладают силикаты кальция (70÷80%). Основное вяжущее в современном строительстве. Продукт тонкого измельчения клинкера с добавкой гипса (3÷5%).

7.2.1. Сырье для получения портландцемента.

Сырьевая смесь состоит из известняка (75%) и глины (25%). В качестве сырья используют: мел, мергель, глинистые сланцы и отходы различных производств (доменные шлаки, нефелиновый шлам и т.д.).

В качестве топлива используют природный газ, мазут и уголь.

7.3. Производство портландцемента

7.3.1. Общие положения

Технология производства портландцемента сложный и энергоемкий процесс, состоящий:

- добычу в карьере и доставку на завод сырьевых материалов, известняка и глины;
- приготовление сырьевой смеси;
- обжиг смеси до спекания в клинкер;
- складирование клинкера;
- помол клинкера совместно с гипсом, минеральными и другими добавками;
- упаковка готового продукта.

.

В зависимости от способа приготовления сырьевой смеси различают три способа производства портландцемента:

- сухой,
- мокрый,
- комбинированный.

- А). Сухой способ (рис. 7.2). Основан на дроблении и тщательном перемешивании сухих или первоначально высушенных сырьевых материалов (сырьевая мука). Дробление в мельницах объединяют с сушкой до влажности $1\div 2\%$. Сырьевая мука подается в силосы, где образуется технологический запас для бесперебойной работы печей.
- Б). Мокрый способ (рис. 7.3). Целесообразно применять, когда сырье имеет значительную влажность. Входные компоненты дробят и смешивают с большим количеством воды ($36\div 42\%$), образуя редко текучую массу – шлам. С мельниц шлам подают в шлам-бассейны, где регулируют его состав, а оттуда в вращающуюся печь на плавление.
- Этот способ снижает энергоемкость дробления, облегчает транспортировку и перемешивание сырьевой смеси, но затраты топлива на ее плавление в $1,5\div 2$ раза больше, чем при сухом способе.
- В). Комбинированный способ (рис. 7.4). Предусматривает подготовку сырьевой смеси для плавления в виде гранул. Шлам обезвоживают до влажности $16\div 18\%$ и перерабатывают в гранулы. В сравнении с мокрым, этот способ дает возможность экономить $20\div 30\%$ топлива.

7.3.2. Плавление сырьевой смеси.

Сырьевую смесь до образования цементного клинкера плавят в печах двух типов – шахтных и вращающихся. Вращающаяся печь дает возможность плавить сырье, подготовленную сухим и мокрым способом, шахтная – только сухим.

Рис. 7.2. Схема производства цемента сухим способом

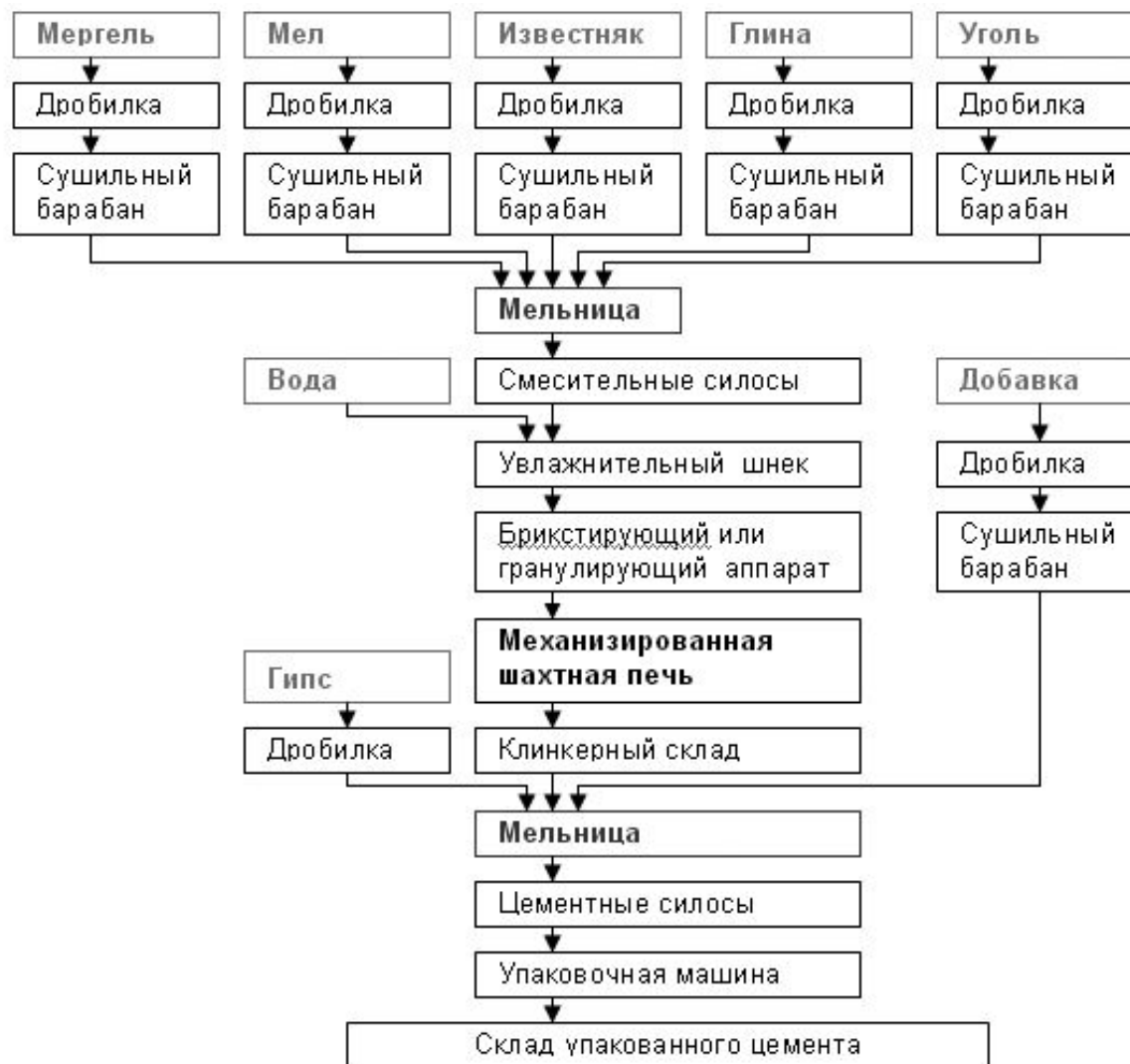


Рис. 7.3. Схема производства цемента мокрым способом



Рис. 7.4. Схема производства цемента комбинированным способом



Вращающаяся печь (рис. 7.5) имеет вид длинного, установленного покато, стального цилиндра, который внутри обкладывается огнестойкой футеровкой. Длина печи 60...230 м, диаметр 5...7 м. Во время работы печь вращается вокруг своей оси со скоростью $1 \div 2 \frac{\text{об}}{\text{мин}}$.

Сырье подают со стороны холодного конца, а топливо — с противоположной стороны. Требуемая температура достигается за счет 20...30 метрового факела, направленного навстречу сырьевой массе, которая свободно движется в нижний конец печи, проходя разные температурные зоны.

- 1 — зона сушки (70...200 °C) - происходит выпаривание свободной влаги;
- 2 — зона подогревания (200...700 °C) - сгорают органические примеси, из минералов глин удаляется связанная кристаллохимическая вода, образуется $Al_2O_3 \cdot 2 \cdot SiO_2$;
- 3 — зона кальцинирования (700...1100 °C) - происходит диссоциация карбонатных солей Ca и Mg , образование большого количества CaO , разложение глинистого компонента на SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 , которые вступают в химическое взаимодействие со свободным оксидом кальция, образуя минералы $3 \cdot CaO \cdot Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $2 \cdot CaO \cdot SiO_2$;
- 4 — зона экзотермии (1100...1300 °C) образуется дополнительное количество $3 \cdot CaO \cdot Al_2O_3$, $2 \cdot CaO \cdot SiO_2$, а также минерала $4 \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.
- 5 — зона спекания (1300...1450 °C) происходит частичное плавление сырьевых гранул, образуется жидкая фаза в количествах 20...30 %, образуя минерал цементного клинкера $3 \cdot CaO \cdot SiO_2$. В конце зоны температура снижается до 1300 °C и происходит кристаллизация $3 \cdot CaO \cdot Al_2O_3$ и $4 \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ MgO

6 – зона охлаждения ($1300...1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) - завершается формирование состава и структуры цементного клинкера и он приобретает вид зеленовато-серых гравиеподобных

«горошин». На выходе клинкер охлаждают в холодильниках до $100...200\text{ }^{\circ}\text{C}$ чтобы предупредить образование крупных кристаллов.

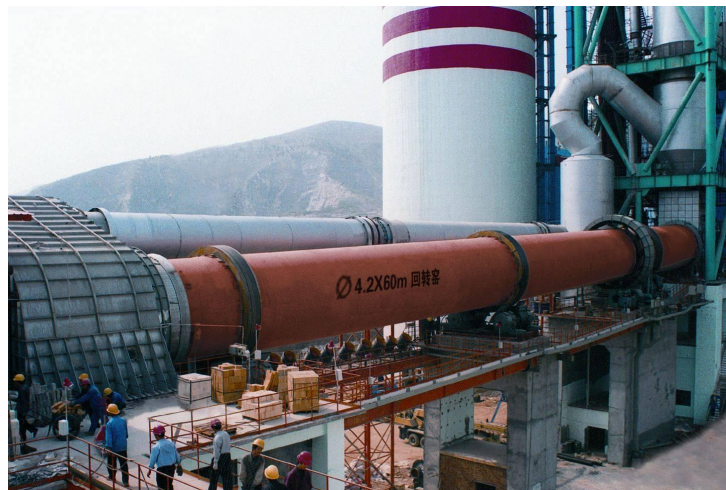


Рис. 7.5. Общий вид вращающейся печи.

7.3.3. Складирование клинкера.

Из холодильников клинкер поступает на склад, где его выдерживают на протяжении 1÷2 недель для гашения остатков свободной извести и полной карбонизации.

7.3.4. Помол клинкера.

Клинкер перемалывают на порошок в шаровых мельницах. Материал в таких мельницах дробят стальными шарами (в камерах грубого помола) или стальными цилиндрами (в камерах тонкого помола). В мельницы вводят необходимое количество гипсового камня для регулирования сроков схватывания (до 3,5 %), других добавок для регулирования свойств цемента. После помола цемент поступает на силосный склад. Общая схема производства цемента с вертикальными печами обжига рабочей смеси приведена на рис. 7.6.

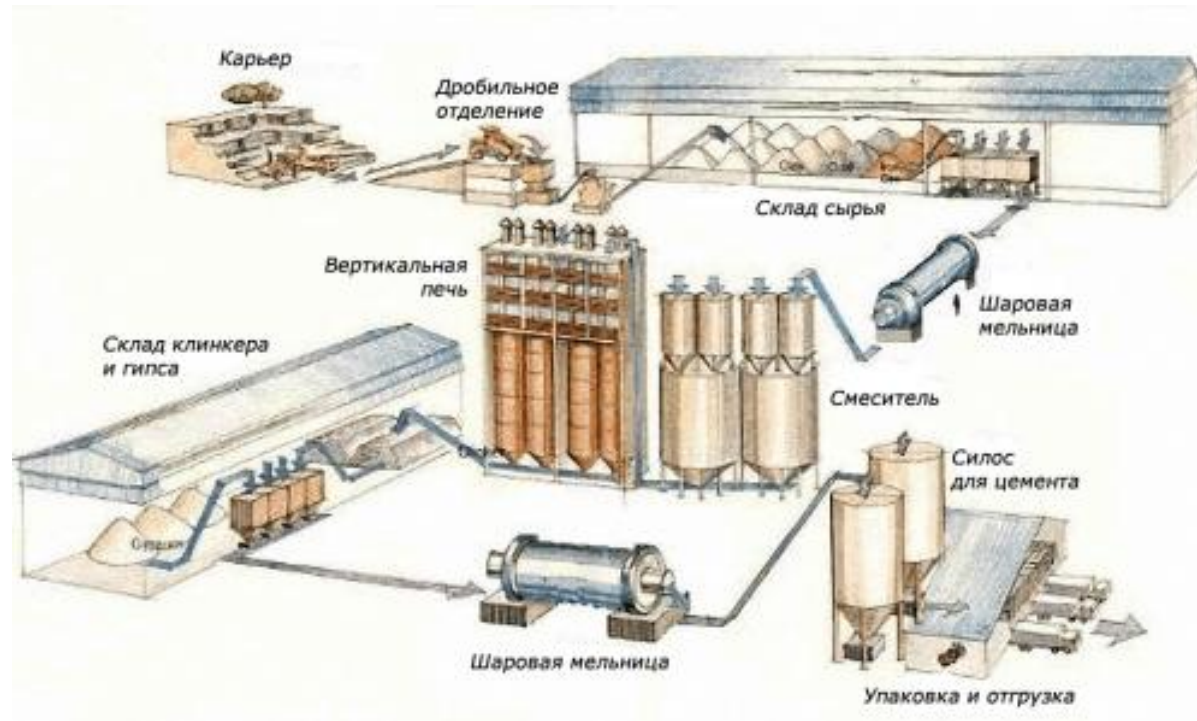
7.3.5. Химический и минеральный состав клинкера

Качество клинкера зависит от его химического и минерального состава. Химический состав клинкера – это четыре основных оксида:

Таблица 7.1

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
63÷67 %	20÷24 %	4÷9 %	2÷4 %

Рис. 7.6. Общая схема производства цемента с вертикальными печами обжига рабочей смеси.



Кроме основных оксидов в состав портландцемента могут входить , , и другие, которые снижают качество цемента. Их наличие в сырье ограничивают.

В процессе обжига до спекания основные оксиды образуют 4-ре основных минерала цементного клинкера:

- 1). Трехкальциевый силикат (алит) $3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) - определяет скорость твердения, прочность ПЦ, содержания в клинкере $45 \div 60 \%$;

2). Двухкальциевый силикат (белит) $2 \cdot CaO \cdot SiO_2$ (C_2S) - второй по важности минерал. Свободно твердеет, достигает высокой прочности на поздних стадиях твердения, 20÷30% содержания в клинкере;

3). Четырехкальциевый алюмоферрит $4 \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (S_4AF)- так же промежуточное вещество, в определенной степени влияет на скорость твердения при гидратации цемента, 10÷18% содержания в клинкере;

4). Трехкальциевый алюминат (целит) $3 \cdot CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) - входит в состав клинкера, как промежуточное вещество. Образует растворы, которые быстро гидратируют и твердеют, но имеют небольшую прочность, 4÷14% содержания в клинкере.

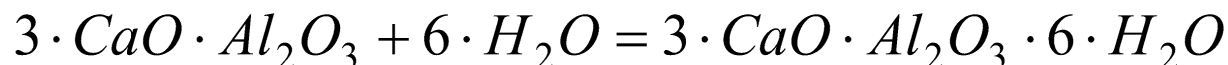
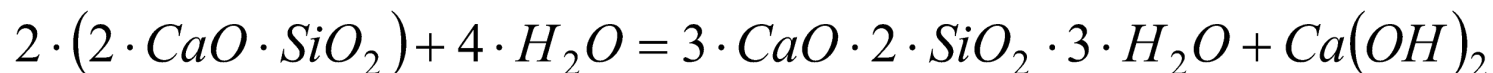
7.4. Твердение цементного камня и формирование его структуры.

Вследствие смешивания цементного порошка с водой образуется пластическое тесто, которое постепенно сгущается и переходит в камнеподобное состояние. Такое преобразование называется твердением цемента. Это очень сложное явление и потому, несмотря на то, что теория твердения цемента развивается уже более 100 лет, сегодня существуют лишь ее гипотезы.

Известны кристаллизационная теория твердения, коллоидная теория, а также теория, которая их объединяет (А.А. Байков, 1930). Согласно этой теории различают три основных периода твердения портландцемента:

1. Растворения и гидратации, когда минералы клинкера образуют насыщенные нестойкие системы.
2. Коллоидация (схватывание), которое характеризуется переходом новообразований в коллоидную систему (гель);
3. Кристаллизация, когда коллоидная система поступательно кристаллизуется (твердеет) и прочность растет.

Взаимодействие клинкерных минералов с водой происходит по следующей схеме:



Таким образом, цементный камень – это сложная неоднородная система, которая содержит такие составы:

Продукты гидратации цемента – гелеподобные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, а также крупные кристаллы гидроксида кальция;

Зерна клинкера, которые не прореагировали с водой, количество которых уменьшается с увеличением сроков схватывания;

Заполненные водой поры.

Отличия между физико-механическими свойствами кристаллического и гелеподобного вещества в цементном камне, дает возможность рационально менять минеральный состав клинкера, управлять структурообразованием цемента.

7.5. Долговечность цементного камня. Свойства портландцемента

7.5.1. Долговечность цементного камня

Цементный камень во время его эксплуатации может оказаться под агрессивным воздействием внешней среды:

- насыщению водой;
- попеременному замораживанию и оттаиванию;
- намоканию и высыханию;
- химическому воздействию веществ, которые содержатся в воде и воздухе.

При отрицательных температурах вода, которая находится в капиллярных и воздушных порах цементного камня, переходит в лед, увеличиваясь в объеме на 9 % и, постепенно разрушает его. Для повышения морозостойкости цемента необходимо:

- применять цементы с низким содержанием C_3A (он образует рыхлые нестойкие структуры);
- цементы с минимальным содержанием минеральных добавок (увеличивают водопотребление и капиллярную пористость);
- применять интенсивные способы уплотнения при формировании цементных изделий.

Рис. 7.7. Твердение цемента: а — рост цемента прочности во времени; б — схема взаимодействия зерен цемента с водой в различные сроки: 1 — зерно цемента; 2 — вода; 3 — гидратные новообразования; 4 — воздушные пары

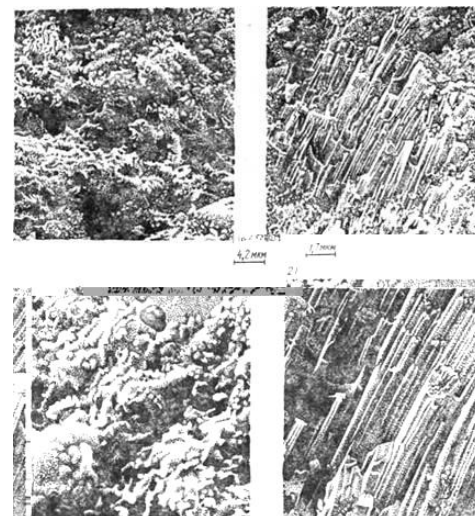
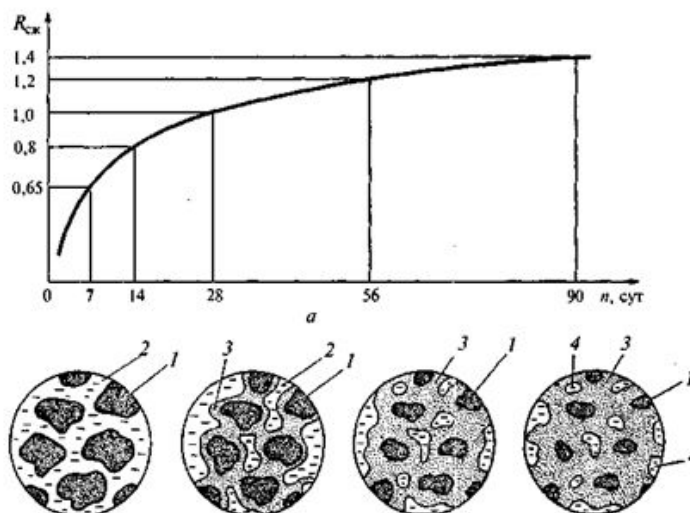


Рис. 7.8. Основные структурообразующие фазы цементного камня (твердение портландцементного теста в воде при 20°C, В/Ц=0,35, в течение 28 суток) по А. Ф. Щурову

При наличии в цементах активных минеральных добавок осадочного происхождения, цементный камень имеет низкую способность сопротивляться нагреванию под действием прямых солнечных лучей, а также попеременному намоканию и высыханию (большая усадка и дегидратация силикатов кальция).

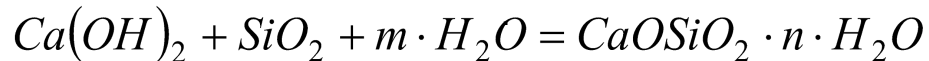
Коррозия цементного камня происходит под действием мягкой воды, растворов кислот, некоторых солей и кислых газов. На практике встречается коррозия цементного камня трех видов.

7.5.2. Первый вид коррозии (выщелачивание).

Под воздействием мягкой воды из цементного камня вымывается (выщелачивается) $Ca(OH)_2$, лишая прочности $Ca(OH)_2$, снижая общую прочность изделия. Внешне этот процесс проявляется белыми потеками на поверхности изделия.

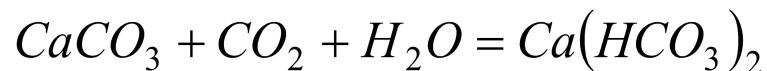
Процесс замедляется, если:

1. В поверхностном слое образуется малорастворимый $Ca(OH)_2$ вследствие естественной или искусственной карбонизации углекислым газом;
2. снижение в цементе $Ca(OH)_2$ до 50 %;
3. введение в цемент активных минеральных добавок, содержащих аморфный кремнезем, который химически связывает $Ca(OH)_2$ в нерастворимый в воде гидросиликат кальция :



7.5.3. Второй вид коррозии (кислотная коррозия).

Это разрушение цементного камня водой, который содержит соли, способные вступить в обменные реакции с составляющими цементного камня, образуя продукты, которые либо легко растворяются, либо вымываются водой, либо не имеющие достаточной прочности:



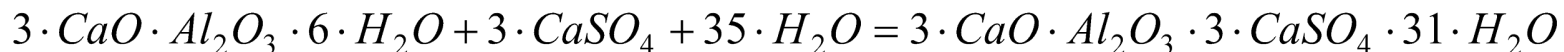
Начальная кислая реакция происходит под действием растворов любых кислот, которые имеют значение $pH < 7$. Кислоты вступают в реакцию с гидроксидом кальция, образуя растворы солей, которые затем вымываются водой, либо соли, которые увеличиваются в объеме. Некоторые кислоты могут разрушать силикаты кальция.

Эффективной защитой цементных изделий от кислотной коррозии является покрытие их кислотоупорными растворами.

Достаточно агрессивными для цементного камня являются минеральные удобрения.

7.5.4. Третий вид коррозии.

Третий вид коррозии – разрушение цементного камня под действием сульфатов и едких щелочей. Например, сульфтоалюминатная коррозия:



Трудно растворимый гидросульфатоалюминат кальция (стрингит), который образуется в порах цементного камня, кристаллизуется, увеличивается в объеме в 2,5 раза и разрушает цементный камень. Защита от сульфатной агрессии – сульфатостойкие портландцементы.

Растворы щелочей $NaOH, KOH$ в порах цементного камня карбонизируется под действием CO_2 и образует кристаллы $CaCO_3$, которые являются причиной внутреннего кристаллизационного давления. Это ослабляет структуру и снижает прочность цементного камня.

Рис. 7.9. Ялта, Набережная, ул. Краснова, бывшие торговые ряды Стахеева: а – общий вид здания с Набережной; б - коррозия бетона и арматуры плиты перекрытия



7.6. Свойства портландцемента.

7.6.1. Тонкость помола.

Тонкость помола есть необходимое условие проявления вяжущих свойств цемента. При просеивании через сито № 008 (0,08 мм) должно проходить не менее 85 % массы пробы. Тонкость помола можно определить и поверхностомером.

Прочность и сроки схватывания прямо пропорциональны удельной поверхности, которая должна быть

$$250 \div 350 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \left(2500 \div 3500 \frac{\text{см}^2}{\text{г}} \right) \cdot$$

7.6.2. Истинная и насыпная плотность.

Истинная плотность ρ портландцемента находится в диапазоне $\rho = 3 \div 3,2 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot$

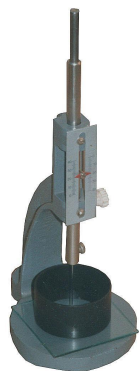
Насыпная плотность зависит от степени уплотнения: в рыхлом состоянии $\rho_n = 1,0 \div 1,3 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$
в уплотненном $\rho_n = 1,6 \div 1,8 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$

7.6.3. Водопотребление цемента.

Водопотребление цемента – это минимальное количество воды необходимое для получения цементного теста нормальной консистенции (густоты). Нормальная густота определяется с помощью прибора Вика. Водопотребление портландцемента составляет 24÷27 %, при введении минеральных добавок осадочного происхождения 32÷37 %. Водопотребление характеризуется соотношением составляющих цемента, тонкостью помола и т.д.

7.6.4. Сроки схватывания цемента.

Сроки схватывания цемента – это время, на протяжении которого масса теряет свою пластичность. Сроки схватывания в соответствии со стандартом обозначают погружением иглки прибора Вика в цементное тесто нормальной густоты. Начало схватывания – время от начала замешивания до момента, когда иглка не доходит до дна на 2÷4 мм. Конец схватывания определяется моментом времени, когда иглка заходит в тесто не больше, чем на 1÷2 мм. Для портландцемента начало схватывания может наступать не ранее как через 45 мин., а конец – не позднее, чем через 10 часов.



а.

б.

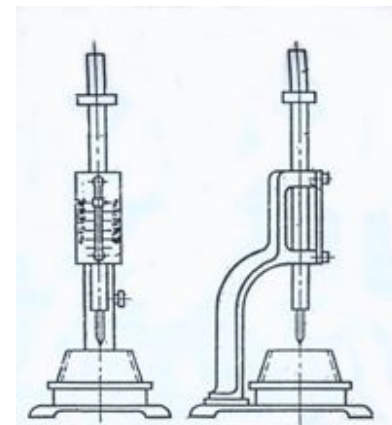


Рис. 7.10. Прибор Вика для определения сроков схватывания бетона: а – общий вид; б - схема

Сроки твердения регулируются добавками: увеличение сроков схватывания (бура, борная кислота, фосфаты и нитраты калия и др.) и ускорители (карбонаты и сульфаты металлов).

7.6.5. Активность и марка цемента.

Активность и марка цемента характеризуется его механической прочностью, которая устанавливается пределом прочности на сжатие половинок образцов балочек размером $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$. Стандартные образцы готовят из цементно-песчаной смеси состава 1:3 (по массе) при $\frac{B}{Ц} = 0,4$ на вольском песке,

когда консистенция смеси по расплыву конуса $106 \div 115 \text{ мм}$. Испытания проводят в возрасте 28 суток (первоначально – на изгиб, затем – на сжатие).

Значение предела прочности на сжатие образцов называют активностью цемента, а округленное значение в сторону уменьшения активности – маркой цемента.

Марки портландцемента: М400, М500, М550, М600. Число показывает прочность

при сжатии в $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$ ($1 \frac{\text{кгс}}{\text{см}^2} = 0,1 \text{ МПа}$).