



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Технология вяжущих веществ, бетонов
и строительной керамики»

Учебное пособие по дисциплине

«Вяжущие вещества»

Автор
Шляхова Е.А.

Ростов-на-Дону, 2017

Аннотация

Настоящее учебное пособие разработано в соответствии с учебным планом и программой дисциплины «Вяжущие вещества» и предназначено для студентов очной формы обучения по направлению 08.03.01 «Строительство», профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций».

Автор

К.Т.Н., доцент
кафедры «ТВВБиСК»
Шляхова Е.А.



Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Минеральные вяжущие вещества	6
1.1. Общие сведения	6
1.2. История развития производства минеральных вяжущих веществ.....	8
2. Воздушные вяжущие вещества	16
2.1. Гипсовые вяжущие вещества	16
2.2. Магнезиальные вяжущие вещества.....	35
2.3. Строительная воздушная известь	37
3. Гидравлические вяжущие вещества.	45
3.1. Строительная гидравлическая известь и роман-цемент	45
3.2 Цементы	45
3.3. Портландцемент	50
3.5. Разновидности цементов на основе портландцементного клинкера.....	102
3.6. Глиноземистый цемент	123
Список литературы	128

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие разработано в соответствии с учебным планом и программой дисциплины «Вяжущие вещества» и предназначено для студентов очной формы обучения по направлению 08.03.01 «Строительство», профиль «Производство строительных материалов и конструкций».

В соответствии с требованиями стандарта «Строительство», бакалавр в результате освоения курса «Вяжущие вещества» должен научиться основам проектирования технологического процесса производства вяжущих веществ; размещению технологического оборудования и оснащению рабочих мест; научиться методам контроля технологической дисциплины; овладеть способностью вести подготовку документации по типовым методам контроля качества технологических процессов на производственных участках.

В учебном пособии рассмотрены следующие вопросы: классификация вяжущих веществ, основы технологии их производства, сведения об основном технологическом оборудовании и организации технического контроля качества производства вяжущих материалов, основы экспертизы вяжущих материалов, особенности оценки параметров качества в соответствии с требованиями Российских и международных нормативных документов.

Изучение технологии производства вяжущих веществ имеет своей целью установить, как влияют отдельные технологические операции на формирование качества продукции, к каким изменениям свойств исходных сырьевых материалов приводят изменения режимов обработки, какие виды дефектов могут возникнуть при нарушении технологии производства, какие имеются возможности улучшения качества вяжущих веществ и расширения их ассортимента и объемов производства при использовании новейшей технологии и передовой техники. Для осуществления последней задачи технолог должен быть вооружен знаниями о современном техническом уровне промышленности, ее возможностях.

Дисциплина близко соприкасается с материаловедением, которое занимается изучением строения и свойств материалов.

Изложение программного материала в учебном пособии базируется на основополагающем принципе неразрывной связи технических показателей качества минеральных вяжущих веществ с материаловедческими аспектами технологии производства, структурообразования и критериями оценки качества изучаемых минеральных вяжущих веществ. Такой подход к изложению позволит использовать

Вяжущие вещества

научный подход к рассмотрению всего комплекса вопросов, связанных с изучением минеральных вяжущих веществ как основного вида современных строительных материалов, их технических и потребительских свойств и рациональной области применения в народном хозяйстве.

При освещении вопросов оценки свойств и качества минеральных вяжущих веществ использованы действующие положения существующих ГОСТ и СНиП, отражающие все основные правила оценок и требования к техническим свойствам минеральных вяжущих веществ, действующие в настоящее время.

В пособии представлены наиболее широко используемые в производстве строительных материалов воздушные и гидравлические минеральные вяжущие вещества и материаловедческие основы производства и контроля качества минеральных вяжущих веществ.

1. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Общие сведения

Минеральными вяжущими веществами называют порошкообразные вещества, образующие при смешивании их с водой пластичную удобообрабатываемую массу, затвердевающую со временем в камневидное прочное тело.

В зависимости от условий твердения различают несколько разновидностей вяжущих материалов: воздушные, гидравлические, кислотоупорные и автоклавного твердения. Каждая из этих разновидностей включает ряд вяжущих веществ, отличающихся составом и свойствами (рисунок 1).

Воздушные вяжущие вещества характеризуются тем, что при затворении водой схватываются, твердеют и превращаются в камень только на воздухе. Образовавшийся камень сохраняет длительно прочность также только в воздушной среде, поэтому такие материалы могут применяться лишь в надземных сооружениях, не подвергающихся действию воды. К ним относятся: строительная воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие вещества.

Гидравлические вяжущие вещества (цементы) отличаются тем, что после затворения водой и предварительного затвердевания на воздухе могут продолжать твердеть как на воздухе, так и в воде, сохраняя и наращивая свою прочность. Гидравлические вяжущие вещества применяют в производстве разнообразных изделий и конструкций, а также при возведении сооружений, предназначенных к эксплуатации в воздушной и водной среде.

Кислотоупорные вяжущие вещества после затвердевания на воздухе могут длительное время сохранять прочность при действии на них минеральных кислот. Их применяют в тех случаях, когда затвердевший камень работает в кислой среде. К этой группе вяжущих относятся: кислотоупорный цемент, кварцевый кремнефтористый цемент и др. Кислотоупорные вяжущие вещества иногда классифицируют как разновидность воздушных вяжущих веществ.

Вяжущие вещества

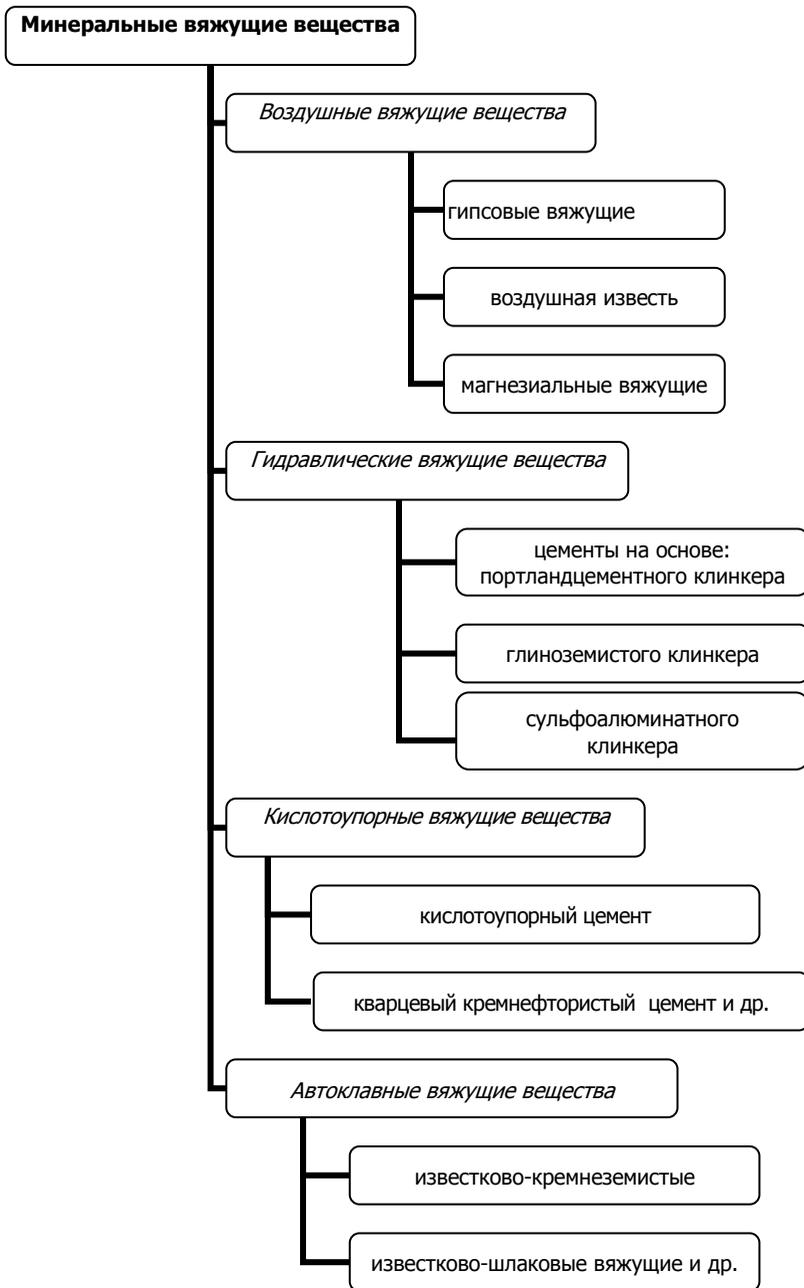


Рисунок 1 – Классификация минеральных вяжущих веществ

Вяжущие вещества

Вяжущие материалы автоклавного твердения интенсивно твердеют и превращаются в камень только при автоклавной (гидротермальной) обработке под давлением насыщенного пара 0,8...1,3 МПа и температуре 167-198°С. К этой группе относятся известково-кремнеземистые, известково-нефелиновые, известково-шлаковые и подобные им вяжущие.

1.2. История развития производства минеральных вяжущих веществ

История цемента, вяжущих материалов и бетона восходит к древним временам, хотя современный портландцементный бетон появился лишь менее 100 лет назад.

Первым вяжущим веществом, которым пользовался человек, была природная необожженная глина. Этот материал применяется и до сих пор для возведения простейших сооружений, когда от изделий и конструкций не требуется высокой прочности. Однако со временем из-за ее слабых вяжущих свойств и малой стойкости во влажных условиях, глина перестала удовлетворять требованиям строителей. Еще за 2400...3000 лет до н. э. были найдены способы получения искусственных вяжущих путем обжига некоторых горных пород и тонкого измельчения продуктов этого обжига.

Первые искусственные вяжущие были применены при строительстве уникальных сооружений: бетонной галереи легендарного лабиринта в Древнем Египте (3600 г. до н. э.), за 2600 лет до н. э. известь и гипс уже использовали при сооружении пирамид в Египте, фундаментов древнейших сооружений в Мексике, Великой Китайской стены, римского Пантеона. В качестве вяжущих древние строители применяли вначале строительный гипс, а затем и известь.

Древние египтяне применяли цемент, состоявший из обожженного гипса с примесями. Греки и римляне применяли обожженную известь, а позднее научились получать пуццолановый цемент путем совместного размола извести и вулканического пепла, прозванного пуццоланой (по названию городка Поццуоли в Италии, на берегу Неаполитанского залива, где он был впервые обнаружен). До сих пор сохранился бетон, который был уложен в царствование императора Юлия Цезаря (12-41 годы до н. э.) при сооружении верфи Калигулы. Он пролежал под водой в гавани Поццуоли на глубине 4,8 м больше 2000 лет.

Греки применяли аналогичный материал – санториновый туф с острова Санторин. Эти пуццолановые цементы зачастую изготавливались путем простой добавки пуццоланового материала к

Вязущие вещества

извести в качестве заполнителя. Многие сооружения из пуццолановых цементов продолжают стоять и до сих пор, утверждая тем самым превосходство этого вяжущего над известью. Применение пуццолановых цементов свидетельствует о большом прогрессе, достигнутом греками и римлянами в развитии вяжущих материалов.

На Руси развитие производства вяжущих материалов связано с возникновением древних городов – Киева, Новгорода, Ростова, Владимира, Москвы и др. Вяжущие материалы использовали при возведении крепостных стен, башен, соборов. В 1584 г. в Москве был учрежден «Каменный приказ», который наряду с заготовкой строительного камня и выпуском кирпича ведал также производством извести. Несколько тысячелетий гипс и воздушная известь были единственными вяжущими материалами. Однако они отличались недостаточной водостойкостью.

Для получения гидравлических растворов древние русские строители и технологи кроме измельченного кирпича прибавляли к извести некоторые естественные породы, а для специальных целей – бычью кровь, творог, яичный белок и другие вещества, что свидетельствует о высоких требованиях к качеству возводившихся сооружений.

Применение тощей извести еще в постройках XV в., например, при сооружении Ивангородской крепости, свидетельствовало об умении использовать вяжущие, полученные из известняков с примесью глины, т. е. так называемую гидравлическую известь.

В средние века наблюдался общий упадок в области применения вяжущих материалов, характеризовавшийся возвратом к глубокой древности. Пуццоланы были забыты, качество известковых растворов и отделочных работ значительно ухудшилось. Однако в XV и XVI веках снова стали использовать пуццолану и тем самым улучшать качество строительных работ.

В 1756 г. английский парламент поручил инженеру Джону Смитону произвести перестройку Эддистонского маяка на Корнваллийском побережье. Этот маяк подвергался действию частых и сильных бурь и поэтому должен был обладать очень высокой прочностью. Смитон предпринял ряд опытов с различными видами извести и пуццоланами. Он испытывал их на стойкость в соленой и пресной воде. Важнейшее открытие, которое он сделал, состояло в том, что лучший гидравлический цемент получается из мягкого известняка с примесями преимущественно в виде глинистых материалов. Это водостойкое вяжущее и было применено Смитоном

Вязущие вещества

при реконструкции Эддистонского маяка и получило название *гидравлической извести*.

Спустя 40 лет (1796 г.) англичанин Джозеф Паркер из Норсфлита в графстве Кент открыл, что из зерен еще более загрязненного примесями известняка можно получить хороший гидравлический цемент, который был назван *роман-цементом*, так как по цвету напоминал старинный римский цемент. Д. Паркером является обладателем патента на роман-цемент.

В 1802 г. цемент из такого зернистого известняка был впервые получен во Франции. Эта дата знаменует зарождение французской цементной промышленности. В 1810 г. англичанин Эдгар Доббс из Саусуика изготовил цемент из известняка и глины. В 1813 г. Вика во Франции, а в 1822 г. Джеймс Фрост в Англии начали производить цемент из известняка и глины. В наше время эти вязущие утратили практическое значение, но до второй половины XIX в. они были основными материалами для строительства гидротехнических сооружений.



В 1817 г. молодой инженер Луи Вика работал над гидравлическими свойствами смеси "извести и вулканического пепла".

Луи Вика был первым, кто сумел точным, контролируемым и воспроизводимым способом определить соотношение известняка и кремнезема, необходимое для получения такой смеси, которая после обжига при определенной температуре и последующего измельчения образовывала гидравлическое вязущее вещество для промышленного применения, или цемент. Однако, он опубликовал результаты своего исследования без оформления патента.

Развитие мореплавания в XVII – XVIII вв. и интенсивное развитие промышленности в России в XVIII в., когда было построено 3 тыс. промышленных предприятий, не считая горных заводов, потребовало для строительства портовых сооружений создания новых вязущих, устойчивых к действию воды. систематизации накопленного опыта производства и применения вязущих, создания более эффективных их видов. В 1807 г. академик В. М. Севергин дал описание вязущего вещества, получаемого обжигом мергеля с

Вязущие вещества

последующим размолом. Полученный продукт по качеству был лучше роман – цемента.

В 1822 г. в Петербурге Шарлевилем был опубликован «Трактат об искусстве изготовлять хорошие строительные растворы». В нем обобщены опыт производства и применения вязущих в России, а также результаты специальных опытов, проведенных группой русских ученых. В «Трактате», в частности, описываются способы изготовления гидравлических вязущих веществ (цементов) из природных мергелей и искусственных смесей извести с глиной.

В 1825 г. в Москве была опубликована книга Егора Челиева под названием «Полное наставление, как изготовлять дешевый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов и штукатурки каменных и деревянных строений». Егор Челиев описывает способ производства вязущего из смеси извести или известковой штукатурки с глиной. Он считает необходимым обжиг смесей при белом калении до частичного расплавления компонентов в стекло, а также последующее измельчение полученного продукта и рекомендует при затворении вязущего водой вводить небольшое количество гипса.

Все это свидетельствует о высоком уровне русской науки о вязущих веществах, которого она достигла к концу XVIII и началу XIX в.

Изобретателем современного портландцемента часто считают англичанина Джозефа Аспдина. В 1824 г. он получил патент на изготовление вязущего вещества из смеси извести с глиной обжигом ее до полного удаления углекислоты. Но следует отметить, что Смитон еще за 68 лет до Аспдина сообщил о проведенных им опытах, результаты которых убедили его, что он может получить цемент, «равный по прочности и долговечности лучшему портлендскому камню, имеющемуся в продаже». Название «портландский» произошло от сходства затвердевшего портландцемента с известным в ту пору строительным камнем из окрестностей города Портланд в Англии. Из описания, приведенного в патенте Аспдина, можно заключить, что он получил цемент более высокого качества, чем производившийся до него, но все же не выдерживающий сравнения с современным портландцементом. Это вязущее он назвал портландцементом, хотя по свойствам оно являлось разновидностью роман-цемента и, следовательно, не походило на современный портландцемент, получаемый обжигом строго дозированных исходных сырьевых смесей до спекания.

Вязущие вещества

Егор Челиев, понимавший значение обжига смеси исходных компонентов «добела», описал уже применявшийся способ изготовления гидравлического вяжущего, который был более совершенным, чем способ Джозефа Аспдина. Поэтому основоположником производства портландцемента в нашей стране является Е. Челиев.

Во Франции считают, что шотландец Джозеф Аспдин доработал состав цемента, открытый Луи Вика, и, в 1824 г, оформил патент на медленно схватывающийся цемент под названием портландцемент.

В XIX и начале XX в. русские ученые во главе с Д. И. Менделеевым продолжали изучение вяжущих веществ. Их работы оказали большое влияние на развитие отечественной и зарубежной науки, способствовали развитию промышленности.

А. Р. Шуляченко (1841-1903) изучал процессы твердения вяжущих веществ, в частности, исследовал влияние магнезии на изменение объема твердеющих цементов, установил предельно допустимое содержание ее в цементе. Им же проведены работы, связанные с изучением влияния морской воды на портландцемент, а также роли гидравлических добавок. Его называют отцом русского цементного производства, заслуга А. Р. Шуляченко состоит в том, что высококачественные отечественные портландцементы почти полностью вытеснили в России цементы иностранного производства. Совместно с И. Г. Малюгой и другими учеными им были в 1881 г. разработаны первые русские нормы на портландцемент с методами определения его свойств.

Н. А. Белелюбский (1845-1922) был крупнейшим ученым в области испытания материалов и одним из основоположников русских норм и технических условий на строительные материалы. Им разработан ряд методов испытания материалов, вошедших в международную практику.

Н. Н. Лямин (1870-1912) работал над вопросами твердения цементов и, в частности, доказал, что при твердении цемента выделяется свободный гидрат окиси кальция. Он исследовал также влияние некоторых ускорителей твердения и, в частности, хлористого кальция.

С. А. Дружинин (1872-1935) провел крупные исследования различных гидравлических добавок и влияния их на стойкость портландцемента в минерализованных водах. Его работы способствовали широкому применению цементов с гидравлическими добавками в строительстве морских сооружений.

Вяжущие вещества

Работы русских ученых создали предпосылки к организации предприятий вяжущих материалов в различных районах России. В 1856 г. был пущен в действие первый завод портландцемента в Гродзеце. В 60-х и последующих годах XIX в. были построены заводы в Риге, Новороссийске, Щурове, Брянске и других местах. Ко времени первой мировой войны в России насчитывалось 60 цементных заводов с годовой производительностью около 1,6 млн. т цемента. Одновременно сооружались также многочисленные известковые и гипсовые предприятия.

После временного упадка производства вяжущих веществ в России в период первой империалистической и гражданской войн уже с 1922 – 1923 гг. начинается систематический рост их выпуска, и в 1926 – 1927 гг. он достиг уровня дореволюционного производства. В 1962 г. по выпуску цемента СССР вышел на первое место в мире, опередив США.

В 1990 г. Россия заняла второе место в мире после Китая по выпуску цемента с показателем 83 млн. тонн в год. Несмотря на то, что позже производство цемента снижалось вплоть до 1998 г., достигнув отметки 26 млн. т/год, затем оно вновь начало непрерывно расти. Сейчас российская цементная промышленность переживает подъем.

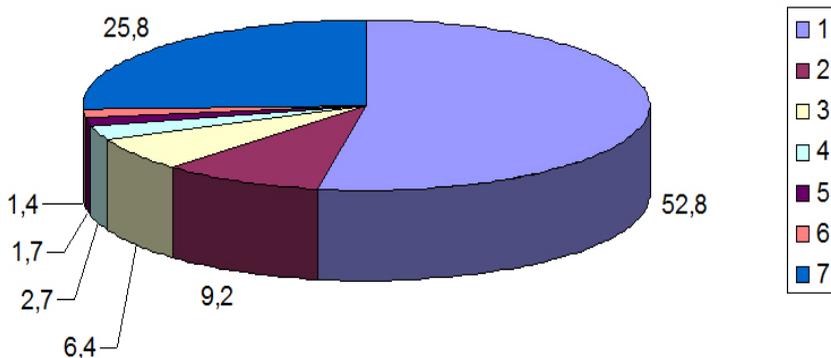
К настоящему моменту цементная промышленность уже является высококонцентрированной отраслью. Большинство крупных российских заводов сведены в холдинги. Вокруг немногих, оставшихся независимыми, разворачивается борьба за контроль. Ключевыми игроками цементной промышленности в России являются холдинги "Евроцемент групп" (15 заводов) и "Сибирский цемент" (4 завода). Кроме того, есть ряд сильных региональных игроков: группа ПАТМ (1 завод) "Парк-групп/Baring Vostok" (2 завода) и "Мордовцемент" (2 завода). Несколько российских заводов также контролируются иностранными инвесторами.

В последние 20 лет произошла существенная трансформация цементной промышленности – она стала по-настоящему глобальной. Наиболее высокие темпы роста производства (108–110% к уровню предыдущего года) наблюдались в 2003–2007 гг. в условиях строительного бума – в строительстве потребляется более 80% цемента. В 2008 г. в связи с началом мирового экономического кризиса темпы роста выпуска цемента снизились до 102,5%. Однако уже в 2009 г. в мире было выпущено свыше 3 млрд. т. цемента, что на 7,7% выше уровня предыдущего года. В 2010 г. объем выпуска достиг 3,3 млрд. т., а в 2011 г. – 3,6 млрд. т. Более половины этого объема приходилось на предприятия

Вяжущие вещества

азиатских стран. В первую очередь это Китай (53%) и Индия (6%). Вклад государств Западной Европы составляет около 9%, США – 2,7%, Бразилии – 1,7% (рисунок 2). Доля стран СНГ не превышает 2,5% мирового производства (в том числе России – 1,4 %).

Потребность в цементе в значительной степени определяется ростом промышленного производства и инвестиционной активностью в стране или регионе. Объемы производства цемента наглядно показывают, где в настоящее время идет бурное строительство, – это Китай, а также страны Юго-Восточной и Центральной Азии. В будущем до 2020 г. ожидается расширение мирового спроса на цемент: в частности, в странах Юго-Восточной Азии – на 90%, Юго-Западной Азии – на 70%. Выше среднего ожидается рост потребления в других частях Азии, Африке и Латинской Америке, в то время как в США прогнозируется снижение спроса на 4–6%.



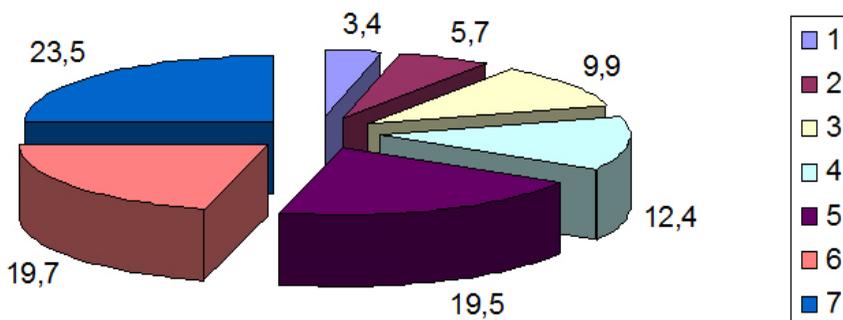
1 – Китай, 2 – Западная Европа, 3 – Индия, 4 – США, 5 – Бразилия, 6 – Россия, 7 – прочие производители (по данным U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011).

Рисунок 2 – Диаграмма объемов мирового производства цемента

В настоящее время на мировом рынке цемента доминирует ряд крупных компаний: Lafarge (Франция), Holcim (Швейцария), HeidelbergCement (Германия), Italcementi (Италия), Cemex (Мексика), Anhui Conch Cement (Китай), Taiheiyo (Япония). На их долю приходится свыше 1/3 совокупного мирового производства цемента и 2/3 его продаж.

Вяжущие вещества

В России крупнейшие мощности по производству цемента располагаются в центральной части. Близость к столице обеспечивает стабильный спрос на него. В ближайшие два-три года Южный федеральный округ может приблизиться к показателям Центрального округа. Спрос на цемент со стороны компаний, расположенных в данном регионе, обеспечивает близость к проектам Олимпиады 2014 г. в Сочи. Сейчас в Краснодарском крае строятся цементные заводы общей мощностью 4,5 млн т, в стадии планирования мощности еще на 5,6 млн т. В случае запуска всех проектов общая производственная мощность региона составит 14,7 млн т (рисунок 3).



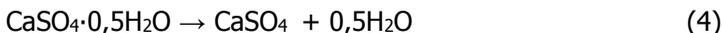
1 – Дальневосточный; 2 – Северо-Западный; 3 – Уральский;
 4 – Северный; 5 – Южный; 6 – Приволжский; 7 – Центральный.
 Рисунок 2 – Диаграмма объемов производства цемента в России

2. ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Гипсовые вяжущие вещества

2.1.1. Разновидности гипсовых вяжущих веществ

Гипсовыми вяжущими веществами называют тонкоизмельченные продукты тепловой обработки естественных или искусственных разновидностей сульфата кальция, способные после затворения водой схватываться, твердеть и превращаться в камень на воздухе. Гипсовые вяжущие состоят из полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) или ангидрита (CaSO_4). Основой производства гипсовых вяжущих веществ является способность двуводного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при нагревании выделять из кристаллической решетки химически связанную (кристаллизационную) воду, т.е. дегидратировать по следующим реакциям:



В зависимости от температуры тепловой обработки различают низкообжиговые и высокообжиговые гипсовые вяжущие.

Низкообжиговые получают при 130 – 180 °С. Они состоят в основном из полуводного гипса и быстро твердеют. *Высокообжиговые* гипсовые вяжущие получаемые при температуре 600 – 1000 °С, состоят преимущественно из ангидрита и медленно твердеют. В зависимости от условий протекания реакций (1,2) продукты дегидратации могут быть представлены различными модификациями, схема условий образования модификаций водного и безводного сульфата кальция представлена на рисунке 2.

В зависимости от способа получения гипсовые вяжущие вещества делятся на три основные группы:

– *1 группа* – вяжущие, получаемые термической обработкой гипсового сырья: низкообжиговые (обжиговые и варочные) и высокообжиговые. К ним относятся следующие вяжущие:

- гипсовые вяжущие, основной составляющей которых является α - или β -полугидрат сульфата кальция (или их смесь), а также растворимый ангидрит;

- ангидритовые вяжущие, состоящие, главным образом, из полностью обезвоженного гипса или даже частично диссоциированного ангидрита, содержащего небольшое количество свободного оксида кальция.

Вяжущие вещества

– 2 группа – вяжущие, получаемые без термической обработки (безобжиговые). Во вторую группу входят:

- вяжущие, получаемые на основе природного двуводного сульфата кальция;
- вяжущие, получаемые на основе природного ангидрида; для активации твердения этих вяжущих вводятся специальные добавки.

– 3 группа – вяжущие, получаемые смешиванием гипсовых вяжущих I или II групп с различными компонентами (минеральными и химическими). Третью группу составляют вяжущие, получаемые смешиванием гипсовых вяжущих 1 и 2 групп с различными компонентами (известь, портландцемент и его разновидности, активные минеральные добавки, химические добавки и др.).

Вяжущие 1 и 2 групп являются неводостойкими (воздушными) гипсовыми вяжущими (НГВ). Вяжущие 3 группы относятся, за некоторым исключением, к водостойким гипсовым вяжущим (ВГВ).

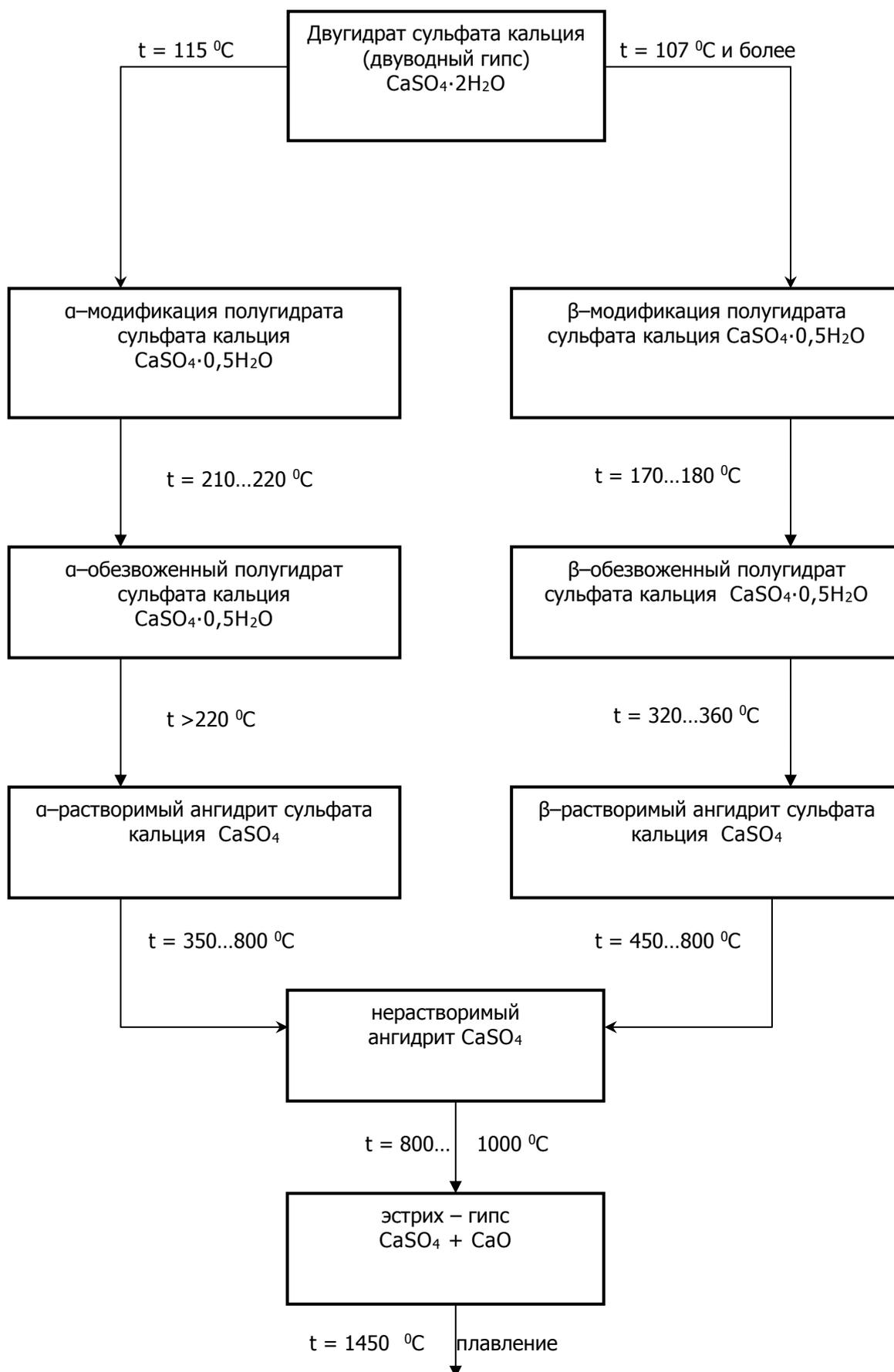


Рисунок 2 – Схема условий образования модификаций водного и безводного сульфата кальция

Вязущие вещества

Гипсовые вязущие (ГВ) марок Г-2...Г-5 грубого, среднего и тонкого помола (согласно ГОСТ 125), состоящие в основном из β -полугидрата, обычно называют *строительным гипсом*, а марок Г-5...Г-25 тонкого помола – *формовочным гипсом* или ГВ для фарфоро-фаянсовой, керамической и других отраслей промышленности.

Гипсовые вязущие, состоящие преимущественно из α -полугидрата сульфата кальция и характеризующиеся маркой выше Г-7, часто называют *высокопрочным или техническим гипсом*.

Гипсовые вязущие, применяемые в хирургии и стоматологии называют *медицинским гипсом*. Это вязущее должно быть марки не ниже Г-4.

Ангидритовыми вязущими веществами называют порошкообразные материалы, состоящие из природного или полученного обжигом ангидрита и активизаторов твердения. Различают собственно ангидритовое вязущее (цемент) и высокообжиговый гипс (эстрих-гипс).

Схема классификации гипсовых вязущих по способу получения представлены на рисунке 3.

2.1.2. Сырье и технология производства гипсовых вязущих

Сырьем для производства гипсовых материалов и изделий являются природные месторождения гипса и ангидрита, а также в небольшой степени месторождения гипсосодержащих пород. Кроме того, в качестве перспективного сырья для получения гипсовых вязущих материалов следует рассматривать гипсосодержащие отходы ряда производств (фосфогипс, фторангидрит, титаногипс, витаминный гипс, борогипс и др.). Природные гипс и ангидрит являются практически мономинеральными горными породами, каждая из которых состоит из одноименного минерала (гипса или ангидрита), обычно с некоторой примесью кварца, карбонатов, глинистого материала, реже битуминозных веществ, пирита и пр. Обычно в земной коре залежи гипса и ангидрита встречаются совместно.

Вязущие вещества

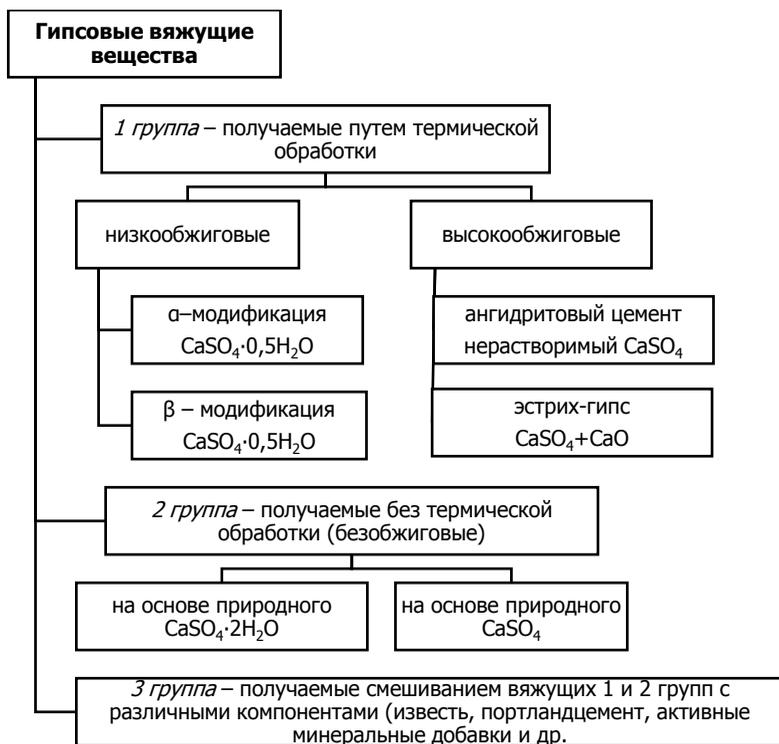


Рисунок 3 – Классификация гипсовых вяжущих по способу Получения

Гипс относится к классу сульфатов и представляет собой двуводный сульфат кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Химический состав чистого гипса, % по массе: CaO – 32,6; SO_3 – 46,5; H_2O – 20,9. Кроме кристаллизационной воды, гипс имеет гигроскопическую влагу, находящуюся на поверхности гипсового камня и в его порах. Кристаллизуется гипс в пластинчатые, столбчатые, игольчатые и волокнистые кристаллы, строение кристаллической решетки слоистое. Гипсовый камень – мягкий минерал, его твердость по шкале Мооса 2, плотность 2200...2400 кг/м^3 .

Чистый гипс – бесцветный и прозрачный, но обычно в связи с наличием примесей имеет серую, желтоватую, розоватую, бурую, иногда чёрную окраску, блеск стеклянный. В зависимости от структуры различают:

- зернистый плотный гипс с сахаровидным изломом, иногда называемый алебастром;

Вязущие вещества

- пластинчатый гипс, залегающий в виде плоских прозрачных кристаллов, называемый гипсовым шпатом;
- тонковолокнистый гипс с шелковистым блеском, сложенный из правильно расположенных нитевидных кристаллов, называемый селенитом.

Ангидрит относится к классу сульфатов и представляет собой безводный сульфат кальция (CaSO_4). Химический состав чистого ангидрита, % по массе: CaO – 41,2, SO_3 – 58,8. Цвет белый, сероватый, реже голубой, розоватый или темно-серый. Во влажной среде медленно поглощает воду и переходит в гипс. Твердость по шкале Мооса 3-3,5; плотность 2900...3100 кг/м^3 .

Гипсосодержащие породы являются смесью мельчайших кристаллов гипса с глинистопесчаным и карбонатным материалом. Эти породы известны под разными названиями: *глиногипс, гипс землистый, гаж, ганч* и др. По своей структуре все эти породы представляют тонкодисперсную механическую смесь или рыхлые, слабосцементированные образования серого, желтоватого или бурого цветов. Истинная плотность материала около 2 г/см^3 , твердость по шкале Мооса менее 1.

Попутные продукты промышленности, содержащие сульфаты кальция (гипсосодержащие отходы), получают при производстве минеральных и органических веществ на предприятиях различных отраслей промышленности (химической, пищевой и др.). В настоящее время насчитывается примерно 50 видов гипсосодержащих отходов. Название гипсосодержащего отхода, как правило, отражает его происхождение, химический и фазовый составы. Наиболее распространённые из них приведены ниже:

- фосфогипс и фосфополугидрат – отход серноокислого производства минеральных удобрений (примерно 20...22 млн. т ежегодно); в зависимости от химического и фазового состава различают апатитовый и фосфоритовый фосфогипс;
- борогипс – значительный по объёму отход (более 0,5 млн. т/год) серноокислого производства борной кислоты;
- фторогипс – отход серноокислотного производства плавиковой кислоты из полевого шпата; в состав этого отхода входят до 70% растворимого ангидрита, 20% двуhydrата и полугидрата сульфата кальция; 2...6% плавикового шпата.

В зависимости от количества примесей, гипсовое сырьё по ГОСТ 4013 делится на 4 сорта. Сравнительные параметры оценки сырья в России и некоторых странах представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сырье для производства гипсовых вяжущих

Россия ГОСТ 4013		Германия		Япония	
Характеристика сырья					
Сорт гипсового камня	Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Сорт гипсового камня	Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Сорт гипсового камня	Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %
I	95	Белый	96,76	Класс А	$\geq 94,0$
II	90				
III	80	Серый	98,5	Класс Б	$\geq 91,0$
IV	70				

Технологический процесс производства гипсовых вяжущих состоит в измельчении гипсового камня (дроблении и помоле) и тепловой обработке (дегидратации). Степень измельчения гипсового камня перед тепловой обработкой определяется типом теплового аппарата. В запарочные аппараты материал подают кусками размером до 400 мм, во вращающиеся печи – 10 ... 35 мм, а в варочные котлы – в виде порошка. Используемые технологические схемы получения гипсовых вяжущих отличаются одна от другой видом и последовательностью основных операций. Наиболее распространенные технологические схемы условно можно представить следующим образом:

1. Дробление → помол → варка
2. Дробление → сушка → помол → варка
3. Дробление → сушка + помол → варка
4. Дробление → помол → варка → помол
5. Дробление → сушка + помол → варка → помол
6. Дробление → обжиг → помол
7. Дробление → обжиг + помол
8. Дробление → запаривание → варка

Первые пять схем используют при производстве низкообжиговых вяжущих в гипсоварочных котлах, тепловая обработка материала в которых носит название варки. Наиболее простая схема 1, но ее применение возможно лишь при сухом сырье. Если влажность сырья превышает 1 %, то перед помолом его необходимо сушить (схема 2). Целесообразно совмещение этих двух операций в одном технологическом аппарате (схема 3). Для улучшения качества продукции желателен вторичный помол полуводного гипса, выходящего из варочных котлов (схемы 4 и 5). Схему 6 используют как

Вяжущие вещества

при производстве высокообжиговых, так и низкообжиговых гипсовых вяжущих во вращающихся печах, а схему 7 – в аппаратах совмещенного помола и обжига. Схема 8 предназначена для получения гипса повышенной прочности на основе а-модификации полугидрата. Выбор технологической схемы и типа аппарата для тепловой обработки зависит от масштабов производства, свойств сырья, требуемого качества продукции и других факторов.

Наибольшее распространение получило производство гипсовых вяжущих в гипсоварочных котлах периодического действия. Производство варочного гипса может осуществляться по двум схемам: без подсушки и с предварительной подсушкой сырья.

Схема производства без подсушки сырья.

Гипсовый камень со склада сырья подается опрокидными вагонетками к дробильному отделению гипсоварочного цеха. Дробление осуществляется преимущественно щековыми или молотковыми дробилками. После дробилки гипсовая щебенка с кусками размером до 40-50 мм по наклонному желобу (течке) или при помощи транспортера (в зависимости от того, расположены ли помольные аппараты ниже или выше дробилки) подается непосредственно к помольным машинам, или в бункеры, питающие эти машины.

Измельченный в мельницах тонкого помола материал многоковшовым элеватором загружается в бункеры над варочными котлами.

Питание варочных котлов гипсовым порошком из бункеров происходит самотеком и регулируется шиберным затвором. Загрузка продолжается 30-40 мин, причем она осуществляется не сразу, а в два-три приема (на $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ и полный объем загрузки котла). Каждая последующая догрузка котла производится после того, как загруженная часть сырья доведена до стадии «кипения».

Вяжущие вещества

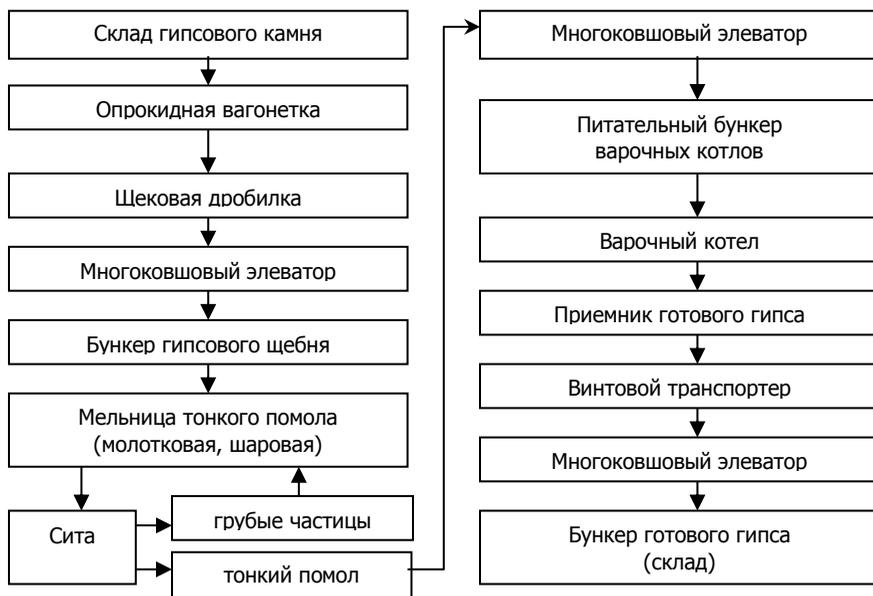


Рисунок 4 – Схема производства гипсового вяжущего без предварительной подсушки сырья

Общий цикл варки гипса в котлах колеблется от 1 до 2,5 час и максимальная температура материал в момент выгрузки, в зависимости от свойств сырья и предъявляемых к вяжущему требований, колеблется в интервале между 140 и 180°C.

Из варочного котла гипс самотеком поступает в приемник готовой продукции (камеру охлаждения или томления), откуда тем или иным транспортирующим приспособлением (винтовым транспортером, многоковшовым элеватором или др.) передается на склад.

Схемы производства с подсушкой сырья.

В зависимости от способа осуществления подсушки сырья различают следующие две схемы производства. В первом случае гипсовый камень после дробления на щековой дробилке подвергается сушке в сушильном барабане, а затем всем тем же процессам, что и при схеме без подсушки, т. е. тонкому помолу и варке в варочном котле. В другом случае, дробленая щебенка подается элеватором в расходный бункер мельницы совмещенного помола и сушки (питание мельницы производится непрерывно тарельчатым питателем).

Измельченный и высушенный гипс в виде тонкого порошка уносится потоком подаваемых под ротор мельницы горячих газов, охлаждается в пылеосадительных аппаратах (циклонах, батарейных и рукавных

фильтрах) и винтовым транспортером распределяется по бункерам над варочными котлами. В дальнейшем процесс во всем тождественен описанному ранее. Схема производства с одновременным помолом и подсушкой сырья в мельница «Клаудиус-Петерс» представлена на рисунке 5.

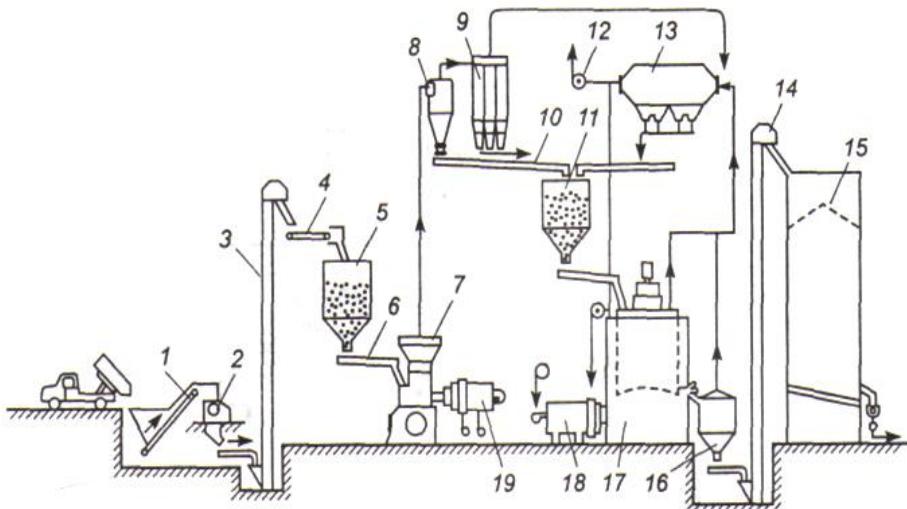


Рисунок 5 – Технологическая схема производства строительного гипса с использованием гипсоварочного котла
 1,4,6,10 – питатель; 2 – дробилка; 3 – элеватор; 5 – бункер гипсовой щебенки; 7 – мельница «Клаудиус-Петерс»;
 8 – сдвоенный циклон; 9 – батарейный циклон; 11 – бункер гипсовой муки; 12 – центробежный вентилятор;
 13 – электрофильтр; 14 – элеватор; 15 – силос гипсового вяжущего; 16 – камера (бункер) томления; 17 – гипсоварочный котел; 18,19 – топка.

Преимуществами схемы производства с предварительной сушкой сырья являются: отсутствие влияния на работу предприятия метеорологических условий, повышение производительности помольного оборудования, сокращение цикла варки гипса (до 1 часа) вследствие питания варочных котлов нагретым порошком и уменьшение расхода топлива на единицу продукции, благодаря использованию тепла отходящих газов варочных котлов для сушки и нагрева гипсового порошка. Температурный график варки гипса (с предварительной подсушкой материала) показан на рисунке 6.

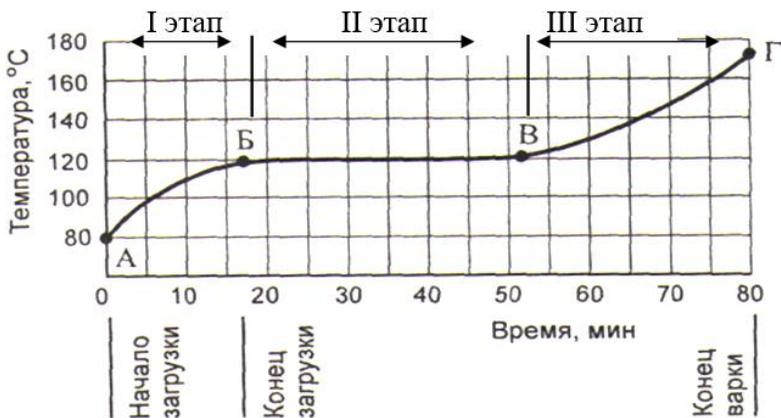


Рисунок 6 – Температурная кривая варки гипса

На рисунке 6 видны три основных этапа «варки» гипса – «А-Б», «Б-В», «В-Г». На I этапе происходит нагрев порошка от его температуры при загрузке до температуры начала интенсивной дегидратации гипса.

Второй участок характеризуется почти горизонтальной площадкой «Б-В» на кривой варки и соответствует процессу обезвоживания и испарению кристаллизационной (гидратной) воды. Этот период внешне характеризуется «кипением массы».

Третий участок «В-Г» характеризуется быстрым подъемом температуры и резким снижением интенсивности реакций дегидратации. По мере прекращения парообразования и увеличения плотности полученных продуктов дегидратации гипса масса уплотняется и снижается ее уровень в котле (первая «осадка» порошка). Вторая «осадка» наблюдается в последний период варки и соответствует обезвоживанию полугидрата сульфата кальция до растворимого безводного сульфата кальция (ангидрита).

Схема производства строительного гипса с использованием аппаратов совмещенного помола и обжига

Производство гипсовых вяжущих в этих аппаратах, в общем случае, заключается в совмещенном обжиге и помоле гипсового сырья в шахтных, шаровых и других мельницах.

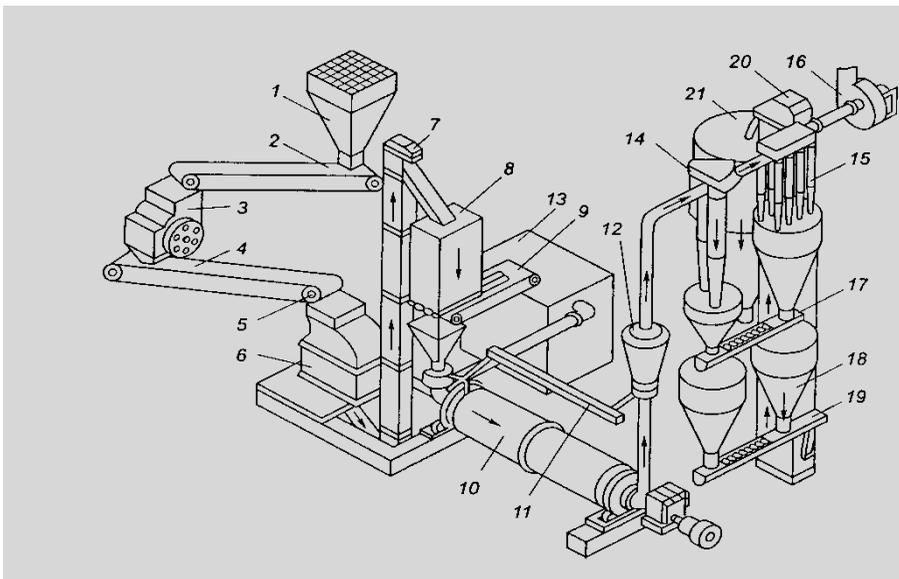


Рисунок 7 – Технологическая схема производства строительного гипса с использованием шаровой мельницы для совмещенного обжига и помола

- 1 – приемный бункер; 2,4 – ленточный транспортер; 3 – дробилка щековая; 5 – магнитный сепаратор; 6 – дробилка молотковая; 7 – элеватор; 8 – бункер; 9 – барабанный затвор; 10 – шаровая мельница; 11 – винтовой конвейер возврата материала; 12 – воздушный сепаратор; 13 – топка; 14 – система пылеосаждения I ступени; 15 – система пылеосаждения II-система; 16 – вентилятор; 17,19 – винтовой конвейер; 18 – промежуточный бункер; 20 – элеватор; 21 – бункер готового вяжущего

Процесс производства состоит из следующих технологических переделов:

- дробление гипсового камня в щековых, конусных и других дробилках;

Вяжущие вещества

- совмещенные тонкое измельчение и обжиг гипса в шахтных, шаровых и других мельницах при температуре входящих в мельницу газов 600...700°C;
- осаждение измельченного и обожженного материала в газоочистительных аппаратах;
- транспортирование готового вяжущего на склад.

Существенные отличия от предыдущих схем имеют технологические схемы производства гипсового вяжущего а – модификации. Вяжущее, состоящее в основном из а-модификации полуводного сульфата кальция, получаемое термической обработкой двухводного гипса в герметических аппаратах под давлением пара или кипячением его в водных растворах некоторых солей с последующей сушкой и измельчением в тонкий порошок, называют *высокопрочным гипсом*.

Высокопрочный гипс можно изготавливать различными способами. Их сущность состоит в том, что сырье (в виде мелкой щебенки или порошка) первоначально подвергают тепловой обработке, при которой из двухводного гипса выделяется кристаллизационная вода в капельножидком состоянии, и он переходит в а-полугидрат, имеющий вид крупных, коротких, плотных кристаллов. Затем полученный материал сушат в условиях, исключающих возможность гидратации полугидрата, после чего его измельчают.

В зависимости от характера тепловой обработки все известные способы производства высокопрочного гипса разделяют: 1) на автоклавные, основанные на обезвоживании гипса в среде насыщенного пара под давлением выше атмосферного в герметических аппаратах; 2) на термообработку в жидких средах, когда гипс обезвоживается в процессе кипячения в водных растворах некоторых солей при атмосферном давлении.

Автоклавные способы в свою очередь разделяют на такие, при которых:

- 1) обезвоживание осуществляется в автоклаве, а сушка продукта в специальном аппарате;
- 2) обезвоживание и сушка проводятся в одном аппарате.

Кроме того, при одних способах в аппараты для обезвоживания гипса пар подается извне, а при других пар образуется в аппарате при испарении воды из гипса во время его нагревания («самозапаривание» гипса).

Технологическая схема производства высокопрочного гипса с дегидратацией и сушкой материала в одном аппарате приведена на рисунке 8. В соответствии с этой схемой гипсовый камень в кусках размером до 400 мм в поперечнике загружается на полочные вагонетки и подвергается тепловой обработке (пропариванию и сушке) в горизонтальном цилиндрическом автоклаве. Процесс «запаривания»

гипсового щебня производится «острым» паром при давлении до 0,6 МПа. Сушка пропаренного щебня осуществляется за счет тепла, передаваемого перегретым паром (давлением до 1,4 МПа) через стенки регистров.

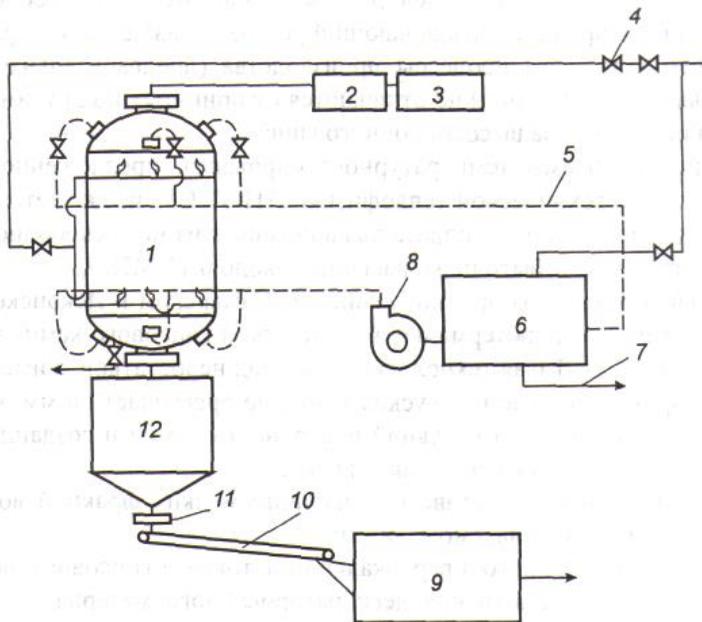


Рисунок 8 – Технологическая схема производства высокопрочного гипса с совмещенными процессами дегидратации и сушки материала в автоклаве

1 – автоклав; 2 – грохот; 3 – дробилка; 4 – паропровод;
5 – контур подачи теплоносителя; 6 – калорифер; 7 – труба для отвода конденсата; 8 – вентилятор; 9 – мельница; 10 – конвейер; 11 – дисковый питатель

Недостатком демпферных установок является резкое снижение в них температуры материала («температурный провал») при сбросе давления в аппарате после дегидратации. Охлаждение материала приводит к образованию, так называемого, «вторичного» двуhydrата сульфата кальция вследствие взаимодействия полугидрата с оставшейся в порах обработанного щебня капельно-жидкой водой.

В настоящее время созданы технологии получения высокопрочного гипса, характеризующиеся отсутствием недостатка предыдущего способа.

Производство высокообжиговых вяжущих материалов.

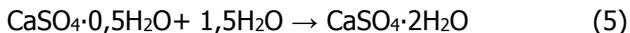
Ангидритовый цемент получают по технологии предложенной П.П. Будниковым, путем обжига двухводного гипса при температуре 600...700° и последующего тонкого помола его вместе с различными активизаторами схватывания и твердения. В качестве активизаторов (катализаторов) твердения применяют преимущественно известь гашеную или негашеную (2...5% массы ангидрита), основной доменный шлак (10...15%) и доломит, обожженный при 800...900°С (3...8%). Можно также употреблять различные сульфатные соединения, например, бисульфат и сульфат натрия – 0,6%, медный и железный купорос – 9,1% и др.

Сульфатные соединения не рекомендуется применять при наличии в ангидрите сернистого кальция, так как объем ангидритового цемента в этом случае будет при твердении изменяться неравномерно. Влажность активизатора не должна превышать 1%. В нем не должно содержаться никаких посторонних примесей.

Эстрих-гипс производится путем обжига гипсового сырья (двухводного гипса или ангидрита). Отличительной особенностью производства кальцинированного гипса по сравнению с производством ангидритового цемента является отсутствие добавления активизаторов и более высокая температура обжига (900° и выше).

2.1.3 Твердение гипсовых вяжущих веществ

Химизм твердения гипса заключается в переходе полуводного сульфата кальция при затворении его водой в двухводный:



Внешне это выражается в превращении пластичного теста в твердую камнеподобную массу. Причина такого поведения гипса заключается в том, что полуводный гипс растворяется в воде почти в 4 раза лучше, чем двухводный (растворимость соответственно 8 и 2 г/л в пересчете на CaSO₄). При смешивании с водой полуводный гипс растворяется до образования насыщенного раствора и тут же гидратируется, образуя двугидрат, по отношению к которому раствор оказывается пересыщенным. Кристаллы двухводного гипса выпадают в осадок, а полуводный вновь начинает растворяться и т. д. (рисунок 9). В дальнейшем процесс может идти по пути непосредственной гидратации гипса в твердой фазе. Конечной стадией твердения, заканчивающегося через 1...2 ч, является образование кристаллического сростка из достаточно крупных кристаллов двухводного гипса. Часть объема этого сростка занимает вода (точнее,

Вяжущие вещества

насыщенный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде), не вступившая во взаимодействие с гипсом. Если высушить затвердевший гипс, то прочность его заметно (в 1,5..,2 раза) повысится за счет дополнительной кристаллизации гипса из указанного выше раствора по местам контактов уже сформированных кристаллов. При повторном увлажнении процесс протекает в обратном порядке, и гипс теряет часть прочности. Причина наличия свободной воды в затвердевшем гипсе объясняется тем, что для гидратации гипса нужно около 20 % воды от его массы, а для образования пластичного гипсового теста для гипса β -модификации 50...60 % воды; α -модификации примерно 30...40%. (Последний показатель называют *водопотребностью*. Очевидно, что после затвердевания такого теста (т. е. после завершения гидратации) в нем останется 30...40 % (от массы гипса) свободной воды, что составляет около половины объема материала. Этот объем воды образует поры, временно занятые водой, а пористость материала, как известно, определяет многие его свойства (плотность, прочность, теплопроводность и др.).

Истинная плотность полуводного гипса = 2,65...2,75 г/см³);
насыпная плотность – 800... 1100 кг/м³.

Стандартная консистенция (*нормальная густота*) характеризуется диаметром расплыва гипсового теста, вытекающего из цилиндра при его поднятии. Диаметр расплыва должен быть равен (180±5) мм. Количество воды является основным критерием определения свойств гипсового вяжущего: времени схватывания и предела прочности. *Нормальная густота* выражается в процентах как отношение массы воды, необходимой для получения гипсовой смеси стандартной консистенции, к массе гипсового вяжущего в граммах.

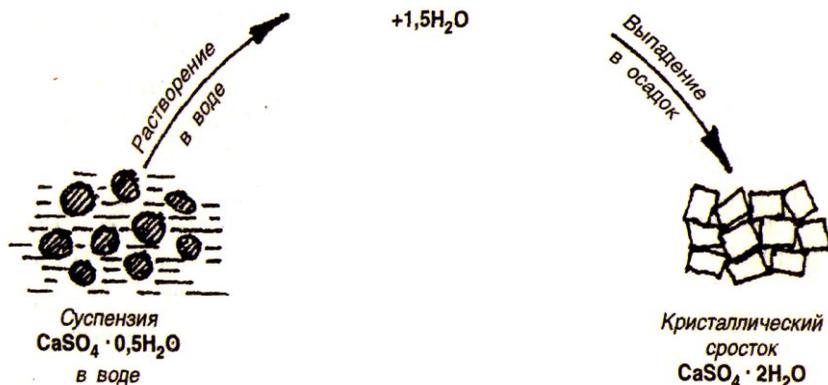


Рисунок 9 – Схема твердения гипса

2.1.4 Оценка качества и область применения гипсовых вяжущих.

По срокам схватывания, определяемым на приборе Вика, гипс делят на три группы (А, Б, В):

Вид вяжущего	Индекс сроков твердения	Сроки схватывания, мин	
		начало, не ранее	конец, не позднее
Быстротвердеющий	А	2	15
Нормальнотвердеющий	Б	6	30
Медленнотвердеющий	В	20	Не нормируется

Сроки схватывания определяются началом и концом схватывания. *Начало схватывания* определяют числом минут, истекших от момента добавления вяжущего к воде до момента, когда свободно опущенная игла после погружения в тесто первый раз не доходит до поверхности пластинки; *конец схватывания* – когда свободно опущенная игла погружается на глубину не более 1 мм. Замедляют схватывание гипса добавкой столярного клея, технических лигносульфонатов (ЛСТ), полимерных дисперсий (например, ПВА) и др.

Марку гипса определяют испытанием на сжатие и изгиб стандартных образцов-балочек 4x4x16 см спустя 2 ч после их формования. За это время гидратация и кристаллизация гипса заканчивается. Фактическое значение прочности испытуемых образцов-балочек называется *активностью*.

Марка – активность образцов-балочек, округленная в меньшую сторону до номинального ряда. Установлено 12 марок гипса по прочности от Г-2 до Г-25 (цифра показывает нижний предел прочности при сжатии данной марки гипса):

Марка	Г-2	Г-3	Г-4	Г-5	Г-6	Г-7	Г-10	Г-13	Г-16	Г-19	Г-22	Г-25
Предел прочности, МПа, не менее:												
при сжатии	2	3	4	5	6	7	10	13	16	19	22	25
при изгибе	1,2	1,8	2	2,5	3	3,5	4,5	5,5	6	6,5	7	8

Вяжущие вещества

Тонкость помола – отношение массы, оставшейся на сите с отверстиями 0,2 мм, к массе первоначальной пробы, определенное в процентах. По тонкости помола гипсовые вяжущие делят на три группы:

Вид вяжущего	Индекс степени помола	Максимальный остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм, %, не более
Грубого помола	I	23
Среднего помола	II	14
Тонкого помола	III	2

Маркируют гипсовые вяжущие по всем трем показателям: скорости схватывания, тонкости помола и прочности. Например, гипсовое вяжущее Г-7АП – быстротвердеющее (А), среднего помола (II), прочность на сжатие не менее 7 МПа.

Вяжущие вещества

Таблица 3 – Классификация и области применения гипсовых вяжущих

Вид вяжущих	Область применения
Обжиговые неводостойкие (воздушные) гипсовые вяжущие вещества	
Гипсовое вяжущее марок Г2...Г-7 (строительный гипс)	Изготовление строительных растворов, изделий и деталей, для получения смешанных гипсовых вяжущих
Гипсовое вяжущее марок Г-7...Г-25 (формовочный, медицинский, технический, высокопрочный гипсы)	В керамической (фарфоро-фаянсовой) промышленности для изготовления капов, форм и моделей, в автомобильной и авиационной промышленности, а также в точном машиностроении при изготовлении форм для литья цветных металлов и сплавов. Для медицинских целей: в ортопедии для изготовления хирургических повязок, лангет и муляжных слепков, в стоматологии при снятии оттисков для зубных протезов. Для строительных целей, в том числе декоративных и архитектурных деталей, саморазравнивающихся стяжек под полы, строительных растворов Для получения смешанных гипсовых вяжущих
Супергипс (Г-22...Г-25)	Стоматология, медицинские цели, ювелирное производство
Ангидритовый цемент (ангидритовое вяжущее)	Кладочные растворы, устройство стяжек под полы, изготовление строительных изделий и деталей, изготовление искусственного мрамора, для получения смешанных ангидритовых вяжущих
Эстрих-гипс или высоко-обжиговый гипс	
Специальные ангидритовые обжиговые вяжущие (отделочный ангидритовый цемент)	Отделочные растворы, архитектурно-строительные изделия, искусственный мрамор
Безобжиговые вяжущие	
Ангидритовый цемент (ангидритовое вяжущее)	Строительные растворы, изготовление строительных изделий для стен малоэтажных зданий, архитектурных деталей
Гипсовый цемент	

Окончание таблицы 3

Смешанные гипсовые вяжущие вещества	
а) водостойкие	
Гипсоцементно-пуццолановые и гипсоцементношлако-пуццолановые вяжущие	Приготовление строительных растворов и бетонов, способных к гидравлическому твердению; изготовление строительных изделий, деталей и конструкций, в том числе несущих; устройство саморазравнивающихся стяжек под полы и др.
Композиционные гипсовые вяжущие	
Композиционные ангидритовые вяжущие	
Гипсоизвестково-шлаковые вяжущие	Изготовление мелкоштучных строительных изделий и растворов
б) неводостойкие	
Гипсоизвестковые вяжущие	Изготовление мелкоштучных строительных изделий и растворов
Гипсошлаковые	

Плотность затвердевшего гипсового камня низкая (1200...1500 кг/м³) из-за значительной пористости (60...30 % соответственно). Гипсовое вяжущее – одно из немногих вяжущих, расширяющихся при твердении: увеличение в объеме достигает 0,2 %. Эта особенность гипсовых вяжущих позволяет применять их без заполнителей, не боясь растрескивания от усадки. При увлажнении затвердевший гипс не только существенно (в 2...3 раза) снижает прочность, но и проявляет нежелательное свойство – ползучесть (медленное необратимое изменение размеров и формы под нагрузкой). Характер жидкой среды во влажном гипсе – нейтральный (pH = 6,5...7,5), и она содержит ионы Ca⁺² и SO⁻²₄, поэтому стальная арматура в гипсе корродирует.

2.2. Магнезиальные вяжущие вещества

2.2.1. Сырье и технология производства магнезиальных вяжущих

Магнезиальные вяжущие вещества (каустический магнезит и каустический доломит) – тонкодисперсные порошки, активной частью которых является оксид магния. Получают магнезиальные вяжущие умеренным (до 700...800° С) обжигом магнезита MgCO₃, реже доломита CaCO₃·MgCO₃. При этом карбонат магния диссоциирует с образованием оксида магния:

Вяжущие вещества



а карбонат кальция CaCO_3 (в доломите) остается без изменения и является балластной частью вяжущего. Обожженный продукт размалывают.

Процесс производства каустического магнезита и каустического доломита состоит из дробления, обжига сырья и размол продукта обжига. Обжиг ведут в шахтных или вращающихся печах. Магнезит при обжиге декарбонизируется и превращается в MgO . Температура обжига магнезита в шахтных печах $750\text{...}800^\circ\text{C}$, во вращающихся – до 1000°C . Для получения каустического доломита процесс обжига следует вести так, чтобы продукт содержал возможно больше MgO и минимальное количество ($1\text{...}2\%$) CaO . Практически обжиг каустического доломита идет при температуре $650\text{...}750^\circ\text{C}$. Размол продукта обжига осуществляют в шаровых мельницах. Остаток на сите № 02 должен быть не более 5%, а через сито № 008 должно проходить не менее 75% частиц. Из-за высокой гигроскопичности каустический магнезит не подлежит длительному хранению.

Особенностью магнезиальных вяжущих по сравнению с другими является то, что для их затворения используют растворы солей (хлористого или серноокислого магния), а не воду. При затворении MgO водой реакция начинается лишь спустя некоторое время, но через 3...4 ч температура достигает максимума, вода закипает, процесс гидратации прекращается, а тесто растрескивается. Наиболее распространенным затворителем магнезиальных вяжущих является раствор $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в этом случае гидратация протекает значительно быстрее:



2.2.2. Оценка качества и применение магнезиальных вяжущих.

Твердеет каустический магнезит сравнительно быстро. Схватывание его должно наступать не ранее 20 мин, а конец – не позднее 6 ч с момента затворения. Темп нарастания прочности высокий. Обычно в возрасте 1 сут прочность магнезиальных растворов и бетонов достигает 30...50%, а в возрасте 7 сут – 60...90% максимальной. Через 28 сут хранения на воздухе прочность трамбованного раствора состава 1:3 (вяжущее: песок) достигает 40...60 МПа.

Магнезиальные вяжущие веществ применяют главным образом в смеси с древесными заполнителями (опилками, стружкой). Древесный заполнитель прочно сцепляется с твердеющим магнезиальным

вяжущим, образуя прочный камень, стойкий к разложению и загниванию. Магнезиальные вяжущие служат для изготовления ксилолита, фибролита, теплоизоляционных материалов, устройства теплых и износостойких полов, ступеней и т. д.

2.3. Строительная воздушная известь

2.3.1. Сырье и технология производства воздушной извести.

Воздушная строительная известь – вяжущее, получаемое путем обжига карбонатных пород.

Сырьем для получения извести служат широко распространенные осадочные горные породы: известняки, мел, доломиты, состоящие преимущественно из карбоната кальция (CaCO_3) и содержащие не более 6...8 % глинистых примесей. При обжиге карбонат кальция и карбонат магния переходят соответственно в оксид кальция и магния с выделением углекислого газа:



После прокаливания куски, теряя с углекислым газом 44 % своей массы, становятся легкими и пористыми. При смачивании водой они бурно реагируют с ней, превращаясь в тонкий порошок, а при избытке воды в пластичное тесто. Этот процесс, сопровождающийся сильным выделением теплоты и разогревом воды вплоть до кипения, называют *гашением извести*. Образующееся при избытке взятой воды пластичное тесто используют в качестве вяжущего.

Производство воздушной извести заключается: в добыче сырья, подготовке сырья и топлива к обжигу (дробление и классификация), обжиге сырья, превращении продукта обжига в порошок путем гашения или помола, упаковку. Принципиальная технологическая схема производства комовой негашеной извести представлена на рисунке 10.

Загружаемые в шахтную печь куски известняка имеют обычно размеры 60...200 мм. При обжиге во вращающихся печах размеры кусков должны быть 5...20 или 20...40 мм, поэтому известняк, поступающий из карьера, подвергают дроблению. Выбор дробильного агрегата зависит от вида сырья.

Обжиг известняка производят в шахтных или вращающихся печах при температуре 1000...1200° С. Выходящий из печи обожженный материал – комовая негашеная известь – транспортируется на склад вагонетками или конвейерами. Неравномерность обжига может привести к образованию в извести недожога и пережога. *Недожог* (неразложившийся CaCO_3), получающийся при слишком низкой температуре обжига,

снижает качество извести, так как не обладает вяжущими свойствами. *Пережог* образуется при слишком высокой температуре обжига в результате сплавления CaO с примесями кремнезема и глинозема. Зерна пережога медленно гасятся и могут вызвать растрескивание и разрушение уже затвердевшего материала.

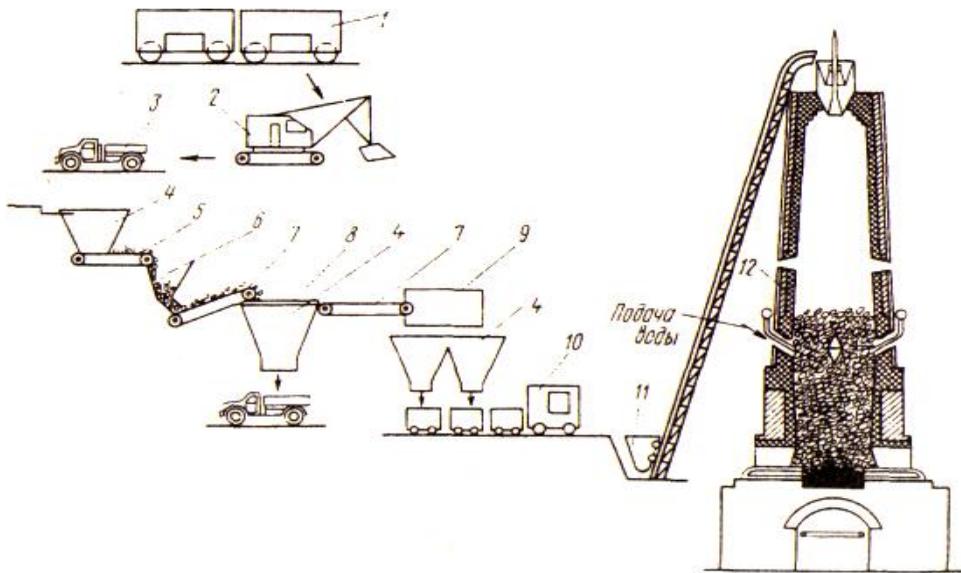


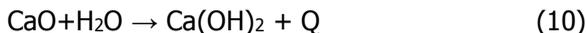
Рисунок 10 – Схема производства комовой негашеной извести:
 1 – вагоны с известняком; 2 – экскаватор; 3 – автомобиль-самосвал;
 4 – бункер; 5 – питатель; 6 – щековая дробилка; 7 – конвейер;
 8 – сито; 9 – цилиндрическое сито; 10 – вагонетки; 11 – скиповый
 подъемник; 12 – шахтная печь

Комовая негашеная известь может отгружаться потребителю или подвергаться дальнейшей переработке на заводе до порошкообразного состояния. В отличие от других вяжущих воздушная известь превращается в порошок не только при помоле, но и самопроизвольно рассыпается при затворении ее водой (при гашении). Из комовой негашеной извести получают различные продукты: при помоле – молотую негашеную известь и при гашении – гашеную известь. Виды воздушной извести по характеру обработки представлены на рисунке 11.

Помол извести осуществляют в шаровых мельницах, при этом для облегчения помола комовую известь предварительно дробят до зерен размером 15...20 мм.

Вяжущие вещества

Гашение – особый технологический процесс, используемый только в производстве извести. Этот процесс протекает по реакции:



При гашении извести выделяется значительное количество теплоты – 1160 кДж на 1 кг оксида кальция. Теплоты, выделяющейся при гашении 1 кг извести (1160 кДж), достаточно, чтобы нагреть до кипения 3,5...4 л воды.



Рисунок 11 – Виды воздушной извести

Выделяющаяся теплота вызывает кипение воды, поэтому негашеную известь называют *кипелкой*. Проникая в глубь зерен, вода вступает в химическое взаимодействие с CaO, и теплота, выделяющаяся при этом, превращает воду в пар. Резкое увеличение объема пара по сравнению с объемом жидкости вызывает внутренние растягивающие напряжения в зернах извести и их разрушение.

Для гашения извести в *пушонку* теоретически необходимо 32,13% воды от массы кипелки. Практически воды берут в 2...3 раза больше, так как значительная часть ее испаряется. При недостатке воды происходит перегрев массы и «перегорание» извести, в результате которого отдельные ее зерна, не успевшие погаситься, приобретают плотную структуру, трудно поддаются дальнейшей гидратации, а в изделиях вызывают снижение прочности вследствие запоздалого гашения.

Количество воды, необходимое для гашения извести в *тесто*, зависит от качества извести, способа гашения и других факторов. В среднем оно составляет около 2,5 л на 1 кг кипелки. Чем жирнее известь,

Вяжущие вещества

тем больше требуется воды. Содержание воды в известковом тесте обычно не превышает 50%. Для гашения извести в *известковое молоко* воды берут в 8...10 раз больше, чем теоретически необходимо.

Процесс гашения протекает медленно вследствие образования на поверхности известковых частиц тестообразного слоя, препятствующего доступу воды к непогасившимся внутренним слоям. Для ускорения процесса гашения извести рекомендуется механическое воздействие – перемешивание, вибрирование, так как при этом с непрореагировавших частиц срывается оболочка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гашение горячей водой с температурой 40...50 $^{\circ}\text{C}$.

Для гашения используют гидраторы непрерывного или периодического действия, из гасителей периодического действия наибольшее распространение получили гасильные барабаны (рисунок 12).

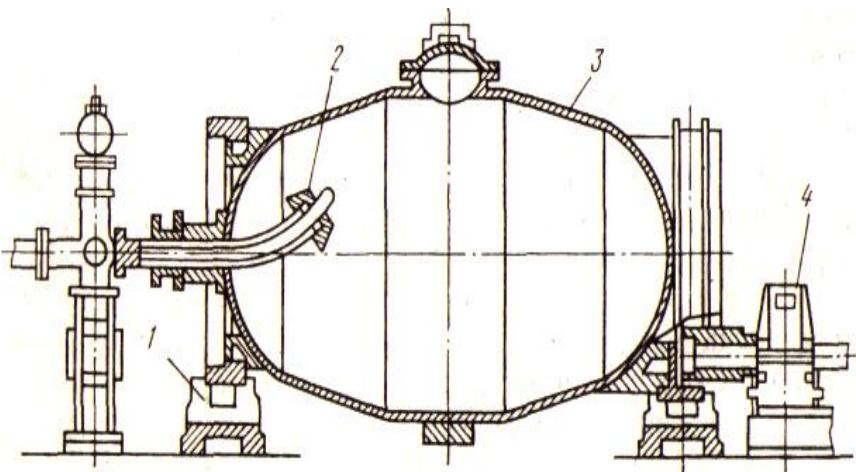


Рисунок 12 – Гасильный барабан периодического действия:
1 – опорные катки; 2 – паровая труба; 3 – корпус; 4 – привод

Общий вид гидратора барабанного типа представлен на рисунке 12.

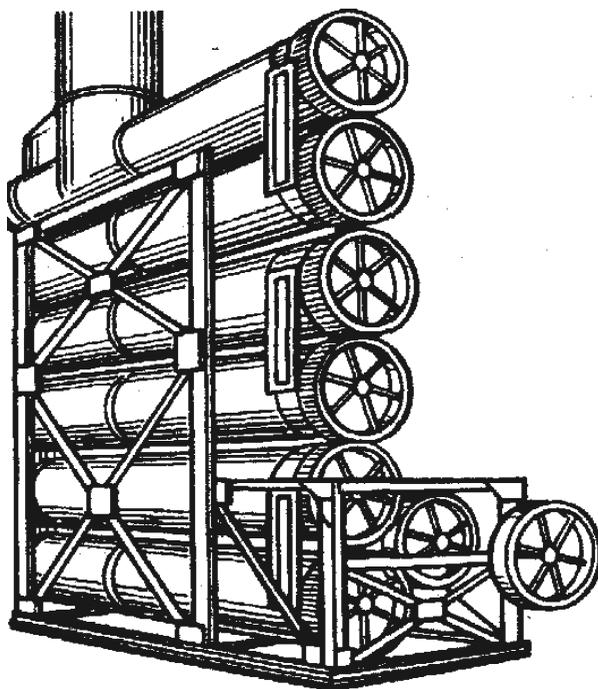


Рисунок 12 – Гидратор барабанного типа

Гидратор представляет собой горизонтально расположенные друг под другом барабаны с одинаковым диаметром. Внутри барабанов находятся вращающиеся валы с насаженными на них под углом лопастями. Смежные барабаны последовательно соединены между собой посредством вертикальных патрубков, через которые гасящийся материал попадает из одного цилиндра в другой.

Заранее измельченная до 3-5 мм комовая известь через приемную воронку попадает в верхний барабан, в котором она смачивается водой и перемещается при интенсивном перемешивании вращающимися лопастями вдоль цилиндра к патрубку, через который движется в следующий нижележащий барабан. Во втором барабане гасящаяся масса перемешивается и одновременно двигается ими в обратном направлении ко второму вертикальному патрубку, через который попадает в третий барабан, и т. д. В результате, двигаясь по зигзагообразному пути из барабана в барабан, при непрерывном перемешивании комовая известь гасится и в виде порошка гидратной извести покидает гидратор через последний вертикальный патрубок. Производительность такого гидратора составляет около 5 т/ч.

2.3.2. Оценка качества и область применения воздушной извести.

Качество извести характеризуется ее активностью, которая определяется содержанием в ней оксидов кальция и магния. Активность извести, равная, например, 85%, означает, что в ней содержится 85% (по массе) CaO. Воздушная известь в зависимости от содержания оксида магния подразделяется на: *кальциевую* – MgO не более 5 %; *магнезиальную* – MgO 5...20 %; *доломитовую* – MgO 20...40 %. (ГОСТ 9179), по содержанию свободных CaO+MgO, определяющих активность извести, CO₂ и непогасившихся частиц, предусмотрено деление негашеной извести на три сорта, а гашеной – на два (таблица 4).

В зависимости от пластичности получаемого продукта различают жирную и тощую известь. Первая быстро гасится, выделяет при гашении много теплоты и дает при этом жирное на ощупь пластичное тесто. Вторая гасится медленно и дает менее пластичное тесто, в котором прощупываются мелкие зерна, не распавшиеся при гашении. Известь по времени гашения подразделяют на *быстрогосящуюся* – не более 8 мин, *среднегсящуюся* – не более 25 мин, *медленногсящуюся* – более 25 мин.

Таблица 4 – Технические требования к извести

Наименование показателя	Норма для извести, %, по массе							
	негашеной						гидратной	
	кальциевой			магнезиальной и доломитовой				
	сорт							
	1	2	3	1	2	3	1	2
Активные CaO + MgO, не менее:								
без добавок	90	80	70	85	75	65	67	60
с добавками	65	55	-	60	50	-	50	40
Активный MgO, не более								
CO ₂ , не более:								
без добавок	3	5	7	5	8	11	3	5
с добавками	4	6	-	6	9	-	2	4
Непогасившиеся зерна, не более	7	11	14	10	15	20	-	-

Твердение гашеной извести (карбонатное) обусловлено одновременным протеканием двух процессов:

- 1) кристаллизации гидрата окиси кальция из насыщенного водного раствора;
- 2) образование карбоната кальция:

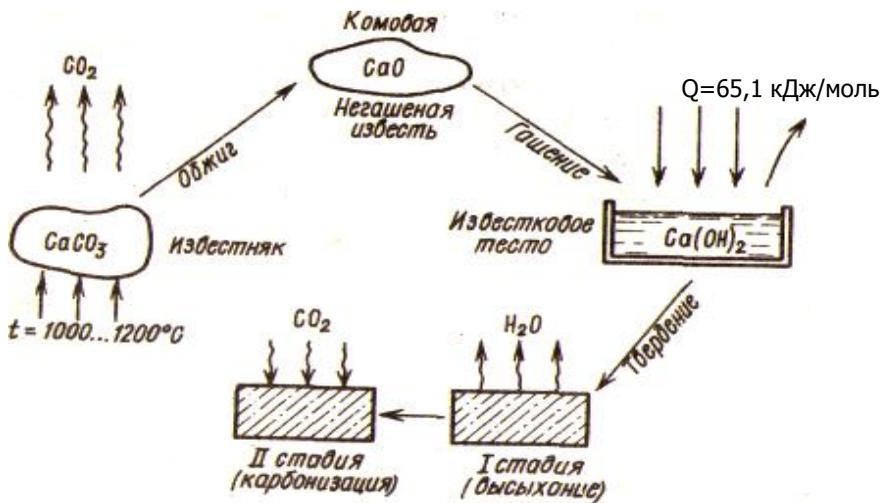


Рисунок 13 – Схема получения, гашения и твердения воздушной извести

При испарении воды тесто загустевает и переходит в камневидное состояние (рисунок 13). Недосток извести – медленное твердение: процесс набора прочности твердеющей известью растягивается на годы и десятилетия. В реальные сроки строительства прочность затвердевшей извести, как правило, не превышает 0,5...2 МПа.

Воздушную известь применяют для приготовления кладочных и штукатурных растворов как самостоятельное вяжущее, так и в смеси с цементом; при производстве силикатного кирпича и силикатобетонных изделий; для получения смешанных вяжущих (известково-шлаковых, известково-золевых и др.) и для красок.

Негашеную известь, особенно порошкообразную, при транспортировании и хранении предохраняют от увлажнения. Порошкообразная известь-кипелка гасится даже влагой, содержащейся в воздухе. Максимальный срок хранения молотой извести в бумажных мешках 25 сут, в герметичной таре (металлические барабаны) – не ограничен.

Вяжущие вещества

Комовую известь транспортируют навалом в закрытых вагонах и автомашинах, порошкообразную – в бумажных мешках, а также в специальных автоцистернах. В таких же цистернах перевозят пушонку и известковое тесто. Хранят комовую известь в сараях с деревянным полом, поднятым над землей на 30 см. Недопустимо попадание на известь воды, так как это может вызвать ее разогрев и пожар. На складах извести тушение пожара водой запрещается.

3. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА.

3.1. Строительная гидравлическая известь и роман-цемент

Строительная гидравлическая известь – продукт умеренного обжига при температуре 900...1100°C мергелистых известняков (содержание глины 8...20 %). В состав гидравлической извести входят свободные оксиды кальция и магния (50...65 %) и низкоосновные силикаты и алюминаты кальция, которые и придают извести гидравлические свойства.

Гидравлическая известь, смоченная водой, полностью гасится, образуя пластичное тесто. В отличие от воздушной она быстрее твердеет, приобретая со временем водостойкость. Однако первые 1...2 недели гидравлическая известь должна твердеть в воздушно-влажных условиях, и только после этого ее можно помещать в воду.

Предел прочности при сжатии затвердевшей гидравлической извести 2...5 МПа. Применяют ее для низкомарочных растворов и бетонов, используемых в том числе и во влажных условиях.

3.2 Цементы

Цемент (в переводе с латинского «битый камень») в настоящее время является одним из основных строительных материалов. Цемент – это собирательное название порошкообразных вяжущих веществ, способных при смешивании с водой (иногда с водными растворами солей) образовывать пластичную массу, переходящую со временем в камневидное состояние.

Цемент не является природным материалом. Его изготовление – процесс дорогостоящий и энергоемкий, однако сегодня невозможно представить себе изготовление бетонных и железобетонных изделий без него.

3.2.1. Развитие и состояние цементной промышленности России

Цементная промышленность России до недавнего времени развивалась по единому плану развития отрасли бывшего СССР.

Отечественная цементная промышленность практически начала создаваться после окончания Великой Отечественной войны. Необходимость восстановления народного хозяйства потребовала организации многотоннажного производства цемента в короткие сроки. Цементные заводы бывшего СССР восстанавливались и строились при использовании мокрого способа производства, т. к. в послевоенные

годы технология сухого способа производства цемента еще только зарождалась.

В середине 50-х годов была разработана печь мокрого способа производства 4,5x170 м производительностью 1200 т. кл./сут. Эта печь стала основным технологическим агрегатом при строительстве новых и расширении действующих производств. Были расширены производства на Белгородском, Коркинском, Пикалевском, Себряковском и Чернореченском заводах, а также построены новые заводы – Ульяновский, Ахангаранский и др.



1)



2)

1 – внешний вид вращающейся печи; 2 – вид печи изнутри
Рисунок 14 – Обжиговое оборудование для производства цемента

В качестве более производительных агрегатов мокрого способа производства клинкера были разработаны вращающиеся печи 5x185 и 5,6x185 м производительностью 1730 и 1820 тонн клинкера в сутки. В 1972 г. на Балаклеяском цементном заводе (Украина) была установлена самая большая печь мокрого способа производства 7x230 м производительностью 3000 тонн клинкера в сутки.

Развитие сухого способа производства клинкера в России началось с реконструкции Спасского завода. Производительность печей возросла до 23-25 т/ч, резко снизился расход топлива. На Липецком цементном заводе была установлена печь 5,0x75,0 м с системой запечных теплообменных устройств, производительностью 75 тонн клинкера в час. Однако доля сухого способа производства цемента в СССР составляла менее 10%.

Такое положение мало изменилось за прошедшие годы перестройки. Одной из основных проблем цементной отрасли России является несовершенство технологического процесса, поскольку российский цемент производится по высокотратным, устаревшим технологиям. Почти 85% клинкера в отечественной цементной

Вяжущие вещества

промышленности производится мокрым способом производства с удельным расходом условного топлива до 200-230 кг.у.т./т, в то время как в промышленно-развитых странах (Япония, ЕС) большая часть клинкера обжигается по сухому способу с расходом 120-130 кг.у.т./т., а в отдельных случаях – 100 кг.у.т./т. В США 80% мощностей ориентированы на сухой способ производства, 20% – на мокрый.

Процесс перехода США с мокрого на сухой способ производства цемента составил около 25 лет: доля мощностей, работающих по технологии сухого производства, была увеличена с 38% до 80% [8].

Технологические линии с печью 4,5х80 м с циклонными теплообменниками и декарбонизатором стали, как правило, основным решением при реконструкции и строительстве новых цементных заводов. В 2011 г. такая линия была закуплена в Китае и использована при модернизации цементного завода Углегорск-цемент в Тацинском районе Ростовской области.

Проводя модернизацию цементной промышленности, Россия первоначально должна приблизиться к структуре США. Только 2 из 190 действующих в России печных агрегатов могут быть отнесены к числу современных –ОПО “Невьянский цементник” (Свердловская область) и ОАО “Серебряков цемент” (Волгоградская область). Технологическая структура печного парка цементной промышленности России представлена в таблице 5.

Таблица 5 – Структура печного парка России.

Типы печей	Доля печей, %	Доля мощностей, %
Мокрые печи (короткие)	33	26
Мокрые печи (длинные)	52	57
Сухие	9	17
Шахтные	6	0
Итого РФ	100	100

За прошедший период развития производства цемента произошли большие изменения в ассортименте и качестве продукции. В 20-30-е годы XX века в основном выпускался портландцемент, имеющий общепромышленное значение. Его производство развивалось наиболее высокими темпами. Этот вид цемента и сейчас занимает основное место в ассортименте продукции.

На основе портландцемента разработан и выпускается широкий спектр цементов с учетом особенностей эксплуатации строительных

Вяжущие вещества

конструкций и сооружений. Так, выпускается быстротвердеющий портландцемент, портландцемент с минеральными добавками, портландцемент для асбестоцементных изделий, сульфатостойкий портландцемент, напрягающий и дорожный портландцемент и другие виды этого вяжущего.

Шлакопортландцемент ранее выпускался в ограниченном количестве на технологических линиях при металлургических заводах. Однако необходимость увеличения производства цемента, разработка технологии использования основных и, особенно, кислых доменных шлаков позволили расширить объем производства шлакопортландцемента. Так, в настоящее время доля производства шлакопортландцемента составляет 24-26 % от общего количества производимого цемента. По уровню производства этого эффективного вида цемента наша страна занимает одно из первых мест в мире.

Проведение научно-исследовательских работ по использованию в составе цементов активных минеральных добавок позволило создать новый класс цементов – пуццолановый портландцемент. Этот вид вяжущего цементные заводы начали выпускать с 1930 г. В 1991 г. его выпуск составил 1,5 % от общего объема производства цемента.

Развитие нефтяной и газовой промышленности потребовало разработки и производства специального вяжущего – тампонажного цемента. Специфические условия службы обусловили необходимость придания новому вяжущему материалу особых свойств. В первую очередь – это высокая начальная прочность цемента при высоком водоцементном отношении.

Были разработаны и освоен выпуск новых видов цементов, обеспечивающих требования промышленности, было также расширено производство сульфатостойкого цемента для гидротехнических и подземных сооружений, работающих в агрессивных средах; высокомарочного портландцемента; разновидностей тампонажного портландцемента, расширяющегося портландцемента; декоративного; особобыстротвердеющего портландцемента для производства сборных железобетонных изделий, пластифицированных цементов и ряда других.

Сегодня отечественная цементная промышленность выпускает более 40 видов цементов на основе портландцементного клинкера, что позволяет удовлетворять требования самых различных отраслей народного хозяйства.

3.2.2. Классификационные признаки цемента.

Цементы – собирательное название гидравлических вяжущих материалов, которые способны при затворении водой после предварительного затвердевания на воздухе продолжать твердеть в воде, сохраняя и наращивая свою прочность. В соответствии с ГОСТ 30515 цементы классифицируют по признакам, представленным в таблице 5.

Таблица 5 – Основные классификационные признаки цемента

Классификационный признак	Вид цемента
По назначению	- общестроительные; - специальные
По виду клинкера	цементы на основе: - портландцементного клинкера; - глиноземистого (высокоглиноземистого) клинкера; - сульфоалюминатного (-ферритного) клинкера.
По вещественному составу	Чистоклинкерные (бездобавочные); с минеральными добавками
По химическому и минералогическому составам	-обыкновенный; -алитовый; -белитовый; -алюминатный; -ферритовый; -алюмоферритовый; - магнезиальный
По прочности на сжатие	классы: 22,5; 32,5; 42,5; 52,5; марки: 200; 300; 400; 500; 550; 600; цементы без нормирования марочной прочности на сжатие
По скорости твердения (общестроительные цементы)	- нормальнотвердеющие – с нормированием прочности в возрасте 2 (7) и 28 сут; - быстротвердеющие – с нормированием прочности в возрасте 2 сут, повышенной по сравнению с нормальнотвердеющими, и 28 сут.
По срокам схватывания	- медленносхватывающиеся — с нормируемым сроком начала схватывания более 2 ч; - нормальносхватывающиеся – с нормируемым сроком начала схватывания от 45 мин до 2 ч; - быстросхватывающиеся – с нормируемым сроком начала схватывания менее 45 мин.

Выпускаются также специальные цементы, к которым предъявляют дополнительные требования по сульфатостойкости, объемной деформации при твердении, тепловыделению, декоративным свойствам. Для каждого цемента регламентируют основное назначение и допустимые области применения.

3.3. Портландцемент

Портландцемент – гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и в воздухе, получаемое путем совместного тонкого измельчения клинкера и необходимого количества гипса. Портландцементный *клинкер* – продукт спекания сырьевой смеси необходимого химического состава, обеспечивающего преобладание после обжига силикатов кальция (60...80%), поэтому портландцемент также называют *силикатным* цементом.

3.3.1. Исходное сырье и состав клинкера

Сырьем для производства портландцементного клинкера служат природные карбонатные (известняки, мел, мергели, известковые туфы и др.) и глинистые (глины, суглинки, лёсс, глинистые сланцы) породы, а также промышленные отходы и попутные продукты других отраслей (доменные шлаки, топливные золы, шлаки ТЭС, нефелиновые шламы и др.).

Для приготовления сырьевой смеси заданного химического состава используются различные *корректирующие добавки*:

- железосодержащие (железные руды, пиритные (колчеданные) огарки, колошниковая пыль и др.),
- кремнеземсодержащие (трепелы, опоки, диатомиты, кварцевый песок, маршалит)
- глиноземсодержащие (высокоглиноземистые глины, бокситы).

Корректирующие добавки вводят с целью получения сырьевой смеси необходимого химического состава. Только в небольшом количестве случаев возможно получение сырьевой смеси (*шихты*) из двух компонентов – карбонатного и глинистого. В большинстве же случаев приходится применять три и даже 4 компонента. Использовать более 5 компонентов для составления шихты нецелесообразно, т.к. очень усложняется технология и возрастает количество используемого оборудования.

При производстве цемента с целью замедления сроков его схватывания в состав цементной шихты, наряду с клинкером, вводится *гипс* – двуводный сульфат кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), содержание которого в цементе определяется качеством породы – гипсового камня. Клинкерный порошок без гипса при смешивании с водой быстро

Вязущие вещества

схватывается и затвердевает в цементный камень, который характеризуется пониженными техническими свойствами.

Предельное содержание SO_3 в цементе регламентируется ГОСТ 10178-85 и 30515-07: не менее 1% и не более 4%.

Для получения цементов применяют так называемые «активные минеральные добавки», которые вводятся в цемент путем их совместного помола с клинкером.

Активная минеральная добавка к цементу – минеральная добавка к цементу, которая в тонкоизмельченном состоянии обладает гидравлическими или пуццоланическими свойствами.

Эти добавки подразделяют на природные и техногенные (побочные продукты промышленных производств).

К *природным* активным минеральным добавкам относятся породы осадочного и вулканического происхождения (трепелы, опоки, вулканические пеплы и туфы, трассы и др.), содержащие, главным образом, кремнезем в аморфном состоянии.

К *искусственным* активным минеральным добавкам относятся гранулированные доменные и термофосфорные шлаки (ГОСТ 3476), нефелиновый (белитовый) шлам, золы-уноса, топливные гранулированные шлаки и золошлаковые смеси.

Содержание в цементе активных минеральных добавок определяется типом цемента и видом добавки и варьирует в широком интервале концентраций *от 0 до 80%*. По ГОСТ 10178, в портландцемент разрешается вводить при помоле до 20% активных минеральных добавок от массы цемента, при этом название цемента не изменяется. Их добавляют в портландцемент для улучшения некоторых его свойств, а также с целью удешевления.

Оценка пригодности горных пород в качестве цементного сырья производится по химическому составу и по физико-механическим свойствам (влажности, прочности, пластичности, размолоспособности, гранулометрическому составу, липкости, способности к размучиванию в воде, фильтруемости (для шламов) и др. свойствам).

К химическому составу карбонатных пород предъявляются следующие требования: содержание CaO не менее 43,5%, содержание SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 должно обеспечивать необходимые значения коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей, ограничивается предельное содержание примесных оксидов MgO , SO_3 и $R_2O = Na_2O + 0,658K_2O$ и иона хлора, а также и P_2O_5 . В глинистых породах содержание CaO не регламентируется, а содержание других оксидов должно находиться в пределах, обеспечивающих получение сырьевой смеси и клинкера в соответствии с ГОСТ 10178.

Вяжущие вещества

Сочетание в сырьевой смеси полезных: CaO ; SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и примесных оксидов: MgO ; Na_2O ; K_2O ; TiO_2 и P_2O_5 должно обеспечивать нормальное протекание процесса клинкерообразования и наилучшие условия эксплуатации печного агрегата.

Химический состав портландцементного клинкера обычно находится в следующих пределах, %: CaO – 63-66; MgO – 0,5-5; SiO_2 – 22-24; Al_2O_3 – 4-8; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,4-1; Fe_2O_3 – 2-4; $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ – 0,2-0,5. Клинкер получают в виде спекшихся гранул размером до 10-20 или 50-60 мм, в зависимости от типа печи.

Химико-минералогический состав клинкера характеризуется содержанием оксидов и минералов, его составляющих, в процентах и выражается коэффициентом насыщения кремнезема SiO_2 оксидом кальция CaO и модулями.

Коэффициент насыщения KH – представляет собой отношение количества оксида кальция, остающегося после полного насыщения глинозема, и оксида железа соответственно до $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ к тому количеству оксида кальция, которое необходимо для полного насыщения кремнезема до $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и характеризующий неполную насыщенность кремнезема оксидом кальция CaO в процессе клинкерообразования. KH вычисляют по формуле:

$$KH = \frac{\text{CaO} - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2,8\text{SiO}_2}, \% \quad (11)$$

Числовое значение KH обычно колеблется от 0,85 до 0,95. Если $KH = 1$, то извести в клинкере достаточно, чтобы весь SiO_2 превратился в $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При $KH < 1$ в клинкере будут присутствовать $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а при $KH = 0,67$ силикаты представлены только $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Силикатный (кремнеземный) модуль n представляет собой отношение процентного содержания в клинкере оксида кремния SiO_2 к сумме процентного содержания оксидов алюминия Al_2O_3 и железа Fe_2O_3 :

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}, \% \quad (12)$$

Величина этого модуля находится в пределах от 1,7 до 3,5. Высокий силикатный модуль показывает, что в клинкере относительно много силикатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, но мало алюминатных соединений.

Вяжущие вещества

Глиноземный (алюминатный) модуль p показывает процентное отношение содержания глинозема Al_2O_3 к содержанию оксида железа Fe_2O_3 :

$$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}, \% \quad (13)$$

Величина этого модуля находится в пределах от 1 до 3. При высоком глиноземном модуле клинкер отличается повышенным содержанием $3CaO \cdot Al_2O_3$ и относительно малым количеством $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

Знание KN , $л$ и p позволяет прогнозировать особенности технологического процесса и свойства цемента. Повышение KN осложняет процесс обжига, чем больше извести в составе сырьевой смеси, тем труднее происходит ее полное усвоение кислотными оксидами. Цементы, полученные из клинкеров с повышенным KN , быстрее твердеют, дают более высокую прочность, однако одновременно снижается их водостойкость.

Цементы с высоким силикатным модулем медленно схватываются и твердеют, но со временем прочность их неуклонно возрастает и через длительные сроки оказывается весьма высокой. Кроме того, повышение силикатного модуля увеличивает стойкость цементов в минерализованных водах. Однако высокий силикатный модуль затрудняет спекание клинкера, а низкий вызывает осложнения при обжиге из-за легкоплавкости сырьевой смеси, сваривания ее в крупные куски и образования на футеровке печи колец (приваров).

Цементы с высоким глиноземным модулем быстрее схватываются и твердеют, но достигнутая в первые сроки прочность в дальнейшем растет мало. Такие цементы менее устойчивы к действию минерализованных вод. Обжиг их затруднен вследствие повышенной вязкости жидкой фазы, что замедляет процесс образования $3CaO \cdot SiO_2$. При малом же значении глиноземного модуля цементы медленно схватываются и твердеют, но дают более высокую конечную прочность. Клинкер в этом случае делается легкоплавким и в печи образуются большие комья.

Минералогический (фазовый) состав клинкера включает в себя четыре основных минерала, (таблица 6) и небольшое количество стеклообразного вещества.

Таблица 6 – Минеральный состав портландцементного клинкера

Наименование минерала	Формула		Количество, %
	химическая	сокращенная	
Трехкальциевый силикат (алит)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	42-65
Двухкальциевый силикат (белит)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15-35
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5-15
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10-20

Интенсивность набора прочности различными минералами клинкера портландцемента представлена на рисунке 14.

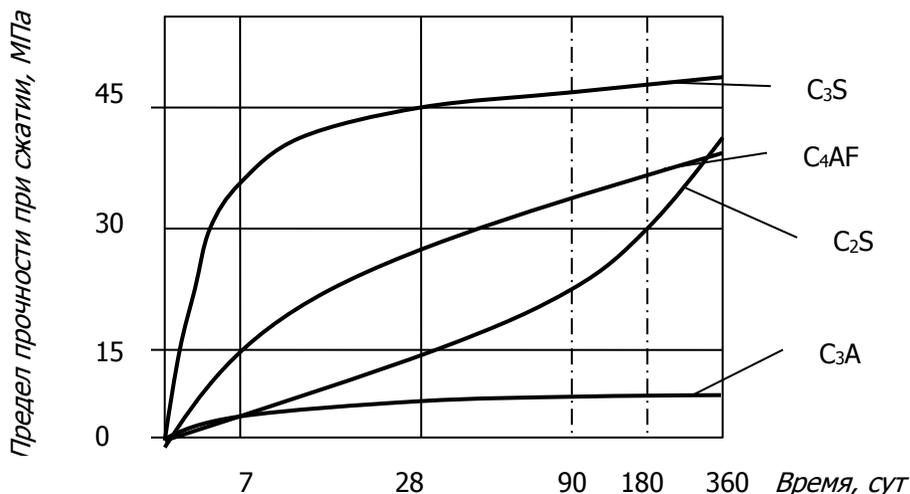


Рисунок 14 – Нарастание прочности минералов клинкера во времени

Максимальной прочностью характеризуются алитовые образцы, минимальной – образцы из трехкальциевого алюмината. Рост прочности происходит интенсивно лишь в первые 7 сут твердения. К 28 сут цементный камень набирает примерно 90% конечной прочности и дальнейшее твердение резко замедляется. Минералогический состав клинкера определяет основные строительно-технологические свойства цемента, что позволяет путем рационального подбора его состава и

Вяжущие вещества

регулирования кристаллической структуры получать материал, удовлетворяющий конкретным эксплуатационным условиям.

Алит – важнейший минерал клинкера, основной носитель его вяжущих свойств. Он обуславливает возможность быстрого твердения цемента и достижения высокой прочности. С увеличением содержания алита в клинкере в интервале 40...70% прочность цемента повышается в линейной зависимости.

Белит взаимодействует с водой значительно медленнее алита и в начальные сроки твердения обладает низкой прочностью. При более длительном твердении – до одного года и более – белит играет важную роль в формировании прочности цементного камня и не уступает алиту по прочностным показателям.

Трехкальциевый алюминат быстро гидратируется, активно участвует в процессах схватывания и твердения, особенно в начальные сроки, но вклад его в конечную прочность цементного камня сравнительно невелик. На гидратацию алюминатов кальция большое влияние оказывает присутствующий в цементе гипс. Быстрая гидратация C_3A может вызвать схватывание молотого клинкера в течение нескольких минут. Этого времени недостаточно для изготовления строительных растворов и бетонов. В присутствии 4...6% гипса образуется практически нерастворимое соединение – трисульфогидроалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ – этtringит, который тормозит дальнейшую быструю гидратацию C_3A за счет образования защитного слоя и замедляет схватывание цемента на 3...5 ч.

При увеличении содержания *алюмоферритов кальция* цементы медленно твердеют, но достигают высокой прочности.

Помимо вышеперечисленных минералов в клинкере может содержаться до 1,5 % пережженной «свободной» *известки*, очень медленно (иногда через несколько лет после изготовления изделия) способной гидратироваться в $Ca(OH)_2$ – *портландит* и при гидратации в затвердевшем цементном камне может вызвать значительные напряжения из-за увеличения объема новообразований по сравнению с объемом исходного кристалла и вступившей в гидратацию с CaO воды. Ее присутствие в цементе может быть обнаружено в лаборатории пропариванием лепешек при определении равномерности изменения объема цемента. Аналогичным образом ведет себя в цементном камне MgO , образующий в клинкере при его медленном охлаждении крупные кристаллы *периклаза*, способные стать одной из основных причин разрушения сооружения. Содержание MgO в клинкере должно быть не более 5 % (ГОСТ 10178).

Вяжущие свойства цемента зависят также от кристаллической структуры клинкера. Наибольшую гидравлическую активность имеют

клинкеры с размером кристаллов 20...40 мкм. За счет оптимизации структуры клинкера без изменения его фазового состава прочность цементного камня может быть повышена на 9... 10 МПа.

3.3.2. Способы производства портландцемента

Способ производства портландцемента выбирают в зависимости от технологических и технико-экономических факторов, физико-механических свойств сырья (влажности и однородности), наличия топливной базы и др. Процесс производства портландцемента состоит из следующих основных операций: добычи на карьерах карбонатного (известняк, мел, мергель) и глинистого (глина, суглинок, лесс, глинистый сланец) сырья, приготовления сырьевой смеси (дробления или размучивания сырья, перемешивания, усреднения, корректирования или обезвоживания), получения сырьевого шлама (шихты), обжига клинкера, хранения клинкера на складах, дробления и тонкого измельчения клинкера (совместно с гипсом и активными добавками), хранения цемента в силосах.

В зависимости от способа подготовки сырья к обжигу различают мокрый, сухой и комбинированный способы производства портландцементного клинкера.

При *мокроем способе* производства портландцемента (рисунок 15) дробление сырьевых материалов, их перемешивание, усреднение и корректирование сырьевой смеси осуществляются в присутствии определенного количества воды (32...45%).

Вяжущие вещества

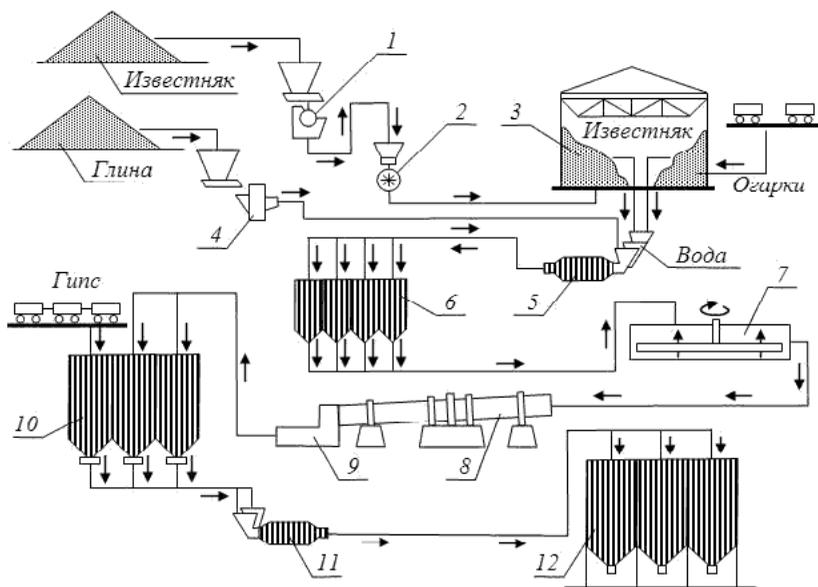


Рисунок 15 – Технологическая схема производства портландцемента по мокрому способу

- 1 – щековая дробилка; 2 – молотковая дробилка; 3 – склад сырья;
 4 – мельница «Гидрофол»; 5 – мельница мокрого помола;
 6 – вертикальный шламбаcсейн; 7 – горизонтальный шламбаcсейн;
 8 – вращающаяся печь; 9 – холодильник; 10 – клинкерный склад;
 11 – мельница; 12 – силос цемента.

При *сухом способе* производства портландцемента (рисунок 16) после выхода из дробилки известняк и глину высушивают до влажности примерно 1% и измельчают в сырьевую муку. Сырьевую муку дозируют, усредняют и корректируют в специальных смесительных силосах и подают в циклонные теплообменники и далее материал подается во вращающуюся печь.

При *комбинированном способе* производства сырьевая смесь в виде шлама, полученного по мокрому способу производства, подвергается обезвоживанию и грануляции. Выходящий из сырьевой мельницы шлам влажностью 35 ...40% после корректирования поступает в пресс-фильтр, где он обезвоживается до влажности 16...20%. Образующийся при этом «сухарь» смешивается затем с пылью, что приводит к уменьшению влажности смеси до 12... 14%. Приготовленная таким образом смесь поступает на обжиг во вращающиеся печи. Все остальные

операции производства портландцемента по комбинированному способу не отличаются от соответствующих операций производства по мокрому способу.

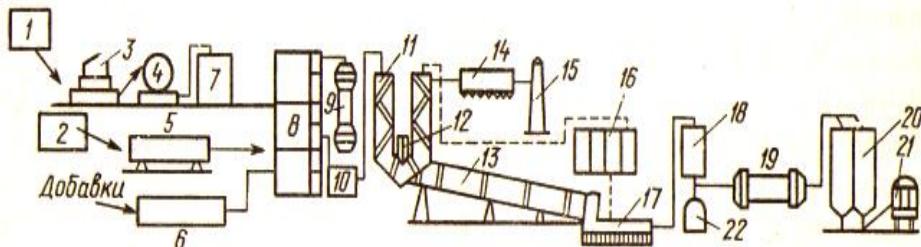


Рисунок 16 – Технологическая схема производства цемента по сухому способу

- 1 – карьер известняка; 2 – карьер глины; 3, 4 – первичное и вторичное дробление известняка; 5 – сушильный барабан для глины; 6 – склад добавок; 7 – силос известняка; 8 – дозировочный узел; 9 – валковая мельница; 10 – гомогенизационные силосы; 11 – циклонный теплообменник; 12 – декарбонизатор; 13 – вращающаяся печь; 14 – электрофильтр; 15 – дымовая труба; 16 – пылеулавливатели; 17 – холодильник; 18 – клинкерный силос; 19 – цементная мельница; 20 – цементный силос; 21 – отгрузка цемента; 22 – отгрузка клинкера

Важнейшие преимущества сухого способа: более высокий съем клинкера с 1 м^2 печного агрегата, чем в мокром способе; экономичность способа (снижение расхода топлива, энергетических затрат, себестоимости 1 т цемента). Это позволяет проектировать и строить печи, работающие по сухому способу производства, в 2...3 раза более мощные, чем по мокрому. Необходимо отметить, что при обжиге по сухому способу значительно сокращается расход пресной воды, что в последние годы приобретает важное значение.

В целом по технико-экономическим показателям сухой способ производства превосходит мокрый. При использовании мощных печей он обеспечивает снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера примерно вдвое, увеличение годовой выработки на одного рабочего примерно на 40%, уменьшение на 10% себестоимости продукции и сокращение на 50% капиталовложений при строительстве заводов. Поэтому в мировой цементной промышленности сухой способ производства занял ведущее место. В настоящее время доля сухого способа составляет в Японии 100%, в других развитых странах –

75...97%. В России в настоящее время клинкер, в основном, изготавливают мокрым способом.

В мире общая тенденция направлена на развитие сухого способа производства цемента. Данные по состоянию мировой цементной промышленности представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Структура производства цемента по видам технологий в мире.

Страна	Технологии производства клинкера, % от объема производства (выпуска)			
	Сухой	Полусухой	Мокрый	Старые шахтные печи
ЕС	90	7,5	2,5	0
Китай	50	0	3	47
Индия	50	9	25	16
США	82	0	18	0
Япония	100	0	0	0
Россия	12	3	78	7
Испания	92	4,5	3,5	0
Мексика	67	9	23	1

3.3.3 Основные операции и технологическое оборудование, используемые при производстве цемента

3.3.3.1 Основы проектирования карьеров цементного сырья

До начала проектирования карьера в наличии должны иметься следующие документы:

- геологический отчет по месторождениям цементного сырья. Запасы известняка должны составлять минимум 30 лет и располагаться не далее, чем в 200 км от местонахождения цементного завода;
- протокол утверждения запасов цементного сырья Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых.

Геологический отчет по месторождению должен давать всестороннюю и полную характеристику месторождения и содержать:

- описание района;
- климатические условия;
- транспортные коммуникации;
- источники питьевой и технической воды, электроэнергии;
- качественную характеристику полезного ископаемого и оценку пригодности этих пород для производства других видов продукции;

– данные о физико-механических свойствах полезного ископаемого, что необходимо для выбора оборудования и т.д.

Разработку проектов карьеров цементного сырья следует производить в соответствии с «Общесоюзными нормами технологического проектирования предприятий нерудных строительных материалов ОНТП-18-85».

3.3.3.2 Добыча и транспортирование сырья

Шаг сетки геологоразведочных скважин для месторождений цементного сырья колеблется от 50 до 500 м. Карьеры карбонатного компонента цементной сырьевой смеси разрабатываются открытым способом одним или несколькими уступами. Тип и мощность оборудования выбирается в зависимости от физико-механических свойств породы и производительности карьера.

Вскрышные работы на карьерах выполняются с использованием погрузочно-транспортного оборудования циклического действия с применением одноковшовых экскаваторов и автосамосвалов. Скальные вскрышные породы предварительно подготавливаются к выемке буровзрывным способом.

При разработке карьеров глины и мела с мягкой вскрышей, где объем вскрышных работ небольшой, используют скреперы. При разработке глиняных месторождений используют средства гидромеханизации.

Работы по добыче сырья производятся по следующим технологическим схемам:

1. При разработке твердого карбонатного и глинистого сырья производятся буровзрывные работы, после чего разрыхленная порода грузится одноковшовым экскаватором и транспортируется в дробильное отделение при помощи автотранспорта, железнодорожного транспорта, ленточными конвейерами или с использованием воздушно-канатных дорог.

2. При добыче мягкого карбонатного и глинистого сырья буровзрывные работы не производятся. Сырье добывается с помощью ковшовых экскаваторов типа прямая лопата или при помощи роторных экскаваторов и транспортируется на завод автомобильным или железнодорожным транспортом (думпкарами).

3. Мягкое цементное сырье может транспортироваться на завод при помощи гидротранспорта. В этом случае сырье, добываемое с помощью экскаватора, транспортируется автосамосвалами к болтушкам, мельницам-мешалкам, мельницам самоизмельчения или к стержневым мельницам, располагаемым на борту карьера, и далее подается на завод по шламопроводу.

Вяжущие вещества

4. При непостоянном химическом составе карбонатного сырья и закарстованности разработка месторождения может осуществляться с применением предварительного механического рыхления вместо буровзрывных работ.

Механическое рыхление осуществляется навесными рыхлителями на мощных тракторах. Преимуществом применения рыхлителей перед буровзрывными работами является обеспечение безопасных условий труда, устранение сейсмического эффекта, улучшение качества дробления и снижение потерь полезных ископаемых.

Для большинства заводов цементной промышленности характерна значительная удаленность карьеров глины (суглинков) от карьеров известняка.

Выбор типа транспортного оборудования определяется мощностью разрабатываемых месторождений, типом рельефа, расстоянием на которое транспортируется материал.

Таблица 8 – Выбор оборудования для транспортирования

Вид транспорта	Дальность и условия транспортирования	Особенности выбранного способа транспортирования
Железнодорожный	Свыше 8 км при транспортировании по малым уклонам	Эффективно на карьерах с большой производительностью, имеет большой срок службы, надежность в любое время года и в любых климатических условиях
Автомобильный	Чаще до 3 км, редко 5-7 км. Способность преодолевать крутые подъемы.	Отсутствует необходимость в прокладывании рельсов, подвижность и маневренность, но зависит от климатических условий (дожди, снегопады и гололедица)
Конвейерный	До 3,5 км, возможно транспортировать кусковой материал под углом 18...19°.	Непрерывность транспортирования, преодоление больших подъемов, малая численность обслуживающего персонала. Недостатками являются высокий износ ленты при транспортировании абразивных пород.
Подвесные канатные дороги	Используется при работах в гористой местности, при наличии водных преград, оврагов, болот	Минимальное количество обслуживающих, ограниченная производительность. Необходимость в дополнительном строительстве автодорог для транспортирования от места перегрузки сырья

3.3.3.3. Дробление и помол сырьевых материалов

После добычи в карьере сырьевые материалы подвергаются первичному измельчению – дроблению, которое может производиться на заводе или на карьере. Предварительное измельчение – это подготовка материала для помола его в мельницах. Так как энергетические затраты на дробление значительно меньше, чем затраты на помол, желателно дробить материал до возможно мелких фракций.

Сырьевые материалы, применяемые в производстве портландцемента, обладают различными физико-механическими свойствами (твердостью, прочностью) и делятся на три группы: высокой твердости, средней твердости и мягкие. В таблице приведены значения прочности различных сырьевых материалов при сжатии.

Таблица 9 – Прочность сырьевых материалов (горных пород)

Наименование пород	Прочность при сжатии, МПа
Мраморизированные, окремненные и плотные известняки	100-200
Известняки средней плотности и крепкие мергели	50-120
Пористые известняки, известняки-ракушечники, плотные мергели	20-60
Мергель глинистый, мягкий сланец	20-60
Глины влажностью до 10-12%, мел	2-9

В процессе проектирования для каждого из этих видов сырьевых материалов выбирается определенная технологическая схема дробления и соответствующее дробильное оборудование, позволяющее производить измельчение до оптимальных размеров зерен. Основными факторами, определяющими выбор оборудования для дробления сырьевых материалов, являются их физико-механические свойства и размеры кусков, поступающих на дробление. Оптимальная начальная крупность сырья высокой и средней прочности составляет 1000...1500 мм. Начальная крупность мягкого сырья – 300...500 мм.

Для дробления материалов различных свойств применяют оборудование (дробилки), сведения о котором приведены в таблице.

Вяжущие вещества

Таблица 10 – Дробилки, используемые для дробления сырьевых материалов и угля

Порода	Стадия дробления		
	1	2	3
Известняк окремненный, мрамор, порфириод	Щековая, конусная или роторная (ударно-отражательная)	Молотковая, конусная или роторная	Конусная или молотковая
Известняк-ракушечник, плотный мергель	Щековая или самоочищающаяся молотковая	Самоочищающаяся молотковая или конусная	То же
Глинистые сланцы, мергели	Щековая, самоочищающаяся молотковая	То же	То же
Глина, мел	Валковая или самоочищающаяся молотковая или «Гидрофол», «Аэрофол»,	Самоочищающаяся молотковая или конусная	Конусная или молотковая

Технологические схемы и количество стадий дробления выбирают в зависимости от физико-механических свойств сырьевых материалов (прочности, влажности, пластичности, твердости), способов их добычи и оборудования.

Дробление в замкнутом цикле с грохочением материала позволяет значительно повысить производительность помольных установок, улучшить качество получаемого продукта, снизить удельный расход электроэнергии.

Дробильные отделения размещаются, как правило, на площадках цементных заводов или на борту карьеров. В дробильных отделениях располагаются расходные бункера сырьевых материалов, оборудование для дробления, грохочения, обеспыливания, а также системы дистанционного управления и автоматики. В качестве транспортирующих механизмов, осуществляющих передачу от одного дробильного агрегата к другому, а также подающих готовый продукт в сырьевой цех или на склад, применяют ленточные конвейеры и элеваторы.

3.3.3.4. Тонкое измельчение материалов (помол)

Основным агрегатом для тонкого измельчения и помола портландцементных сырьевых смесей является *шаровая трубная мельница*, отличающаяся простотой конструкции, надежностью и удобством эксплуатации, обеспечивающая высокую степень измельчения. Чтобы предохранить барабан и днище мельницы от преждевременного износа, их футеруют продольными и торцевыми стальными или чугунными плитами.



Рисунок 17 – Шаровая мельница

Износ мелющих тел возмещается периодической догрузкой их через определенные промежутки времени (не реже чем через 100 часов работы). Через срок работы не реже 1800÷2000 ч осуществляется полная перезагрузка мельницы с сортировкой шаров по размерам.

Измельчение материала в шаровой мельнице осуществляется ударами свободно падающих мелющих тел. Существенный недостаток шаровых мельниц – низкая интенсивность движения мелющих тел. Так же при сухом помоле измельчаемый материал нагревается до температуры 100 – 200⁰С, что ведет к повышению износа бронифутеровки, мелющих тел, а также может вызвать термическое разложение измельчаемых материалов. Для успешной работы мельниц сухого помола необходимо осуществлять вентиляцию мельничного пространства (аспирацию).

Скорость воздушного потока обеспечивается вентилятором, просасывающим воздух через мельницу и последующие очистные

Вязущие вещества

устройства. Холодный воздух, поступающий в мельницу, охлаждает футеровку корпуса, мелющие тела и измельчаемый материал. Проходя через мельницу, он увлекает мельчайшие частицы, предотвращая их налипание на мелющие тела.

Благодаря аспирации производительность мельницы повышается на 20-25%, уменьшается пылевыведение, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда. Диспергирование (понижение прочности на начальных стадиях) цементного клинкера осуществляется за счет применения интенсификаторов помола.

Мельницы самоизмельчения

Перспективное направление в развитии техники измельчения сырья – применение каскадных мельниц, в которых помол материалов осуществляется *без использования мелющих тел* – по принципу самоизмельчения. Мельница (рисунок 18) представляет собой короткий полый вращающийся барабан большого диаметра, закрытый с двух сторон торцевыми стенками с полыми цапфами. Внутренняя полость барабана футерована бронеплитами с лопастями-подъемниками. Материал поступает в мельницу через цапфу 1, отбрасывается при вращении барабана к периферии на лопасти, поднимается последними и вновь падает вниз, ударяясь по пути о куски поступающего в мельницу материала и повторно о лопасти. Оптимальная степень заполнения таких мельниц материалом составляет 20...25 %. Помол в мельнице происходит за счет ударов материала о лопасти и соударения размалываемых кусков. Для усиления размалывающего действия в мельницу может быть загружено небольшое количество стальных шаров (5...6 % от внутреннего объема мельницы).

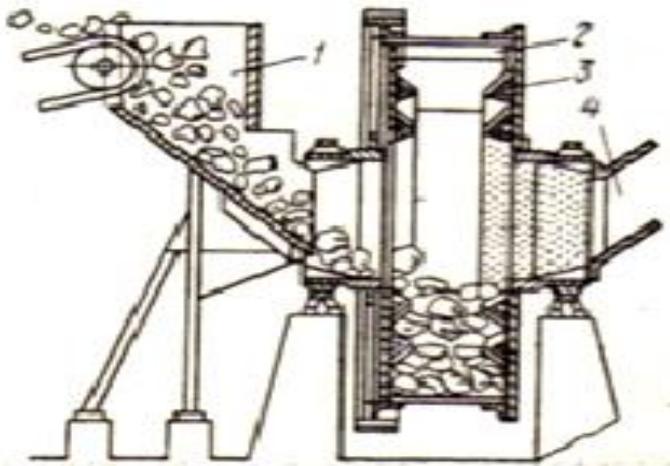


Рисунок 18 – Мельница сухого самоизмельчения «Аэрофол»:
1 – загрузочная цапфа; 2 – поперечные била; 3 – зубчатые выступы;
4 – разгрузочный патрубок

Эффективность процесса самоизмельчения определяется максимальной крупностью кусков исходного материала, а также соотношением крупных и мелких фракций. Оптимальная крупность подаваемого в мельницу материала зависит от ее диаметра и частоты вращения. Куски известняка, подаваемого в мельницу диаметром 7 м, должны иметь размер 350 – 450, мела – 500 – 800 мм. Основные преимущества мельниц самоизмельчения состоят в простоте конструкции и обслуживания, низкой скорости вращения рабочих органов, малых удельных затратах электроэнергии на измельчение, отсутствие мелющих тел, совмещение процессов дробления и помола в одном аппарате, высокой производительности (до 500 т/ч). Мельницы самоизмельчения «Аэрофол» предназначены для сухого размола. Создание такого агрегата позволило перерабатывать сырье влажностью 20 – 22 % по сухому способу. Большой диаметр загрузочных цапф позволяет пропускать значительный объем горячих газов, поэтому можно использовать газы относительно невысокой температуры (отходящие газы вращающихся печей).

Мельница мокрого самоизмельчения «Каскад» показана на рисунке 20. Барабан изготовлен из двух половин, соединенных горизонтальными фланцами. В барабане предусмотрен люк для выгрузки материала при ремонтах. К торцевым крышкам конической формы прикреплены литые полые цапфы. Внутри цапф вставлены втулки.

Загрузочная воронка снабжена спиралью для ускорения подачи материала в мельницу. Футеровочные плиты барабана имеют скосы для сопряжения с ребрами (лифтерами), предназначенными для крепления плит к барабану и подъема измельчаемого материала.

Разгрузочная решетка состоит из отдельных секторов. За решеткой имеются радиальные перегородки – лифтеры. К разгрузочной цапфе прикреплена съемная бутара, служащая для классификации пульпы, выходящей из мельницы. Крупные неизмельчаемые включения выделяются из мельницы через окна, предусмотренные в разгрузочной решетке. Зубчатый венец привода смонтирован на разгрузочной цапфе, с ним сопряжены через шестерни один или два вала, приводимых от одного или двух электродвигателей. При ремонтах коренных подшипников барабан приподнимают с помощью четырех гидравлических домкратов, устанавливаемых на фундаменте мельницы.

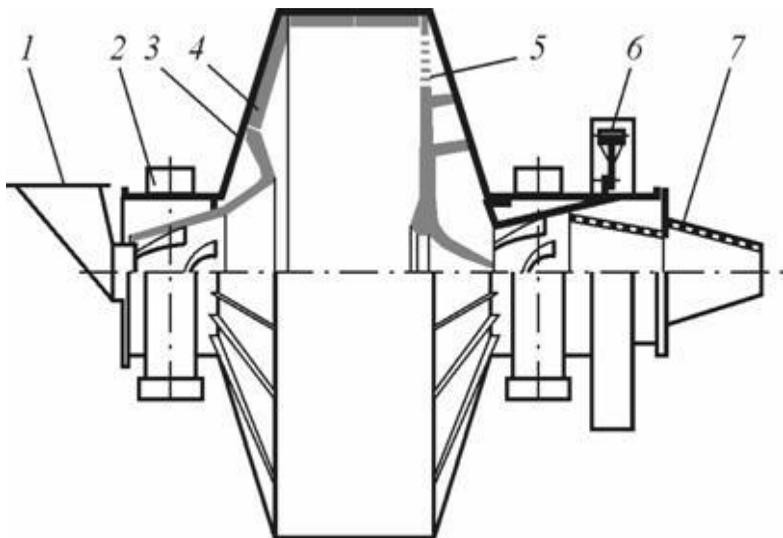


Рисунок 19 – Мельница мокрого самоизмельчения «Каскад»:

- 1 – загрузочная воронка; 2 – подшипник; 3 – барабан; 4 – футеровка;
5 – разгрузочная решетка; 6 – венцовая шестерня; 7 – бутара для вывода крупной фракции

Торцевые крышки барабанов мельниц диаметром более 8 м по условиям прочности должны иметь коническую форму с радиальными усиливающими ребрами. Угол конусности крышек около 15° (угол конуса при вершине 150°). По условиям транспортирования по авто- и железным дорогам барабаны делают разборными. Детали имеют

фланцы, скрепленные болтами. Сварка на месте установки не рекомендуется, так как после нее остаются внутренние напряжения, снижающие прочность барабана.

Установлено, что ребра на футеровке в мельницах самоизмельчения играют важную роль: при изношенных ребрах мельницы не могут работать из-за скольжения материала. Число радиальных ребер на торцевых крышках назначают, исходя из расстояния между ними 900–1000 мм по дуге окружности с диаметром, равным внутреннему диаметру барабана.

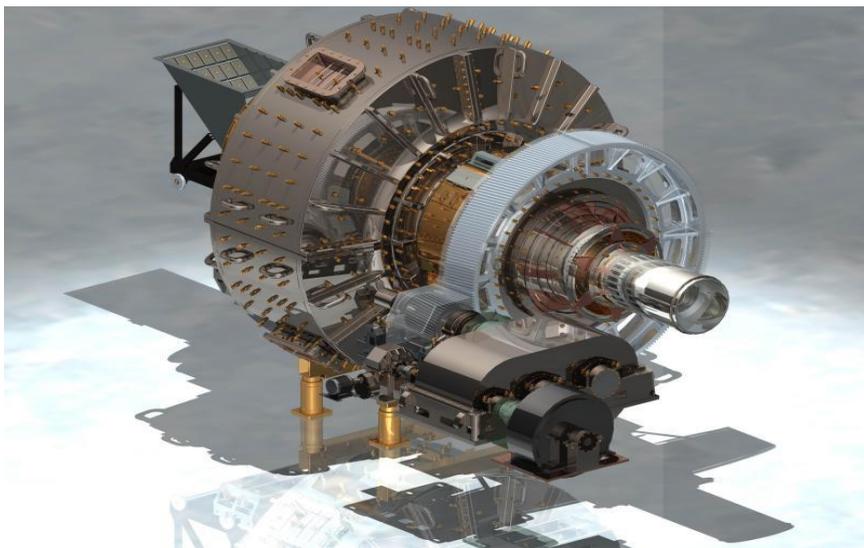


Рисунок 20 – Мельница мокрого самоизмельчения
ММС 7,0 x 2,3 "Гидрофол"

Мельницы самоизмельчения хорошо работают только при низком уровне разгрузки; при высоком уровне пульпы в мельнице падающие дробящие куски теряют силу удара в большей степени, чем шары, имеющие большую плотность. Производительность по разгрузке зависит не только от площади отверстий решетки в свету, но и от вместимости камер, образованных радиальными перегородками (лифтерами) за решеткой. Если камеры малы, пульпа будет возвращаться (перетекать) в мельницу и ее пропускная способность будет низкой.

Для интенсификации измельчения рекомендуется вводить в мельницу специальные добавки – интенсификаторы помола. К ним

относятся многие ПАВ: спирты, фенолы, этаноламины и т. д. Их присутствие создает в полости мельницы адсорбционно-активную среду. Проникая в микротрещины материала, ПАВ снижают сопротивляемость его размолу. Кроме того, адсорбция ПАВ на поверхности образующихся при размоле мельчайших частиц предотвращает их агрегирование. В результате производительность мельницы увеличивается на 20-30 % с соответствующим снижением удельного расхода электроэнергии. Кроме того, улучшается текучесть размалываемого материала, что благоприятно изменяет характер движения материала и мелющих тел и ускоряет процесс помола. Применение ин-тенсификаторов помола в первую очередь целесообразно при измельчении прочных, трудно размалываемых материалов.

3.3.3.5. Транспортирование и хранение порошков

Порошкообразные материалы – энергонасыщенные системы, способные к саморегулированию своих свойств и взаимодействию с внешней средой. Их активность проявляется в аутогезии и адгезии.

Аутогезия – это связь между соприкасающимися частицами, которая препятствует их разъединению.

Адгезия – характеризует взаимодействие частиц с поверхностью твердых макроскопических тел (стенок трубопроводов, силосов – емкости из нержавеющей стали для хранения, и перегрузки сыпучих материалов и т.д.).

Аутогезионные свойства в значительной мере обуславливают поведение порошкообразных материалов при их переработке. Аутогезионное взаимодействие порошков влечет за собой ряд осложнений в ходе технологических процессов. Усложняется выгрузка силосов (цемента, сырьевых смесей и др.) вследствие сводообразования и зависания материала на стенках. Пылеулавливающее оборудование забивается пылью, поэтому приходится усложнять его конструкцию, повышать расход энергии на очистку. Образование агломератов затрудняет получение однородной смеси при перемешивании порошков.

Транспортирование порошков.

Для перемещения сухих сыпучих материалов применяют различные типы транспортных систем: механический – винтовые конвейеры и элеваторы и пневматический – пневмокамерные и пневмовинтовые насосы, аэрожелоба. Механические транспортные системы целесообразно использовать для перемещения небольшого объема материалов на незначительные расстояния. Но сложность конструкции и обилие движущихся агрегатов усложняют работу

механических транспортных систем, снижают коэффициент их использования.

В настоящее время транспортирование порошков в пределах завода осуществляют в основном пневматическим способом при помощи винтовых и камерных насосов. Основные преимущества этого способа – возможность перемещения на большие расстояния, отсутствие пыли, простота и надежность эксплуатации.

В качестве транспортирующего оборудования используется аэрационный желоб.

Аэрационный желоб разделен по высоте на две части специальной воздухопроницаемой перегородкой. Нижний лоток служит воздухопроводом, куда нагнетается сжатый воздух, а в верхний лоток (транспортный) поступает порошок, насыщенный воздухом. Аэрожелоба просты по конструкции, монтажу и эксплуатации; износоустойчивы; исключают потери от распыления и обеспечивают нормальные условия работы обслуживающего персонала. Но они применимы лишь для дальности транспортирования до 40 м.

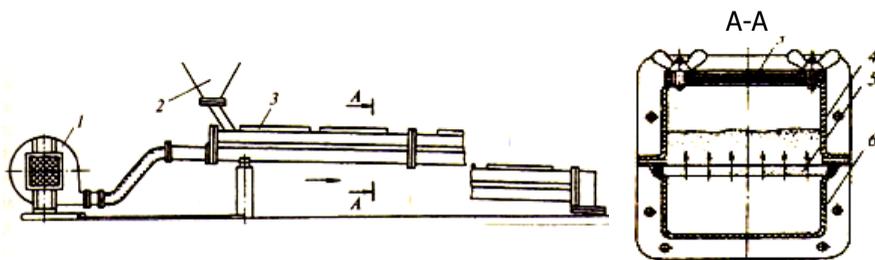


Рисунок 21 – Схема аэрационного желоба: 1 – вентилятор; 2 – загрузочный бункер; 3 – матерчатый фильтр; 4 – верхний лоток; 5 – пористая перегородка; 6 – нижний лоток

Гомогенизация и хранение порошкообразных материалов.

Для получения однородных порошков с высокой подвижностью необходимо препятствовать образованию аутогезионных контактов и разрушать их в случае возникновения. Гомогенизация (однородность) портландцементных сырьевых смесей осуществляется перемешиванием. Чем выше интенсивность перемешивания, тем меньше его длительность, меньше размеры агрегатов и больше их производительность. Перемешивание сухой шихты организовано в силосах с пневматическим перемешиванием. Предпочтительны силосы с плоским основанием, так как в них воздух распределяется более

Вяжущие вещества

равномерно. Размеры силоса зависят от способа гомогенизации, мощности цеха, а также особенностей технологического процесса.

Сухая шихта называется *сырьевой мукой*.

При сухом тонком измельчении материалов получить однородную смесь постоянного состава значительно труднее, чем при мокром. Соответственно при сухом способе производства портландцемента требования к качеству корректирования и гомогенизации получаемой шихты особенно строгие.

Смесительные силосы – металлические или железобетонные цилиндрические емкости с плоским или коническим днищем. Диаметр силосов составляет от 5-6 до 12-18 м, вместимость 400-4000 м³. Предпочтительны силосы с плоским основанием, так как в них гарантируется более равномерное распределение воздуха.

Гомогенизация приготовленных сырьевых смесей производится аэрацией. Сырьевую муку перемешивают сжатым воздухом, подаваемым через воздухопроницаемое днище. Его поверхность на 50-80 % выложена специальными коробками (рисунок 22), состоящими из *металлического корпуса и пористой аэроплитки*. Аэроплитки изготовляют керамические, из металлокерамических сплавов, текстиля и др., или могут быть заменены прочной пористой тканью.

В коробки под аэроплитки нагнетают воздух под давлением (0,18-0,28 МПа). Он проходит тонкими струями через поры в плитках и вырывается в объем силоса. При подъеме вверх воздух увлекает за собой частички муки. Место поднятого воздушной струей материала занимает находящаяся рядом неаэрированная шихта. Таким образом, постепенно вся масса сырьевой муки, находящейся в силосе, приходит в движение и перемешивается. Применяемый для аэрации сжатый воздух должен быть предварительно очищен от влаги и масла. Если этого не сделать, то происходят агломерация порошкообразного материала, замазывание аэроплиток и ухудшение процесса перемешивания.

Вязущие вещества

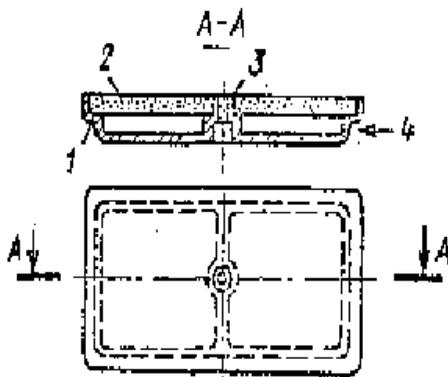


Рисунок 22 – Коробка с пористой аэроплиткой: 1 – металлический корпус; 2 – аэроплитка; 3 – крепление плитки к корпусу; 4 – подача воздуха под плитку

В цементном производстве используются следующие способы аэрирования смесительных силосов: quadrantный, полосовой, гейзерный и произвольный (рисунок 23, а-г).

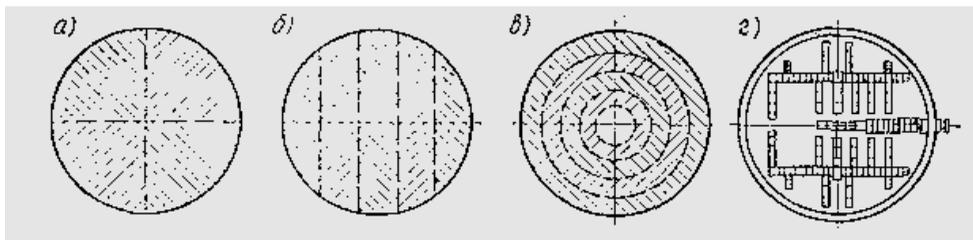


Рисунок 23 – Способы аэрирования муки в смесительных силосах: а – quadrantный, б – полосовой, в – гейзерный, г – произвольный

При quadrantном способе аэроплитки, уложенные на 55-60 % плоского дна силоса, образуют четыре секции с индивидуальным подводом сжатого воздуха. Каждая секция поочередно по 15 мин работает с усиленной аэрацией, для чего к одной секции подводится 75 %, а к остальным трем – 25 % общего количества сжатого воздуха. Длительность перемешивания материала в одном силосе, обеспечивающая полную гомогенизацию муки, составляет около 1 ч.

Вязущие вещества

При полосовом способе аэрирования воздух подают в пять продольных секций под разным давлением. Процесс перемешивания интенсифицируется в результате интенсивного движения вверх – вниз потоков сырьевой смеси.

При произвольном способе аэрирования возможна укладка аэроплиток в днище силоса по любой другой схеме, если она гарантирует получение лучших показателей.

Более экономичен гейзерный способ, когда аэроплитки образуют в днище силоса пять концентрических секций с индивидуальным подводом сжатого воздуха. Сначала все секции аэрируются под одинаковым давлением воздуха. Когда материал в силосе приобретает подвижность, секции переключаются на работу под разным давлением: три нечетные – под давлением 0,14 МПа, две четные – под давлением 0,11 МПа. Через каждые 5-10 мин секции меняются. Гейзерный способ дает возможность строить силосы большой вместимости.

Пневматическое перемещение порошкообразных сырьевых смесей требует расхода больших объемов сжатого воздуха и соответственно электроэнергии.

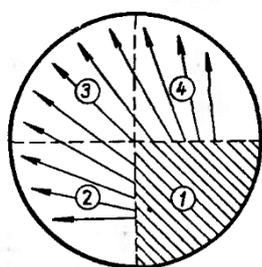
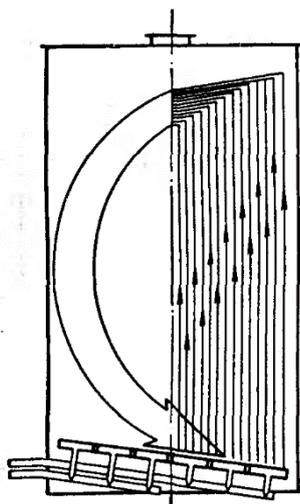


Рис. 49. Схема движения сырьевой муки в силосе:
1, 2, 3, 4—квадранты секций

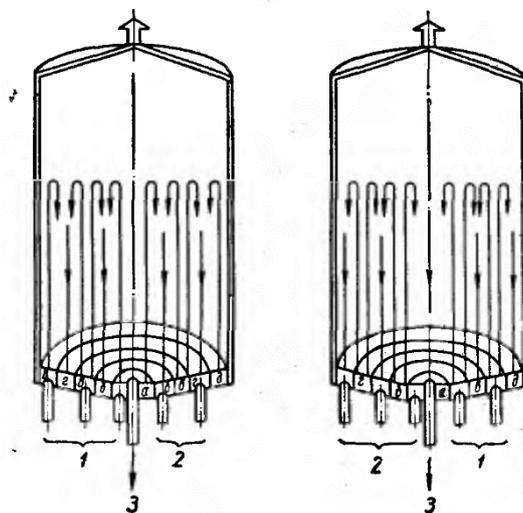
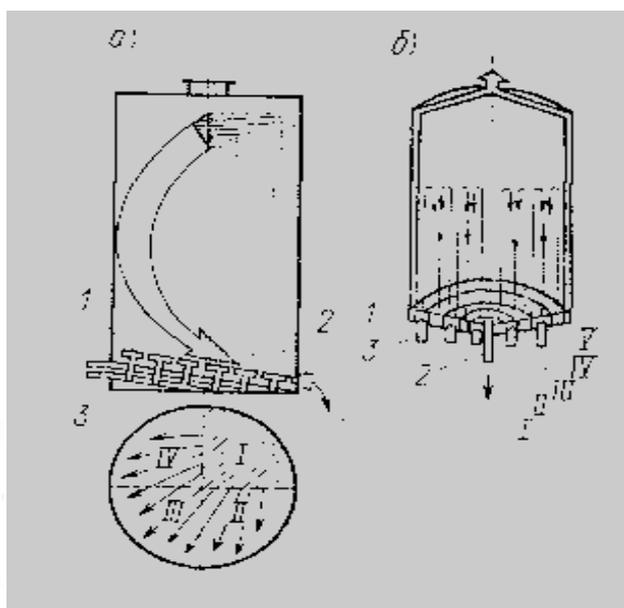


Рис. 50. Схема движения сырьевой муки при «гейзерном» способе усреднения:
1 и 2—подача сжатого воздуха под разным давлением; 3—выгрузка усредненной муки

Рисунок 24 – Схема движения потоков сырьевой муки: а –при квадрантном способе, б – при гейзерном способе; 1 – аэроплитки, 2 – разгрузочный патрубок силоса, 3 – трубки для подачи воздуха; I-V – секторы (секции) в днище силоса

Вязущие вещества

Разгружают силосы пневматическим способом при помощи разгрузочных устройств, расположенных сбоку или под днищем силоса, 15-20 % которого выкладывают аэроплитками. Под них подают обезвоженный воздух под давлением. Проходя через поры в аэроплитках, воздух разрыхляет порошок и дает ему возможность стекать под уклон к разгрузочным механизмам.

Качество цемента напрямую зависит от химического состава шихты, поэтому контроль за *сырьевым шламом*, используемым при производстве мокрым способом, достигается применением горизонтальных и вертикальных шламбассейнов. При этом контроль производится в вертикальных, а хранение – в горизонтальных шламбассейнах, откуда перемешанный шлам подается во вращающиеся печи для обжига.

Эффективность работы печных агрегатов – производительность печи, удельный расход теплоты на обжиг, срок службы футеровки зависит от состава сырьевой смеси. При приготовлении шихты возникают неизбежные колебания ее химического состава из-за неоднородности сырьевых компонентов и погрешностей в их дозировании. Поэтому перед обжигом сырьевой смеси состав ее необходимо тщательно откорректировать до заданных характеристик по результатам химического анализа.

После корректировки производится гомогенизация состава шлама путем интенсивного его перемешивания механическим и пневматическим способами. В последнем случае расход энергии выше, но при больших массах шламов только этот способ дает хорошее качество перемешивания. Это очень важная технологическая операция. Расходы на гомогенизацию сырьевой смеси составляют при производстве цемента 10-15 % всех расходов. Это вторая по значимости статья расходов после расходов на обжиг.

Возможны два варианта корректирования: порционное и поточное.

При *порционном* заранее готовят корректирующие шламы с заведомо более низким или более высоким содержанием CaCO_3 по сравнению с основной сырьевой смесью. Основную и корректирующие смеси подают в специально предназначенные для этого емкости, устанавливают состав каждой из них и направляют в определенном соотношении в третью емкость, где тщательно перемешивают.

Порционное корректирование производят в вертикальных шламбассейнах – железобетонных или металлических объемом 400-1000 м³. Шлам в них перемешивают пневматическим способом. Давление воздуха 0,15-0,2 МПа. При выпуске сжатого воздуха в бассейн его пузырьки, вырываясь из трубы, энергично перемешивают шлам.



а)

б)

Рисунок 25 – а) вертикальный шлам-бассейн; б) горизонтальный шлам-бассейн: 1- опора, 2 – смеситель

При относительно небольших колебаниях состава можно сливать основной и корректирующий шлам в горизонтальный бассейн и перемешивать их механическим способом.

Цементная промышленность постепенно переходит на *поточную* технологию приготовления сырьевых смесей, при которой их корректируют непосредственно в процессе изготовления, смешивают и подают на домол с корректирующими добавками.

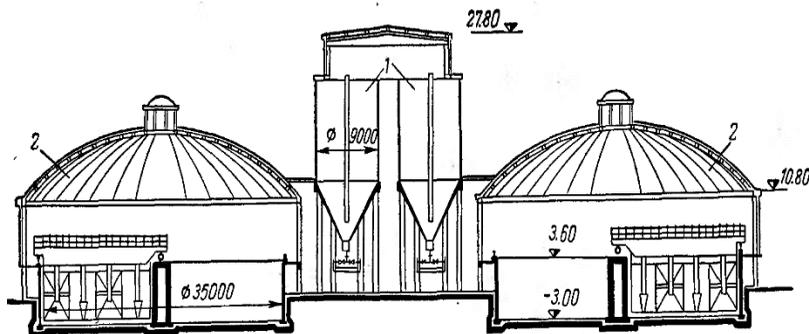


Рисунок 26 – Шламбассейны вертикальные (1) и круглые горизонтальные с крановыми мешалками (2)

Горизонтальные шламбассейны позволяют хранить необходимый запас шлама. Они бывают прямоугольной или круглой формы, имеют значительно большую вместимость, чем вертикальные. Установленные в них смесители перемешивают шлам механическим и пневматическим способами. Для этой цели вдоль бассейна (при прямоугольной форме) или по кругу его (при круглой) на рельсах движется смеситель с вращающимися траверсами. На фермах смесителя установлен компрессор, который по воздухопроводам, проложенным по вертикальным направляющим, подает воздух в нижнюю траверсу под давлением 0,15-0,2 МПа. Происходит одновременное пневматическое и механическое перемешивание, гарантирующее полную гомогенизацию шлама. Легче и лучше перемешивание осуществляется в круглых шламбассейнах. Вместимость горизонтальных шламбассейнов 8000-20000 м³.

Готовый шлам, отвечающий заданным характеристикам, насосами по шламопроводу поступает в питатели вращающихся печей.

3.3.3.6. Обжиг клинкера

Тонкоизмельченная сырьевая смесь подвергается обжигу при температуре 1400...1500 °С в цементно-обжигательных печах. В зависимости от технологии подготовки сырьевых смесей к обжигу, используют печи обжига отличных конструкций и типоразмеров.

Они работают по принципу как противотока, так и прямотока. С точки зрения расходы теплоты прямоток выгоднее, чем противоток, так как в последнем случае выше температура отходящего материала и больше потери теплоты. Тем не менее, чаще применяют противоток, что связано с большей разностью температуры теплоносителя и материала в таких аппаратах и соответственно большей скоростью теплообмена, что позволяет сократить длительность обжига.

Тепловыми агрегатами в производстве клинкера являются вращающиеся печи. Они представляют собой стальной барабан, который состоит из обечаек (открытый цилиндрический или конический элемент конструкции), соединенных сваркой или клепками, и имеет внутреннюю футеровку из огнеупорного материала (рисунок xxx).

Профиль печей может быть как строго цилиндрическим, так и сложным с расширенными зонами. Расширение определенной зоны производят для увеличения продолжительности пребывания в ней обжигаемого материала. Печь, установленная под углом 3 – 4° к горизонту, вращается с частотой 0,5 – 1,5 мин⁻¹. Вращающиеся печи в основном работают по принципу противотока.

Сырье поступает в печь с верхнего (холодного) конца, а со стороны нижнего (горячего) конца вдувается топливно-воздушная

Вязущие вещества

смесь, сгорающая на протяжении 20 – 30 м длины печи. Горячие газы, перемещаясь со скоростью 2 – 13 м/с навстречу материалу, нагревают последний до требуемой температуры. Длительность пребывания материала в печи зависит от ее частоты вращения и угла наклона, состава, например, в печи размером 5× 185 м, 2 – 4 часа.

Занятое материалом сечение во вращающихся печах составляет лишь 7 – 15 % объема, что является следствием высокого термического сопротивления движущегося слоя и объясняется как малой теплопроводностью частиц обжигаемого материала, так и слабым перемешиванием их в слое.

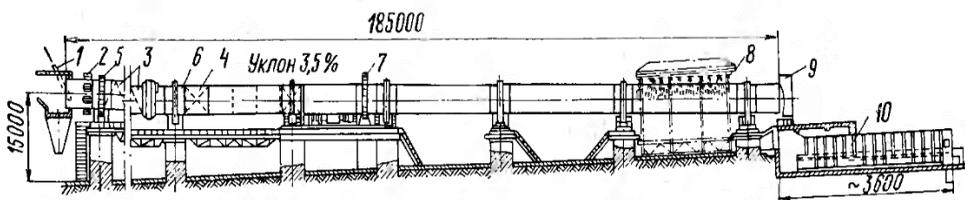


Рисунок 27 – Схема вращающейся печи 5х185 м

- 1 – течка; 2 – фильтр – подогреватель; 3 – цепная завеса;
- 4 – теплообменники; 5 – бандаж; 6 – подбандажная обечайка;
- 7 – привод печи; 8 – орошающее устройство; 9 – головка печи;
- 10 – холодильник

Образованию портландцементного клинкера предшествует ряд физико-химических процессов, в результате которых клинкер приобретает сложные минералогический состав и микрокристаллическую структуру. Эти процессы протекают в определенных температурных границах – технологических зонах печи.



Рисунок 28 – Вращающиеся печи

В печи при мокром способе производства цемента по ходу движения материала выделяют зоны: I – испарения, II-подогрева и дегидратации, III-декарбонизации, IV-экзотермических реакций, V-спекания, VI-охлаждения. Подготовительные зоны I – II занимают 50...60 % длины печи, зона декарбонизации – 20...25, зона экзотермических реакций – 7...10, зона спекания – 10...15 и зона охлаждения – 2...4 % длины печи.

На рисунке 29 показано распределение температур материала и газового потока по зонам вращающейся печи.

Вязущие вещества

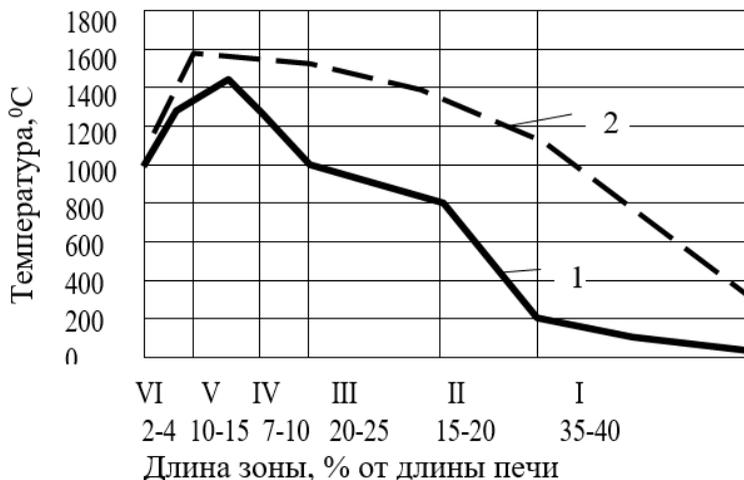


Рис. 29 – Распределение температуры материала и газового потока по зонам вращающейся печи: 1 – материал; 2 – газовый поток; I...VI – зоны печи

В зоне испарения шлам длительно сохраняет температуру около 100°C и лишь в конце ее нагревается до 200°C. При нагревании шлам вначале разжижается, затем загустевает и комкуется и подсыхает. Образуются крупные комья.

Глинистые минералы при нагревании в интервале температур от 50 до 100°C теряют всю механически связанную воду, в интервале 100-300°C – адсорбционную. В этом же интервале происходит частичное разрушение водных алюмосиликатов за счет выделения из кристаллической решетки кристаллизационной воды. Большая же часть воды удалится впоследствии при нагревании до температуры 400-600°C, а оставшиеся 2-3% связанной воды удалится полностью при температуре 900-1000°C.

В зоне подогрева при температуре 200...650°C выгорают органические примеси и начинаются процессы дегидратации и разложения глинистого компонента. Обезвоживание и распад на оксиды водных алюмосиликатов кальция приводит к образованию ряда промежуточных соединений, заметно влияющих в дальнейшем на скорость связывания СаО. начинается дегидратация каолинита, и других глинистых минералов с образованием, в частности; каолинитового ангидрида. Удаление из глины гидратной воды сопровождается потерей

Вязущие вещества

пластичности и связующих свойств, что приводит к распаду образовавшихся ранее комьев материала в подвижный порошок.

Для интенсификации процессов теплообмена в печах устраивают завесы из цепей. Соприкасаясь с газовым потоком, цепи аккумулируют теплоту, затем передают ее сырьевому шламу. Подсушенный материал удаляется с цепей при их соударениях и в виде комьев с влажностью 8-12% выходит из зоны цепной завесы. Общая длина цепей в печах может достигать 2 км и более. Завесы повышают производительность печей до 10 % и снижают расход топлива на 5-10%. Для предотвращения выгорания цепей их устраивают с холодного конца печи до зоны, где температура не превышает 700-800°C.

Основными типами завес являются гирляндные и свободно висящие, рисунок 30.

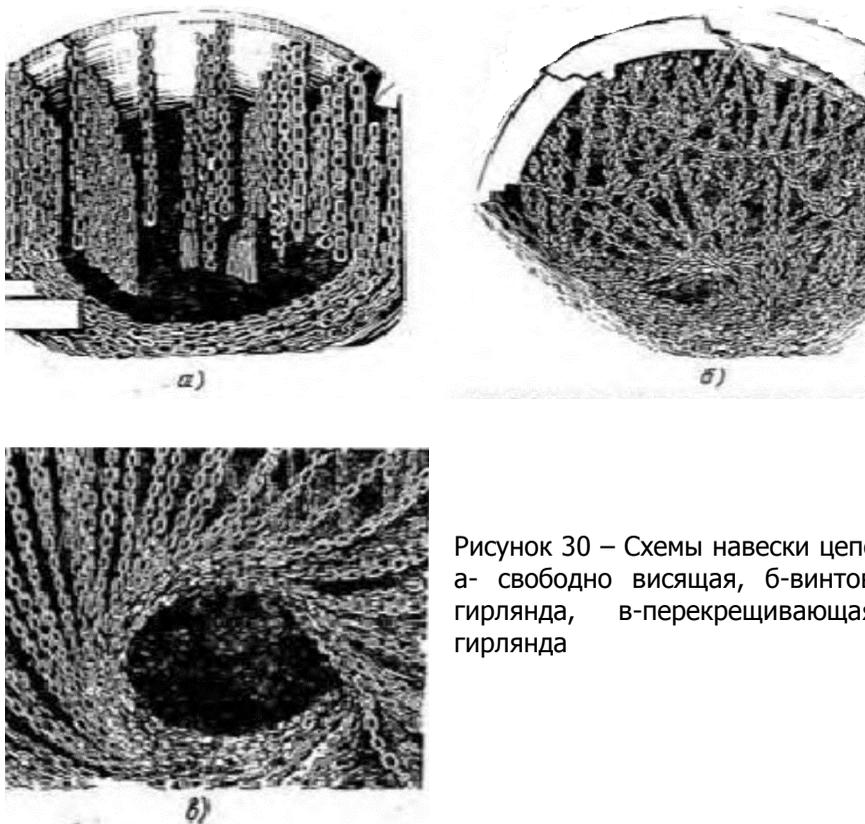


Рисунок 30 – Схемы навески цепей:
 а- свободно висящая, б-винтовая гирлянда, в-перекрещивающаяся гирлянда

Вяжущие вещества

При температурах 750 – 800⁰С и выше в материале начинаются реакции в твердом состоянии между его составляющими. Вначале они едва заметны, однако с повышением температуры материала до 1000⁰С и более интенсивность их резко возрастает. Сначала в реакции вступают оксиды алюминия и железа. Они присоединяют к себе оксид кальция и образуются однокальциевый алюминат и однокальциевый феррит. В чистом виде эти соединения не существуют, а образуют твердый раствор, растворяются друг в друге. Количество присоединенного оксида кальция увеличивается с ростом температуры.

В зоне декарбонизации при температуре 900... 1200⁰С происходит диссоциация карбонатов кальция и магния с образованием свободных СаО и MgO. Одновременно продолжается распад глинистых минералов.

В этой зоне резко усиливается разложение карбоната кальция с образованием окиси кальция в свободном виде и углекислого газа СО₂. Этот участок печи называют *зоной кальцинирования*. В этой зоне вследствие того, что разложение СаСО₃ идет с поглощением тепла, потребление последнего наибольшее.

Основная масса СаСО₃ здесь уже превратилась в свободную окись кальция поэтому в данной зоне резко возрастает интенсивность реакций в твердом состоянии. Раствор алюмината и феррита кальция связывает все большее количество оксида кальция и уже образуются *двухкальциевый алюминат и феррит кальция*. Этот твердый раствор содержит равное количество оксида алюминия и оксида кальция. Этот раствор имеет состав 4СаО·Al₂O₃· Fe₂O₃.

В сырьевой смеси оксида алюминия содержится больше чем оксида железа, поэтому оставшийся алюминат кальция продолжает связывать оксид кальция с образованием трехкальциевого алюмината. Его образование заканчивается при температуре 1200 °С.

Присоединение оксида кальция к оксиду кремния начинается при 600⁰С, но достаточно быстро происходит при температуре 900-1100 °С.

В зоне экзотермических реакций при температуре 1200 – 1300 °С завершается процесс твердофазового спекания материала. В результате образуются минералы 3СаО·Al₂O₃; 4СаО·Al₂O₃·Fe₂O₃ и 2СаО·SiO₂. Однако в смеси остается некоторое количество свободной извести, необходимое для насыщения двухкальциевого силиката до трехкальциевого (алита).

Реакции образования силикатов, алюминатов и ферритов кальция являются экзотермическими, что приводит к интенсивному повышению температуры материала на 150 – 200⁰С на коротком участке печи в несколько метров. Этот участок печи получил название экзотермической зоны. К концу экзотермической зоны температура материала достигает, примерно, 1300⁰С.

Вязущие вещества

При температуре 1250 °С заканчивается образование двухкальциевого силиката. Поскольку сырьевая смесь содержит больше оксида кальция чем это нужно для образования C_2S , C_4AF , C_3A то остальное количество CaO идет на образование трехкальциевого силиката.

При температуре 1300°С начинается спекание материала вследствие образования в нем расплава в количестве 20 – 30%. объема начавшей спекаться массы. В начальный момент спекания в расплав переходят C_3A , C_4AF , и CaO , в дальнейшем в нем начинает растворяться и двухкальциевый силикат C_2S . При этом в жидкой фазе создаются благоприятные условия для образования основного минерала портландцемента – трехкальциевого силиката C_3S из C_2S и CaO . Это соединение плохо растворимо в расплаве, вследствие чего оно выделяется из него в виде мелких кристаллов, которые в последующем могут значительно увеличиваться в размерах. Выделение из расплава C_3S сопровождается понижением в нем концентрации: C_2S и окиси кальция, что приводит к переходу в расплав новых порций этих веществ, оставшихся в твердом состоянии в общей массе материала. Это в свою очередь обуславливает дальнейший ход процесса образования в расплаве и выделения из него C_3S до почти полного связывания свободной окиси кальция с C_2S . Трехкальциевый силикат выделяется из расплава вместе с небольшими количествами Al_2O_3 и MgO , образуя с ними твердый раствор, который называют алитом. Участок печи, где проходит спекание материала, и образование алита называется зоной спекания. Здесь материалы нагревается примерно от 1300 до 1450°С, что способствует более быстрому усвоению окиси кальция двухкальциевым силикатом и образованию алита.

После зоны спекания обжигаемый материал переходит в зону охлаждения. До температуры примерно 1300°С в нем еще присутствует жидкая фаза и продолжается реакция усвоения окиси кальция и образования C_3S . Затем жидкая фаза застывает и спекание заканчивается. Последний участок печи, где полученный клинкер охлаждается воздухом от 1300°С до температуры при которой выходит из печи (1000-1100°С) называется зоной охлаждения.

Обычно при охлаждении клинкера с 1450 до 1300°С и ниже жидкая фаза в нем застывает частично в виде стекла, частично при этом происходит кристаллизация из расплава C_3A , C_4AF , а также MgO . Степень закристаллизованности расплава зависит от скорости охлаждения материала после его выхода из зоны спекания.

Охлажденный клинкер в основном состоит из кристаллов минералов – силикатов (алита и белита) и промежуточного вещества, в которое входит стекло, минералы плавки (C_4AF , C_3A , C_3A_3), а также окись кальция и магнезия (в виде кристаллов).

При обжиге в печах с циклонными теплообменниками сырьевой шихты с повышенным содержанием щелочей в элементах теплообменника (загрузочная головка, газоходы, циклоны и течи) и в клинкере остается больше щелочных оксидов (K_2O и Na_2O), чем в печных установках других конструкций.

В ходе обжига при температуре выше $800\text{ }^{\circ}C$ щелочи начинают возгоняться и переносятся вместе с топочными газами в более холодные зоны, где и конденсируются на стенках циклонного теплообменника и материале, особенно в загрузочной головке и газоходе I ступени. Это обстоятельство в отдельных случаях приводит к образованию настывей, мешающих нормальному ведению процесса обжига. Помимо этого, пыль, выносимая из теплообменника отходящими газами, во избежание превышения содержания щелочей в клинкере выше нормативной величины, не может быть возвращена обратно в процесс обжига.

Для исключения вредных последствий влияния щелочей часть отходящих от печи газов, минуя теплообменник, через специальный (байпасный) клапан, расположенный над загрузочной головкой, направляется в отдельный байпасный газоход.

Теплообменные устройства.

Эффективное использование теплоты во вращающихся печах возможно только при установке системы внутripечных и запечных теплообменных устройств. Внутripечные теплообменные устройства имеют развитую поверхность, которая либо всё время покрыта материалом, непосредственно соприкасающимся с газами, либо работает как регенератор, воспринимая теплоту от газов и передавая ее материалу.

Эти устройства увеличивают поверхность теплообмена между газами и материалами также потому, что, уменьшая скорость движения материала, повышают коэффициент заполнения печи. В результате установки внутripечных теплообменных устройств кроме основной задачи – снижения расходов теплоты – можно решить и ряд других задач: интенсифицировать процесс перемешивания, снизить пылевынос. Это позволяет улучшить работу печи и повысить её производительность.

В России для обжига сухих сырьевых смесей в основном используют печи с циклонными теплообменниками. В основу их

конструкции положен принцип теплообмена между отходящими газами и сырьевой мукой во взвешенном состоянии (рисунок xxx).

Уменьшение размера частиц обжигаемого материала, значительное увеличение его поверхности и максимальное использование этой поверхности для контакта с теплоносителем интенсифицируют теплообмен. Сырьевая мука в системе циклонных теплообменников движется навстречу отходящих из вращающейся печи газов температурой 900 – 1100^oC.

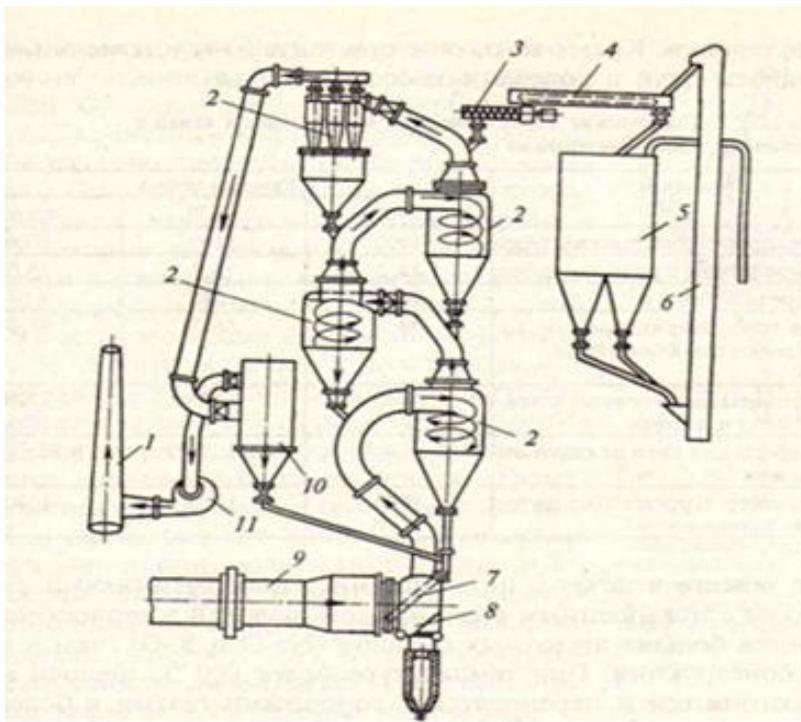


Рис. 31 – Схема циклонных теплообменников к вращающейся печи:
1 – дымовая труба; 2 – циклонные теплообменники; 3 – винтовой питатель; 4 – скребковый конвейер; 5 – расходный бункер сырьевой муки; 6 – ковшовый элеватор; 7 – течка; 8 – переходная головка; 9 – вращающаяся печь; 10 – пылеуловители; 11 – дымосос.

Средняя скорость движения газов в газоходах составляет 15 – 20 м/с, что значительно выше скорости движения частиц сырьевой муки. Поэтому поступающая в газоход между верхними I и II ступенями

Вязущие вещества

циклонов сырьевая мука увлекается потоком газов в циклонный теплообменник I ступени.

Поскольку диаметр циклона намного больше диаметра газохода, скорость газового потока резко снижается, и частицы выпадают из него. Осевший в циклоне материал через затвор – мигалку поступает в газоход, соединяющий II и III ступени, а из него выносятся газами в циклон II ступени. В дальнейшем материал движется в газоходах и циклонах III и IV ступеней.

Таким образом, сырьевая мука опускается вниз, проходя последовательно циклоны и газоходы всех ступеней, начиная относительно холодной (I) и кончая горячей (IV). При этом процесс теплообмена на 80 % осуществляется в газоходах и только 20 % приходится на долю циклонов.

Время пребывания сырьевой муки в циклонных теплообменниках не превышает 25...30 с. Несмотря на это, сырьевая мука не только успевает нагреться до температуры 700...800 °С, но полностью дегидратируется и на 25...35 % декарбонизируется.

Недостатки печей этого типа – высокий расход электроэнергии и относительно низкая стойкость футеровки. Кроме того, они чувствительны к изменению режима работы печи и колебаниям состава сырья. После прохождения циклонных теплообменников сырьевая мука температурой 720 – 750 °С поступает в декарбонизатор – аппарат для удаления из воды свободной угольной кислоты путём продувания этой воды воздухом (рис. 32).

Частицы сырьевой муки и растленное топливо диспергируются и перемешиваются. Теплота, выделяющаяся при сгорании топлива, передается частицам сырьевой муки, которые нагреваются до 920 – 970 °С. Материал в системе циклонный теплообменник — декарбонизатор находится лишь 70 – 75 с и за это время декарбонизируется на 85 – 95 %.

Установка декарбонизатора позволяет повысить съем клинкера с 1 м³ внутреннего объема печи в 2,5 – 3 раза. Кроме того, в декарбонизаторе можно сжигать низкокачественное топливо и бытовые отходы. Размеры установки невелики, и она может использоваться не только при строительстве новых заводов, но и при модернизации действующих печей.

Эксплуатируемые в России печи с циклонными теплообменниками и декарбонизаторами размером 4,5 x 80 м имеют производительность 3000 т/сутки при удельном расходе теплоты 3,46 МДж/кг клинкера.

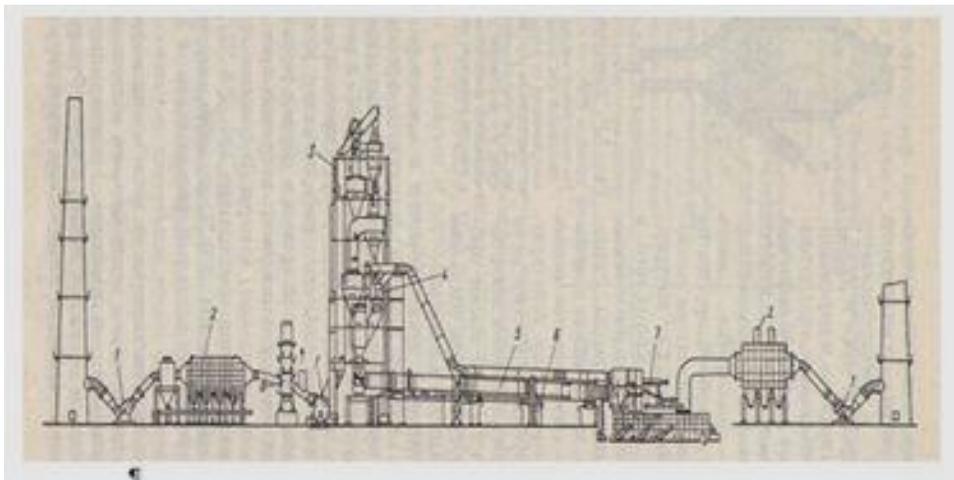


Рис. 32. Вращающаяся печь с циклонным теплообменником и декарбонизатором:

- 1 – дымосос; 2 – электрофильтр; 3 – циклонный теплообменник;
4 – декарбонизатор; 5 – вращающаяся печь 4,5 × 80 м; 6 – установка контроля температуры корпуса; 7 – колосниковый холодильник;
8 – установка для охлаждения и увлажнения отходящих печных газов.

3.3.3.7. Охлаждение клинкера

Выходящий из вращающейся печи материал имеет температуру около 1000°C. Возвращение в печь теплоты материала может существенно снизить расход топлива. Это достигается охлаждением материала воздухом, подаваемым затем в печь для горения топлива. Режим охлаждения влияет как на дальнейший технологический процесс, так и на свойства готового продукта. Размол горячих материалов приводит к снижению производительности мельниц и росту удельного расхода энергии.

Быстроохлажденные клинкера легче размалываются и в определенной мере повышают качество цемента. Поэтому необходимо, чтобы процесс охлаждения клинкера был наиболее полным и протекал быстро, особенно в начальной стадии. Чем полнее охлаждение клинкера, тем меньше потери теплоты.

Широко распространены три типа охладителей: барабанные, рекуператорные и колосниковые.

Барабанный холодильник используется в комплекте с печами малой производительности и представляет собой вращающийся

Вяжущие вещества

стальной барабан длиной 15-30 м и диаметром 2,5-5 м. Навстречу поступающему из печи клинкеру движется холодный воздух.

Рекуператорный (планетарный) холодильник, по сравнению с барабанным является более удобным и распространенным. Он состоит из 8-14 сварных барабанов (рекуператоров) длиной 4-7 м и диаметром до 1,5 м, которые устанавливают на консольную часть горячего конца печи параллельно и симметрично ее оси.

При производстве портландцементного клинкера в современных вращающихся печах используют колосниковые переталкивающие охладители (Рис. 33).

Горизонтальная решетка с подвижными колосниками приводится в действие от кривошипного механизма. Форма колосников такова, что при движении вперед клинкер сыпается на следующий ряд колосников; при движении в обратном направлении он скользит по колосникам. Ввиду того что одни колосники движутся, а другие нет, осуществляется постоянное перемешивание клинкера. Камера охладителя разделена на две части. Клинкер с обреза вращающейся печи в горловине охладителя подвергают воздействию «острого дутья» (10...12 кПа), которое обеспечивает равномерное распределение клинкера по ширине колосников и быстрое начальное его охлаждение. Этот горячий воздух температурой 450 °С засасывается в печь, где используется для горения топлива в качестве вторичного воздуха.

Во вторую часть подрешеточного пространства охладителя также поступает холодный воздух, который подвергается за счет частичного уже охлажденного клинкера и может быть использован для сушки сырья. На разгрузочном конце охладителя устанавливают молотковую дробилку, предназначенную для дробления крупных кусков клинкера («свара»).

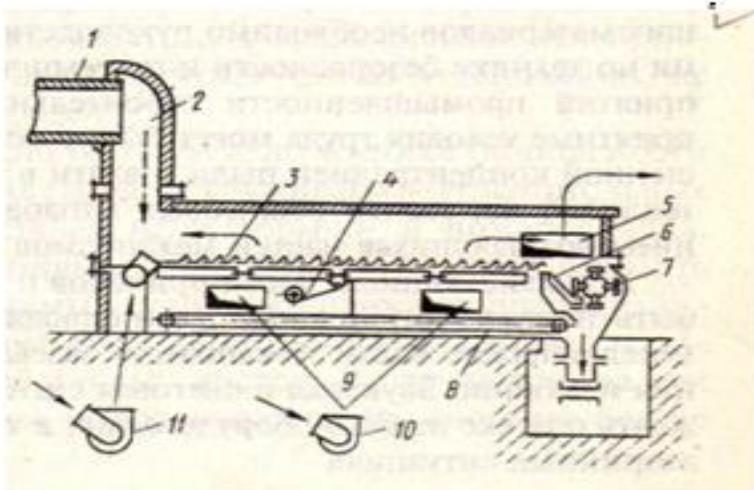


Рис. 33 – Схема колосникового охладителя клинкера типа « Волга»:
1 – вращающаяся печь; 2 – приемная шахта; 3 – колосниковая решетка; 4 – привод; 5 – окно для сброса избытка отработанного воздуха в атмосферу; 6 – грохот; 7 – молотковая дробилка; 8 – скребковый конвейер; 9 – окна для общего дутья; 10 – вентилятор общего дутья; 11 – вентилятор острого дутья.

Поскольку в колосниковом охладителе воздух просасывается через слой материала, значительно увеличивается поверхность теплообмена и интенсифицируется процесс охлаждения. Скорость охлаждения регулируют изменением скорости движения решетки, толщины слоя материала и количества воздуха.

Преимущества колосниковых охладителей – высокая скорость и степень охлаждения (до 40 – 60 °С), хороший КПД, малый удельный расход электроэнергии (9 – 11 МДж/т клинкера). Основной недостаток – невыгодный с точки зрения рекуперации принцип теплообмена, так как воздух движется не противотоком к материалу, а перпендикулярно ему. Большое количество теплоты теряется при выбросе избыточного воздуха в атмосферу. К недостаткам колосниковых охладителей также относятся сложность эксплуатации и ремонт, меньшая надежность работы, большие капиталовложения.

3.3.3.8. Складирование цемента

Охлажденный клинкер поступает на клинкерный склад, где выдерживается 3–4 недели. Здесь создается промежуточный запас

клинкера, обеспечивающий бесперебойную работу завода. Кроме того, в клинкере при вылеживании совершается в естественных условиях ряд физико-химических процессов, способствующих повышению качества и стабилизации свойств цемента, поэтому выдерживание клинкера на складе представляет собой отдельную технологическую операцию. При выдерживании происходит гашение атмосферной влагой CaO несвязанного. Одновременно с этим стекловидная часть клинкера кристаллизуется, двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ из β -модификации частично превращается γ -форму. Все это приводит к стабилизации состава клинкера, некоторому разрыхлению его и облегчению последующего помола. Помимо клинкера, на клинкерных складах хранятся предварительно раздробленные минеральные добавки (трепел, опока, шлак и др.), которые вводят в состав цемента при помоле клинкера.

После помола клинкера с соответствующими добавками, цемент отгружают потребителю авто- или железнодорожным транспортом навалом или в таре.

3.4.3. Строительно-технические свойства портландцемента и экспертиза качества

Для оценки качества используют показатели назначения цементов по ГОСТ 30515, приведенные в таблице 7. Показатели качества: сроки схватывания, тонкость помола, подвижность цементно-песчаного раствора, растекаемость цементного теста, гидрофобность, водонепроницаемость, сульфатостойкость, морозостойкость, огнеупорность, коррозиестойкость, содержание в клинкере свободного оксида кальция, щелочных оксидов и нерастворимого остатка, потери массы при прокаливании являются рекомендуемыми. При разработке нормативных документов на новые виды цементов отдельные рекомендуемые показатели качества могут быть установлены как обязательные.

Значение обязательных и рекомендуемых показателей качества устанавливаются в нормативных документах на цемент конкретного вида или группу конкретной продукции в зависимости от их назначения и с учетом требований ГОСТ 30515.

Цементы на основе портландцементного клинкера не должны содержать хлор-иона более 0,1 %, а содержание оксида серы (VI) должно быть не менее 1,0 и не более 4,0 % массы цемента.

Вяжущие вещества

Таблица 7 – Показатели назначения цементов на основе портландцементного клинкера

Показатель, ед. изм.	Вид цемента, НТД	Нормативный документ
Сроки схватывания, мин	Все цементы	ГОСТ 310.3, 30744 (при поставке или сертификации по EN 197-1)
Тонкость помола, % (см ² /г)	Все цементы	
Нормальная густота (водопотребность), %	Все цементы	
Прочность на сжатие и (или) изгиб, МПа	Все цементы	ГОСТ 310.4, ГОСТ 30744 (при поставке или сертификации по EN 197-1)
Вещественный состав, %	Все цементы	Методика головной организации
Равномерность изменения объема	Все цементы на основе ПЦ клинкера, кроме тампонажных	ГОСТ 310.4, ГОСТ 30744 (при поставке или сертификации по EN197-1)
Тепловыделение, кал/г	Для гидротехнических сооружений	ГОСТ 310.5
Водоотделение, % или мл	Для строительных растворов, дорожные, тампонажные	ГОСТ 25328, ГОСТ 310.6
Содержание оксида Mg в клинкере, %	Все цементы на основе ПЦ клинкера	ГОСТ 5382
Содержание оксида S в клинкере, %	Все цементы на основе ПЦ клинкера	ГОСТ 5382
Содержание оксида С1-иона в клинкере, %	Все цементы на основе ПЦ клинкера	ГОСТ 5382
Содержание шестивалентного Cr в клинкере, %	ПЦ для асбестоцементных изделий	ГОСТ 5382
Минералогический состав, %	Сульфатостойкие, тампонажные, цементы для труб, шпал, опор	ГОСТ 22266
Удельная эффективность стественных радионуклидов, Бк/кг	Все цементы	ГОСТ 30108

Вяжущие вещества

При оценке качества цемента используют органолептические и приборные методы. При органолептической оценке качества цемента следует оценивать: цвет цемента, признаки слежалости (наличие комков), однородность, наличие посторонних включений. Сущность метода заключается в оценке качества цемента с помощью органов чувств. При оценке следует использовать увеличительные приборы.

Для определения вида цемента по цвету следует пользоваться справочными данными таблицы 8.

Таблица 8 – Определение вида цемента

№	Наименование цемента	Цвет
1	Портландцемент	Серовато-зеленый
2	Пуццолановый портландцемент	Светло-серый или желтоватый
3	Шлакопортландцемент	Сероватый с голубым оттенком
4	Глиноземистый (алюминатный) цемент	Темно-серый, стальной без зеленого оттенка или коричнево-шоколадный
5	Романцемент	Светлый, желтовато-розовый
6	Известково-пуццолановый цемент	Светлый с разнообразными оттенками

Истинная плотность портландцемента зависит от минералогического состава клинкера, вида и количества введенной при помоле добавки, определяется в инертной жидкости с помощью мерной колбы Ле-Шателье и колеблется в пределах 3050...3150 кг/м³. *Насыпная плотность*, определяемая взвешиванием в мерном цилиндре, в рыхлом состоянии колеблется от 900 до 1300 кг/м³, а в уплотненном – 1500...2000 кг/м³. Для определения вместимости цементных силосов принимают насыпную плотность портландцемента 1000 кг/м³. Отгрузку цемента во все виды транспортных средств производят только по массе, по разнице между показателями на весах массы загруженного и массы пустого железнодорожного вагона или автоцементовоза. Количество введенной в цемент добавки контролируется заводской лабораторией петрографическим или химическим методом анализа.

Сроки схватывания. Начало схватывания портландцемента по ГОСТ 10178 должно наступать не ранее 45 мин, а конец – не позднее 10 ч от начала затворения. Начало схватывания цемента, применяемого для изготовления асбестоцементных изделий, должно наступать не ранее, чем через 1,5 ч. Ограничение начала схватывания цемента связано с тем, данный временной промежуток позволит доставить

Вязущие вещества

бетонную или растворную смесь на его основе после приготовления к месту укладки, выгрузить, уложить и распределить в форме; равномерно уплотнить по всему объему изделия.

Как слишком быстрое, так и медленное схватывание – существенный недостаток цемента. Схватывание ускоряется с повышением температуры и тонкости помола, с уменьшением содержания воды в цементном тесте. Стандартные сроки схватывания обеспечиваются добавкой к клинкеру гипса, который вводят для замедления сроков схватывания в цемент как обязательный компонент с таким расчетом, чтобы его в портландцементе марки 300, 400 и 500 его было не более 3,5 % и не менее 1 %, а марок 550 и 600 – не больше 4 и не меньше 1,5% при расчете на SO_3 . Введение повышенного (сверх указанного предела) количества гипса вызывает вредные напряжения в цементном камне в поздние сроки твердения из-за образования этtringита («цементной бациллы»), способного разрушить цементный камень. Образование при помолу полугидрата вместо дугидрата $CaSO_4$ может вызывать «ложное схватывание» цемента. При повторном интенсивном перемешивании теста с признаками «ложного схватывания» вновь образуется пластичное тесто без нарушения конечной прочности камня. Присутствие щелочей в цементе приводит к быстрому загустеванию теста, которое можно сделать вновь пластичным, только добавив в него большое количество воды; это приводит к полному нарушению структуры цементного камня и к общему снижению его конечной прочности.

В отдельных случаях необходимо ускорение схватывания цемента. С этой целью в цементное тесто вводят вещества, интенсифицирующие реакции гидратации.

Тонкость помола портландцемента оказывает большое влияние на его строительные-технические свойства, определяя скорость гидратации и твердения цемента, его водопотребность и водоотделение, пористость цементного камня и его водонепроницаемость, морозостойкость и коррозионную устойчивость в агрессивных средах. Тонкость помола цемента определяют как отношение остатка на сите с сеткой № 008 (с размером сетки в свету 80 мкм) в процентах к массе первоначальной просеиваемой пробы с точностью до 0,1 %. Тонкость помола для портландцемента должна быть такой, чтобы через контрольное сито № 008 проходило не менее 85 % просеиваемой массы порошка цемента. Большинство цементов заводского изготовления имеет остаток на сите № 008 не выше 8...12%.

Тонкость помола может быть оценена по величине *удельной поверхности* цемента, определяемой по методу воздухопроницаемости при

Вязущие вещества

атмосферном давлении. Обычно величина удельной поверхности составляет для рядового портландцемента с минеральными добавками до 20 % 2500-3200 см²/г. При одинаковой удельной поверхности цемента, измельченные в различных помольных агрегатах, существенно отличаются по прочности, так как последняя существенно зависит от гранулометрического состава цемента. Рекомендуется полидисперсный состав портландцемента, обеспечивающий более плотную упаковку частиц и более высокую прочность камня. Цемент должен включать как мелкие (размером менее 40 мкм), так и крупные (размером до 80 мкм и более) частицы. Первые обеспечивают интенсивное твердение в начальный период, а вторые способствуют длительному сохранению свойств цемента.

Тонкость помола цемента влияет на скорость схватывания и твердения, а также определяет степень использования его в растворах и бетонах. Частицы цемента заводского изготовления гидратируются через 7 сут на глубину около 2...3 мкм и через 28 сут на 4...6 мкм. Значительная часть цемента (до 30%) остается непрогидратированной даже через 50 лет твердения. Чем мельче зерна цемента, тем большая часть их вступает в реакции гидратации. Поэтому тонкий помол цемента способствует улучшению их качества. Грубый помол ухудшает строительно-технические свойства цемента, снижая прочностные показатели. Очень тонкий помол цемента вызывает перерасход электроэнергии на его производство, быстрый износ футеровки мельницы и мелющих тел, резко повышает себестоимость получаемого цемента, уменьшает производительность мельницы, одновременно ухудшая его другие ценные свойства; увеличиваются *водопотребность* и усадка, снижается прочность цементных бетонов.

Водопотребность цемента (нормальная густота) – количество воды, вводимое для придания водоцементной смеси необходимой подвижности. Водопотребность зависит от тонкости помола, минералогического состава исходного клинкера, тонкости помола цемента, количества введенных при помолке гипса и добавок, их вида и свойств (размалываемость, гидравлическая активность, водопотребность, способность набухать в воде и т. д.).

Для полной гидратации минералов портландцемента необходимо около 22% воды от массы цемента. Нормальная густота цементного теста колеблется в пределах 21...28%. Количество воды, необходимое для приготовления удобоукладываемой цементобетонной смеси, как правило, составляет более 40% от массы цемента. Значительный избыток химически не связанной воды создает в затвердевшем камне систему пор и капилляров, что приводит к повышению пористости,

Вяжущие вещества

снижению прочности и морозостойкости. Уменьшение водопотребности цемента способствует повышению его качества.

Нормальную густоту цемента определяют на приборе Вика с пестиком с точностью $\pm 0,25$ % и вычисляют в % на 100 г цемента. Тесто нормальной густоты имеет хорошую подвижность и удобообрабатываемость, позволяющую плотно укладывать его в форму.

Водопотребность цементного раствора определяют в зависимости от состава в стандартном конусе на расплыв в растворе пластичной консистенции (по ГОСТ 310.4); водоцементное отношение В/Ц вычисляют с точностью до $\pm 0,01$ в долях единицы. Водоцементное отношение бетонной смеси при заданной осадке специального конуса или скорости оседания (удобоукладываемости) конуса из бетонной смеси требуемого состава вычисляют аналогично В/Ц раствора с точностью до $\pm 0,01$ в долях единицы. Введение в портландцемент при помоле ПАВ оказывает разжижающее действие, снижая водоцементное отношение в системе.

Прочность портландцемента. Это свойство зависит от методики испытаний: выбора состава смеси, ее пластичности, формы и размеров образцов, способа их изготовления и хранения и т. д. Условия испытания прочности определены соответствующим ГОСТ 310.4 при оценке на соответствие требованиям ГОСТ 10178. Предел прочности при сжатии цементных образцов в возрасте 28 сут называют активностью цемента. Активность портландцемента положена в основу подразделения его на марки. Значение марки характеризует предел прочности при сжатии половинок образцов-балочек размером 40x40x160 мм, приготовленных из раствора 1:3 (по массе) с нормальным песком при водоцементном отношении 0,4 и испытанных через 28 сут после изготовления. При этом предел прочности при изгибе для образцов-балочек цемента марок 300, 400, 500, 550 и 600 должен быть через 28 сут соответственно не менее 4,4; 5,4; 5,9; 6,1; 6,4 МПа, а прочности при сжатии – соответственно 29,4; 39,2; 49; 53,9 и 58,8 МПа. Несовпадение числовых значений фактической прочности и марки связано с тем, что марки нормированы по прочности при сжатии, выраженной в кгс/см², до перехода на Международную систему единиц (СИ).

Теоретический предел прочности цементного камня при сжатии составляет 240...340 МПа. Практически при формировании бетонов под пригрузом уже были получены бетоны с прочностью 280...320 МПа. Повышение активности клинкера на 1,0...1,5 МПа позволяет увеличить количество добавок в цемент в среднем на 1% без изменения качества цемента, что эквивалентно снижению удельного расхода топлива примерно на 2 кг/т цемента и увеличению выпуска вяжущего на 1,2...2,0%.

Вязущие вещества

Основной недостаток цементного камня – значительная разница между прочностью при сжатии и при разрыве. Последняя примерно на порядок ниже, что объясняется особенностями структуры затвердевшего цементного камня. Основу структуры составляют переплетенные друг с другом короткие волокна гидросиликатов кальция. При растягивании отдельные волокна сравнительно легко выдергиваются из переплетенной массы и собственная прочность волокон при растяжении практически не используется.

В связи с тем, что стандартами ряда европейских стран до сих пор устанавливалась различная классификация цементов по вещественному составу, прочности, скорости твердения и регламентировались существенно различающиеся технические требования к ним, что затрудняло сопоставление качества цементов, выпускаемых по данным стандартам, Европейским комитетом по стандартизации (СЕН) принят стандарт EN 197-1, устанавливающий единые для всех стран ЕС классификацию, технические требования и методы установления соответствия качества цементов требованиям стандарта. Требования EN 197-1 в части классификации и критериев соответствия учтены в ГОСТ 30515 «Цементы. Общие технические условия». Данный стандарт унифицирован с EN 197-1 в основном в части правил приемки и оценки уровня качества по критериям соответствия, а также классификации цементов по классам прочности.

Однако в настоящее время в странах СНГ классификация цементов по ГОСТ 30515 применяется ограниченно и действующая нормативная база строительства основана на характеристиках цемента, установленных ГОСТ 10178. Эти характеристики существенно отличаются от установленных EN 197-1, что затрудняет осуществление научно-технического и экономического сотрудничества с европейскими странами. ГОСТ 31108 гармонизирован с EN 197-1 и содержит требования к двенадцати наиболее приемлемым для применения в условиях строительства в странах СНГ видам общестроительных цементов из двадцати семи, приведенных в EN 197-1.

Основные отличия ГОСТ 31108 от действующего ГОСТ 10178 сводятся к следующему:

- вместо марок введены классы прочности на сжатие, аналогичные установленным EN 197-1. Значения классов прочности имеют вероятностный характер и установлены с доверительной вероятностью 95 %;
- для цементов всех классов прочности, кроме требований к прочности в возрасте 28 сут, дополнительно установлены нормативы по

прочности в возрасте двух суток, за исключением классов 22,5Н Н (нормальнотвердеющий) и 32,5Н, а для цементов классов 22,5Н и 32,5Н – в возрасте 7 сут;

- для всех классов прочности, кроме класса 22,5, введено разделение цементов по скорости твердения на нормальнотвердеющие и быстротвердеющие, что позволит минимизировать расход цемента в строительстве за счет его оптимального подбора по скорости твердения.

Стандарт предусматривает испытания цемента по ГОСТ 30744 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка», который гармонизирован с европейскими стандартами EN 196-1, EN 196-3, EN 196-6.

Использование стандартов, устанавливающих технические требования к цементам и методы их испытаний, гармонизированных с европейскими стандартами, позволяет получать адекватную оценку качества цементов, выпускаемых в странах СНГ и странах ЕС.

ГОСТ 31108 действует параллельно и не отменяет ГОСТ 10178, который можно применять во всех случаях, когда это технически и экономически целесообразно. ГОСТ 31108 применяется в случаях, когда заключенные контракты или другие согласованные условия предусматривают применение цементов с характеристиками, гармонизированными с требованиями EN 197-1. Вместе с тем данный стандарт является перспективным для разработки новой нормативной документации в строительстве, базирующейся на характеристиках цементов, гармонизированных с требованиями EN 197-1.

Равномерность изменения объема цементного камня при твердении зависит от наличия в цементе свободных оксидов кальция и магния. Увеличение объема СаО и MgO при взаимодействии с водой и возникновение внутренних растягивающих напряжений в цементном камне могут вызвать появление трещин. Для испытания готовят образцы-лепешки, которые после 24-часового хранения во влажной среде помещают на 3 ч в кипящую воду. Цемент признают доброкачественным, если на лицевой стороне лепешек после кипячения нет радиально доходящих до краев трещин или сетки мелких трещин, видимых в лупу. Испытание кипячением в воде является оперативным методом контроля качества выпускаемого цемента и, в случае неудовлетворительного результата испытания свидетельствует о грубом нарушении технологического процесса производства цемента. Такой цемент считается браком, отгрузка его потребителю запрещена.

Тепловыделение. Гидратация минералов цемента – процесс экзотермический, вызывающий в массивных сооружениях значительный разогрев бетона. При последующем охлаждении в сооружении могут появиться трещины. Поэтому тепловыделение цементов в массивных

Вяжущие вещества

сооружениях нежелательно. При зимних же работах оно может оказаться полезным, так как замедляет понижение температуры уложенного бетона. Чем быстрее происходит гидратация портландцемента, тем быстрее и в большем количестве выделяется теплота. Поэтому цементы с высоким содержанием C_3S и C_3A являются источником более быстрого и значительного тепловыделения. Все факторы, ускоряющие гидратацию, вызывают соответствующее увеличение тепловыделения, и наоборот. Так, увеличение тонкости помола портландцемента заметно повышает его тепловыделение, особенно в ранние сроки твердения.

Водоотделение цемента характеризует его водоудерживающую способность и зависит от минералогического состава исходного клинкера, тонкости помола, количества и вида введенных при помоле добавок и ряда других факторов. От водоудерживающей способности во многом зависит качество растворов и бетонов, приготовленных на основе такого цемента.

Водоотделение иногда наблюдается при приготовлении на стройплощадке бетонных и растворных смесей, а также в лаборатории при определении нормальной густоты, когда V/C не превышает 0,25...0,3 (нормальная густота 25...30 %). При этом на поверхности кольца для определения нормальной густоты над цементным тестом отделяется слой воды. Снижение V/C уменьшает водоотделение, однако в этом случае снижается пластичность раствора или бетона, его удобообрабатываемость. При повышенном водоотделении раствор недостаточно плотно ложится на покрываемые поверхности, выделяя из массы большое количество воды; при хранении такого раствора теряется его пластичность. Для ее восстановления требуется дополнительное количество воды и тщательное перемешивание.

Применение цемента с повышенным водоотделением значительно снижает качество бетона на его основе в связи с неоднородной структурой бетонного камня по высоте его слоя. Выделение воды над ранее уложенным бетоном приводит к плохому сцеплению между слоями, расслоение бетонной массы способствует прониканию в бетон агрессивных растворов. Арматура в нем подвергается усиленной коррозии, которая приводит к быстрому разрушению железобетона. Бетон, изготовленный на цементе с повышенным водоотделением, неморозостоек.

Водоудерживающая способность увеличивается при более тонком помоле цемента; увеличение содержания C_3A в клинкере для его приготовления ускоряет образование в присутствии гипса первичной структуры цементного камня и бетона, что предотвращает седиментацию внутри бетона. Введение минеральных добавок способствует

Вяжущие вещества

увеличению водоудерживающей способности цемента, а добавка доменного шлака увеличивает водоотделение цемента. Водоотделение цементов, применяемых для строительных растворов при испытании с $V/C=1$, по ГОСТ 25328 не должно превышать 30% по объему.

В ряде случаев повышенное водоотделение цемента оказывает положительное влияние на конечные свойства получаемого изделия, например, при изготовлении асбестоцементных изделий, укладываемых в один слой небольшого поперечного сечения, при изготовлении бетонных труб методом центрифугирования. Выделяющаяся при этом вода удаляется через специальные приспособления в опалубке.

Усадка и набухание. Если в помещении, где находится твердеющее изделие из бетона, понизится относительная влажность воздуха, то сначала с поверхности этого изделия, а затем из его внутренних слоев начинает постепенно испаряться вода, не вступившая в химическое взаимодействие с гидратирующимся цементом, находившаяся в его порах и капиллярах, а также в виде адсорбционной воды. Происходит уплотнение цементного камня, его усадка, возникают значительные напряжения сжатия, способные привести к появлению в материале трещин. При увеличении влажности окружающего воздуха или обводнении твердеющего изделия начинается его водонасыщение, поры и капилляры заполняются водой, гели в цементном тесте начинают набухать; в результате изделие увеличивает свой объем, происходит его набухание, вызывающее вредные напряжения в цементном камне, но меньшие, чем при его усадке. Усадка и набухание зависят от минералогического состава – чем больше в клинкере C_3S , тем меньше цемент подвержен усадке (образуется более плотный камень). Уменьшают усадку также более грубый помол, снижение V/C и введение в цемент активных добавок (при прочих постоянных условиях). В бетоне усадка снижается за счет введения крупного и мелкого заполнителей.

При твердении бетона в условиях повышенных температур и низкой влажности воздуха (например, при сооружении фундаментов, укладке оснований автомобильных дорог, монолитных и других конструкций) необходимо следить за состоянием наружных поверхностей бетона, накрывая их влажной мешковиной, засыпая поверхность влажными опилками, используя другие подручные средства, которые необходимо периодически смачивать в течение первых 15...30 ч твердения с целью предотвращения высыхания верхнего слоя бетона, улучшения условий твердения монолита.

Трещиностойкость портландцемента. В результате воздействия на изделие механических нагрузок, влажностных и температурных перепадов в нем могут возникнуть трещины, связанные с усадкой. Трещиностойкость бетонов можно повысить снижением усадки

Вяжущие вещества

цементного камня и его ползучести, приводящих к необратимой деформации изделий. Ползучесть зависит от прочности бетона в момент его нагружения, и она тем меньше, чем больше прочность изделия. Возникновение ползучести, по мнению некоторых исследователей, является проявлением свойств гелевой составляющей цементного каркаса. Она зависит от продолжительности твердения изделия и минералогического состава исходного клинкера. Проявление ползучести (осадка зданий, фундаментов под оборудованием и т. д.) полностью исчезает через 1,5-2 года с момента нагружения изделия.

Тепловыделение при твердении. В результате обжига клинкера в нем образуются безводные минералы, имеющие большой запас внутренней энергии, которая проявляется при взаимодействии их с водой. Процесс гидратации цемента является экзотермическим и сопровождается выделением теплоты. Выделение теплоты в процессе гидратации и твердения может привести к значительному повышению температуры бетона (на 20...40°). Наибольшее повышение температуры наблюдается в первые сутки твердения. В дальнейшем наружные поверхности бетона остывают быстрее внутренних, в результате возникает тепловое напряжение по поперечному сечению бетона, способное вызвать появление в нем трещин. При дальнейшей службе эти трещины могут расширяться и углубляться, увеличивая опасность снижения водонепроницаемости и морозостойкости, ухудшая его коррозионную устойчивость и другие показатели.

При возведении крупных монолитных сооружений не допускается возникновение повышенных перепадов температур по глубине изделия. Для сооружения подобных объектов применяют специальный «низкотермичный» цемент, изготавливаемый из клинкера с пониженным коэффициентом насыщения (КН) и глиноземным модулем (ρ). В таком цементе содержится пониженное количество C_3S и C_3A , обладающих повышенной гидратационной активностью и высоким тепловыделением в начальные сроки твердения. Для снижения тепловыделения портландцемента на обычном клинкере в него добавляют активные или инертные добавки. Температуру гидратации в бетоне можно понизить, используя для его приготовления холодные заполнители и воду. Цементы с повышенной экзотермией целесообразно применять в холодное время года, так как при этом требуется затрачивать меньше теплоты на поддержание благоприятных условий твердения бетона при низких положительных (выше нуля) температурах. Применение цемента с повышенным содержанием C_3S и C_3A повышает эффективность изготовления бетонных и железобетонных изделий методом тепловлажностной обработки (пропаривания), позволяя сократить ее продолжительность и температуру, а в сочетании с тонким помолом

Вяжущие вещества

получать быстротвердеющие (ПЦ-Б) и особо быстротвердеющие цементы (ПЦ-ОБ), набирающие распалубочную прочность через 12...15 ч без применения тепловлажностной обработки изделий.

Морозостойкость портландцемента. Для сооружений, работающих в зоне переменного уровня (приливная зона), одним из основных требований к бетону является его морозостойкость – способность длительное время выдерживать попеременное замораживание и оттаивание в водонасыщенном состоянии. Вода, находящаяся в порах и капиллярах бетонного камня, при понижении температуры окружающего воздуха замерзает, образуя кристаллы льда, которые при дальнейшем понижении температуры расширяются, создавая давление на стенки капилляров, вызывая в затвердевшем бетоне опасные напряжения, расклиная в нем трещины и капилляры, нарушая контакт между твердеющим цементом и заполнителями. При оттаивании системы вода глубже проникает во вновь образовавшиеся пустоты, разрушая при следующем замораживании новые связи в бетонном монолите.

Морозостойкость бетонов оценивается циклами замораживания – оттаивания. В зависимости от назначения и климатических условий для большого количества сооружений требуется укладка бетонного монолита, обладающего морозостойкостью 100...150 циклов и более. Морозостойкость бетона можно повысить введением в него воздухововлекающих добавок в количестве 0,05...0,2 % массы цемента. Действие добавок объясняется увеличением в бетонной массе замкнутых воздушных пузырьков, которые при возникновении напряжений в бетонном теле будут действовать как амортизаторы, смягчая их вредное действие на затвердевший бетонный монолит. При введении воздухововлекающих добавок несколько уменьшается плотность и немного снижается прочность бетона.

Огнестойкость и жаростойкость портландцемента. В связи с тем, что основными составляющими цементного камня являются гидратные новообразования, разлагающиеся под воздействием высоких температур (дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ начинается при температуре выше $550\text{ }^\circ\text{C}$, а последующее взаимодействие изделия с водой из-за гидратации CaO приводит к разрушению цементного камня), бетон на основе портландцемента нельзя считать огнестойким, хотя при кратковременном воздействии высоких температур он является достаточно хорошей защитой от огня из-за низкой теплопроводности. Стойкость растворов и бетонов на основе портландцемента по отношению к действию высоких температур можно значительно повысить введением в его состав 25...30 % от массы цемента тонкомолотой добавки кварца, огнеупорной глины или шамота,

приводящей к усвоению выделяющейся при дегидратации CaO . На основании этих добавок в цемент и подбора жаростойких заполнителей можно приготовить жаростойкий бетон, способный хорошо работать при температуре около 1250°C .

3.5. Разновидности цементов на основе портландцементного клинкера

Согласно ГОСТ 30515, *специальными цементами* называют цементы, к которым наряду с формированием прочности предъявляют специальные требования. Интенсивное развитие промышленного, гражданского, сельскохозяйственного и других видов строительства требует производства цементов, отличающихся от рядового портландцемента специальными строительно-техническими свойствами, областью применения и технологией изготовления. Ассортимент выпускаемых цементной промышленностью вяжущих материалов на основе портландцементного клинкера постоянно увеличивается, удовлетворяя запросы в них всех отраслей народного хозяйства страны.

3.5.1. Типы и маркировка цементов

По вещественному составу, регламентированному ГОСТ 10178, цемент подразделяют на следующие типы:

- портландцемент (без минеральных добавок);
- портландцемент с добавками (с активными минеральными добавками не более 20 %);
- шлакопортландцемент (с добавками гранулированного шлака более 20 %).

Вещественный состав отражается в маркировке цемента: ПЦ Д0; ПЦ Д5; ПЦ Д20; ШПЦ и представлен в таблице 9.

Вяжущие вещества

Таблица 9 – Содержание активной минеральной добавки (ГОСТ 10178)

Обозначение вида цемента	Содержание активных минеральных добавок, % от массы цемента			
	всего	доменные гранулированные и электротермофосфорные шлаки	осадочного происхождения, кроме глиежа	прочие активные, включая глиеж
ПЦ-Д0	не допускаются			
ПЦ-Д5	до 5	до 5	до 5	до 5
ПЦ-Д20, ПЦ-Д20-Б	свыше 5 до 20	до 20	до 10	до 20
ШПЦ, ШПЦ-Б	свыше 20 до 80	свыше 20 до 80		до 10

По вещественному составу, приведенному в таблице 10, цементы по ГОСТ 31108 подразделяют на пять типов:

- ЦЕМ I – портландцемент;
- ЦЕМ II – портландцемент с минеральными добавками;
- ЦЕМ III – шлакопортландцемент;
- ЦЕМ IV – пуццолановый цемент;
- ЦЕМ V – композиционный цемент.

По содержанию шлака цемент типа ЦЕМ II подразделяют на подтипы А и В. В наименовании цементов типа ЦЕМ II (кроме композиционного портландцемента) вместо слов «с минеральными добавками» указывают наименование минеральных добавок – основных компонентов. Для композиционных и пуццолановых цементов обозначение вида минеральных добавок – основных компонентов должно быть указано в наименовании цемента, например:

Портландцемент со шлаком (Ш) от 21 % до 35 %, класса прочности 32,5, нормальноотвердеющий:

Портландцемент *со шлаком* ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н ГОСТ 31108—2003

Шлакопортландцемент с содержанием доменного гранулированного шлака от 36 % до 65%, класса прочности 32,5, нормальноотвердеющий:

Шлакопортландцемент ЦЕМ III/А 32,5Н ГОСТ 31108-2003.

Таблица 10 – Содержание минеральных добавок (ГОСТ 31108)

Тип цемента	Наименование цемента	Сокращенное обозначение цемента	Вещественный состав цемента, % массы*							Вспомогательные компоненты
			Основные компоненты							
			Портландцементный клинкер	Доменный или электротермофосфорный гранулированный шлак	Пуццолан	Зола- уноса	Глиез или обожженный сланец	Микрокремнезем	Известняк	
Кл	Ш	П	З	Г	МК	И				
ЦЕМ I	Портландцемент	ЦЕМ1	95-100	—	—	—	—	—	—	0-5
ЦЕМ II	Портландцемент с минеральными добавками шлаком	ЦЕМ II/A-Ш	80-94	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		ЦЕМ II/B-Ш	65-79	21-35	—	—	—	—	—	0-5
	пуццоланом	ЦЕМ II/A-П	80-94	—	6-20	—	—	—	—	0-5
	золой – уноса	ЦЕМ II/A-З	80-94	—	—	6-20	—	—	—	0-5
	глиежем или обожженным сланцем	ЦЕМ II/A-Г	80-94	—	—	—	6-20	—	—	0-5
	микрокремнеземом	ЦЕМ II/A-МК	90-94	—	—	—	—	6-10	—	0-5
	известняком	ЦЕМ II/A-И	80-94	—	—	—	—	—	6-20	0-5
композиционный портландцемент	ЦЕМ II/A-К	80-94	6-20							0-5
ЦЕМ III	шлакопортландцемент	ЦЕМ III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	0-5
ЦЕМ IV	пуццолановый цемент	ЦЕМ IV/A	65-79	—	21-35				—	0-5
ЦЕМ V	композиционный цемент	ЦЕМ V/A	40-78	11-30	11-30	—	—	—	—	0-5

3.5.2. Быстротвердеющий портландцемент

Для обеспечения интенсивного возведения зданий и сооружений из сборного железобетона, изготовления фундаментов небольшого сечения, изделий и конструкций из железобетона без тепловлажностной обработки, получения предварительно напряженных изделий высоких марок, заделки швов и стыков при производстве аварийно-ремонтных и других видов работ необходимо применять цементы, обладающие высокой гидратационной активностью, быстрым нарастанием прочности в первые 1...3 сут твердения, имеющие высокую прочность в возрасте 7, 28 сут и в более поздние сроки твердения. Для удовлетворения потребности в цементах, имеющих перечисленные свойства, цементная промышленность страны выпускает *быстротвердеющий портландцемент* с минеральными добавками до 20 % – ПЦ-Д20-Б по ГОСТ 10178.

Основное количество ПЦ-Б в нашей стране изготавливается по мокрому способу производства, обеспечивающему более высокое качество подготовки сырьевых смесей. Производство быстротвердеющих портландцементов является сложным процессом, требующим тщательного соблюдения требований специально разработанных технологических карт, четко налаженного оперативного контроля производства, начиная с карьеров и кончая отгрузкой готового цемента.

Минералогический состав клинкера для получения ПЦ-Б должен отличаться повышенным содержанием C_3S более 50 %, чтобы повысить скорость гидратации и нарастания прочности цемента в начальные сроки твердения. Сырьевая смесь для производства таких цементов должна быть измельчена значительно тоньше по сравнению с приготовленной для получения рядового портландцемента (остаток на сите № 008 не должен превышать 5 %). Корректирование и усреднение сырьевой смеси производят тщательно, чтобы шлам, поступающий в печь, имел постоянный химический состав и влажность. Питание печи осуществляют равномерно в строгом соответствии с заданной производительностью печи. Обжигают клинкер для получения ПЦ-Б в основном на беззольном топливе при более высокой (на 50 – 70 °С) температуре с укороченной зоной спекания, стремясь к сильному и равномерному обжигу при непродолжительном воздействии максимальных температур. Охлаждение клинкера должно быть по возможности резким, для чего укорачивают зону охлаждения в печи приближением факела и зоны спекания к головке печи, и клинкер с температурой 1200...1300°С закаливают холодным воздухом (до 700...900 °С), подавая в колосниковый холодильник повышенное количество воздуха вентилятором острого дутья.

Для ускорения протекания реакций клинкерообразования в сырьевую смесь целесообразно вводить 0,5...1 % минерализатора процесса обжига (фториды и кремнефториды Na, Ca, Mg и др.).

Степень гидратации портландцемента обычного помола, твердевшего в течение 28 сут при нормальных условиях в растворе или бетоне, не превышает 55... 60 %. Для повышения скорости гидратации при производстве ПЦ-Б увеличивают тонкость помола цемента до получения остатка на сите № 008 3-8%. В результате более продолжительного помола и измельчении грубых частиц клинкера значительно увеличивается общая поверхность цемента, которая при взаимодействии с водой в момент затворения ускоряет процессы гидратации и гидролиза. Скорость гидратации и увеличение прочности портландцемента взаимосвязаны с его гранулометрическим составом. Если в цементе преобладают зерна размером менее 10-30 мкм (больше 75 %), то такой цемент будет проявлять свойства ПЦ-Б.

С целью увеличения плотности бетона, изготовляемого на быстротвердеющем портландцементе, его морозостойкости и коррозионной устойчивости, при помоле вводят активные минеральные добавки, несколько снижающие тепловыделение и водоотделение, увеличивающие плотность бетона и его трещиностойкость. В ПЦ-Д20-Б, как правило, вводят около 6...15 % активных минеральных добавок или до 20 % гранулированного доменного или электротермофосфорного шлака. Снижение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в системе приводит к ускорению процесса гидролиза зерен C_3S и ускорению роста прочности в системе. Наличие повышенной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе при гидратации цементов, содержащих добавку шлака, активизирует вяжущие свойства стекловидной фазы в гранулированном шлаке, вводимом в ПЦ-Д20-Б, что способствует ускорению процесса гидратации и гидролиза клинкерной и шлаковой составляющих такого цемента.

Для полного использования прочностных свойств быстротвердеющих цементов необходимо соблюдать правила их перевозки и хранения, стремясь применять их в изделиях в минимально короткий срок с момента изготовления.

3.5.3. Портландцементы с поверхностно-активными добавками

Для облегчения процесса помола цемента и улучшения ряда свойств портландцемента в него вводят некоторые органические ПАВ в количестве не более 0,3 % массы цемента в пересчете на сухое вещество. При введении этих добавок удается уменьшить потерю активности цемента при длительном его хранении, снизить водопотребность и повысить пластичность растворных и бетонных смесей, уменьшить их расслаиваемость и водоотделение; введение ПАВ позволяет улучшить

ряд свойств затвердевших растворов и бетонов (морозостойкость, коррозионная устойчивость и др.). Особенностью ПАВ является способность адсорбироваться на поверхности твердой фазы и участвовать в образовании пространственных коагуляционных структур. ПАВ по характеру воздействия можно подразделить на гидрофильные (пластифицирующие) и гидрофобные.

Пластифицированный портландцемент (ПЦ-ПЛ) – гидравлическое вяжущее, получаемое совместным тонким измельчением портландцементного клинкера и гидрофильной поверхностно-активной добавки при обычной дозировке гипса. В качестве поверхностно-активного вещества применяют концентраты ПАВ в количестве 0,15...0,25% массы цемента в пересчете на сухое вещество. По прочностным показателям пластифицированный портландцемент не отличается от обычного портландцемента (имеет марки 400, 500, 550 и 600). Главная его особенность заключается в повышении пластичности бетонной смеси.

Технология пластифицированного портландцемента была разработана С. В. Шестоперовым, П. А. Ребиндером, Б. Г. Скрамтаевым, С. М. Рояком, Ю. С. Малининым. Цемент этот изготовляют на заводах с помощью точного дозирующего устройства, равномерно подающего ПАВ в цементную мельницу при помоле клинкера. Пластификации могут подвергаться разновидности портландцемента, а также пуццолановый портландцемент и шлакопортландцемент.

При введении в цемент ПАВ содержащиеся в нем лигносульфоновые кислоты, адсорбируясь на цементных зернах, повышают подвижность растворной или бетонной смеси. Пластифицирующее действие ПАВ объясняется тем, что сульфолигниновые соединения благодаря явлениям адсорбции образуют на поверхности частиц цемента коллоидные адсорбционные пленки гидрофильного характера, способствующие более полному смачиванию частиц водой. Это ослабляет имеющиеся между ними силы сцепления, в результате возрастает эффект «смазки» и увеличивается подвижность бетонной смеси. При применении гидрофилизирующих ПАВ возможно вовлечение пузырьков воздуха.

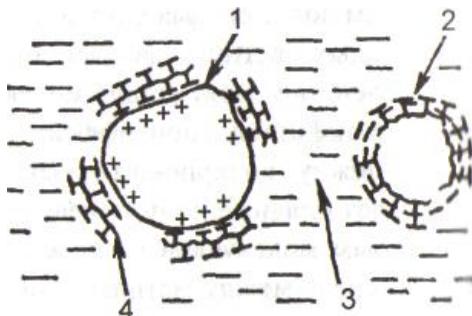


Рисунок 34 – Действие гидрофилизирующей добавки

1 – частица цемента; 2 – воздушный пузырек; 3 – вода; 4 – молекула добавки с отрицательным зарядом на поверхности (анионная с полярной цепью)

Введение ПАВ несколько замедляется рост прочности пластифицированных цементов в начальные сроки твердения, но в то же время способствует получению высокой прочности и плотности цементного камня к 28-суточному твердению. За счет введения ПАВ, при постоянном водоцементном отношении в бетоне и заданной подвижности бетонной смеси расход цемента для ее приготовления можно снизить по сравнению с непластифицированным цементом той же марки на 10...12 %, а при заданном расходе цемента и заданной подвижности бетонной смеси можно значительно уменьшить водоцементное отношение, что улучшает основные технические свойства бетона: прочность, водонепроницаемость, морозостойкость.

Наибольший пластифицирующий эффект наблюдается при введении в цемент при помоле ПАВ под общим названием ЛСТМ-2 (лигносульфонаты технические модифицированные). Их использование позволяет на 10...20% повысить производительность мельниц, снизить расход электроэнергии при помоле цемента, повысить на 10...30 % прочность бетона.

Оптимальное количество пластифицирующей добавки определяется лабораторией цементного завода опытным путем исходя из минералогического состава клинкера, тонкости помола цемента, вида и количества вводимой активной минеральной добавки. При этом необходимо учитывать, что увеличение количества СзА в клинкере и более тонкий помол цемента требуют повышения количества вводимого ПАВ (но не более 0,3%). При пониженном количестве гипса в цементе введение в него ПАВ может значительно снизить активность цемента, особенно в начальный период его твердения. При введении оптимального количества гипса большого снижения гидратационной активности не наблюдается.

Согласно требованиям ГОСТ 10178, диаметр расплыва стандартного конуса на встряхивающем столике цементно-песчаного раствора на основе пластифицированного цемента должен составлять не менее 135 мм.

Пластифицированный портландцемент применяют для изготовления монолитных сооружений, сборного бетона и железобетона в наземных и подземных сооружениях. В связи с повышенной удобообрабатываемостью и плотностью портландцемента наиболее эффективно его применять в сооружениях, работающих в зоне переменного уровня – частой смены циклов замораживания – оттаивания или увлажнения – высыхания, а также в дорожном строительстве. Экономический эффект от применения

Вяжущие вещества

пластифицированного цемента в строительстве составляет 0,8...1,2 руб на 1 т вяжущего.

Гидрофобный портландцемент (ПЦ ГФ) – гидравлическое вяжущее, получаемое совместным тонким измельчением портландцементного клинкера и гидрофобизирующей поверхностно-активной добавки в количестве 0,05...0,3 %, при обычной дозировке гипса. Этот портландцемент отличается от обыкновенного пониженной гигроскопичностью при хранении и перевозках в неблагоприятных условиях, а также способностью придавать растворным и бетонным смесям повышенную подвижность и удобоукладываемость, а затвердевшим растворам и бетонам – повышенную морозостойкость. Гидрофобный портландцемент имеет те же марки, что и портландцемент – 400, 500, 550 и 600. Гидрофобизации могут подвергаться специальные портландцементы. В качестве гидрофобизирующего поверхностно-активного вещества применяют мылонафт, асидол-мылонафт, олеиновую кислоту или окисленный петролатум в количестве 0,06...0,30% массы цемента в пересчете на сухое вещество.

Теория гидрофобизации разработана М.И. Хигеровичем и Б. Г. Скрамтаевым. Сущность этого процесса заключается в образовании на поверхности цементных зерен молекулярно-адсорбционных защитных пленок из ориентированных асимметрично-полярных молекул, обращенных углеводородными радикалами наружу. Эти радикалы гидрофобны, т. е. обладают водоотталкивающими свойствами. Защитные пленки на цементных зернах не сплошные, они прерывистые «сетчатые» или «мозаичные», благодаря чему цемент сохраняет свою основную способность твердеть при перемешивании с водой.

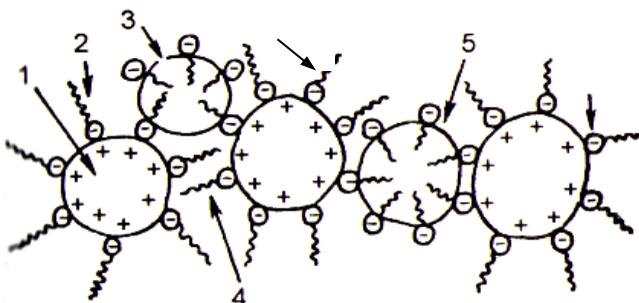


Рисунок 35 – Действие гидрофобизирующей воздухововлекающей добавки:

- 1 – частица цемента; 2 – молекула добавки; 3 – пузырек вовлеченного воздуха; 4 – зона уменьшения действия двойного слоя неполярными цепями молекул добавки; 5 – зона увеличения флокуляции за счет склеивания воздушного пузырька и твердой частицы; 6 – анионная группа; 7 – неполярный радикал

Гидрофобные портландцементы характеризуются меньшей гигроскопичностью – при хранении в течение 3...6 мес в насыщенной влагой среде увеличиваются в массе всего на 2,5...3,5%, а обыкновенные портландцементы – на 6...14%. Наблюдения показали, что гидрофобные цементы, хранившиеся в мешках в течение года, не комковались и были сыпучими, в отличие от обыкновенных портландцементов. Гидрофобные цементы являются и пластифицированными, что объясняется адсорбционно-смазочными свойствами гидрофобизирующих добавок.

По физико-механическим свойствам гидрофобный цемент практически не отличается от обычных цементов, в связи с чем ГОСТ 10178 предъявляет к нему только одно дополнительное требование: гидрофобизированный портландцемент не должен впитывать в себя воду в течение 5 мин с момента нанесения капли на его поверхность. Присутствие на поверхности части негидратированных зерен не полностью разрушенных гидрофобных пленок несколько снижает скорость гидратации и твердения цемента, прочность изделий с применением такого цемента практически не отличается от прочности изделий, изготовленных на обычном портландцементе.

Гидрофобный портландцемент применяется в первую очередь в тех случаях, когда требуется длительное хранение и перевозка на дальние расстояния, особенно водным и морским путями. Его можно применять наравне с обыкновенным портландцементом в различных строительных работах, преимущественно для наружной декоративной

облицовки зданий, для изготовления гидроизоляционных штукатурок, бетонов в дорожном и аэродромном строительстве, а также в гидротехническом бетоне и в тех случаях, когда необходимо транспортировать бетонные и растворные смеси с помощью насосов. Поскольку гидрофобный портландцемент отличается высокой тонкостью помола и повышенной сыпучестью (что обуславливается действием гидрофобизирующей добавки), желателен доставлять его на место применения в таре, особенно в тех случаях, когда разгрузка производится в закрытых помещениях вручную. Следует учитывать, что гидрофобизация не может коренным образом изменить характер твердения цементов и их строительно-технические свойства, она только заметно улучшает свойства цементов. Поэтому необходимо, чтобы по химико-минералогическому составу исходного клинкера и содержанию активных минеральных добавок цементы полностью удовлетворяли требованиям, которые регламентированы стандартами и другими нормативными документами.

Ежегодно в стране выпускается около 2,5 млн. т пластифицированного портландцемента, около половины из этого количества используется в дорожном строительстве. Гидрофобного цемента выпускается небольшое количество.

3.5.4 Сульфатостойкий портландцемент

Возведение сложных гидротехнических и других промышленных сооружений, работающих в условиях воздействия коррозии различного вида, частых теплосмен, замораживания и оттаивания в зоне переменного уровня, повышенного давления, ударных и других видов нагрузок, требует применения специальных *сульфатостойких портландцементов*, обладающих высокой плотностью, прочностью, морозо- и коррозионной стойкостью, водонепроницаемостью и т. д.

С целью удовлетворения потребности в цементах, обладающих перечисленными выше качествами, цементная промышленность на основе портландцементного клинкера нормированного минералогического состава выпускает по ГОСТ 22266 четыре разновидности сульфатостойкого цемента: сульфатостойкий портландцемент (ССПЦ); сульфатостойкий портландцемент (ССПЦ-Д) с минеральными добавками; сульфатостойкий шлакопорт-ландцемент (ССШПЦ); пуццолановый портландцемент (ППЦ). Вид и количество добавок приведены в таблице 11.

По срокам схватывания и тонкости помола к сульфатостойким цементам предъявляют те же требования, что и к обычным портландцементом. Содержание SO_3 в цементе не должно быть больше 3,5 %. По согласованию с потребителем при помоле сульфатостойких

Вяжущие вещества

цементов в их состав может быть введена пластифицирующая или гидрофобизирующая поверхностно-активная добавка в количестве до 0,3% массы цемента (в пересчете на сухое вещество).

Таблица 11 – Вещественный состав разновидностей сульфатостойкого портландцемента

Вид цемента	Содержание добавок, в процентах от массы цемента	
	Гранулированного доменного шлака, электротермофосфорного шлака	Пуццоланы
Сульфатостойкий портландцемент	Не допускается	
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	Св. 10 и не более 20	
Сульфатостойкий шлакопортландцемент	Св. 40 и не более 60	-
Пуццолановый портландцемент	-	Св. 20 и не более 40

Клинкер, применяемый при производстве цементов, по расчетному минералогическому составу должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 12.

Таблица 12

Наименование показателя	Значение для клинкера, % по массе, не более, по видам цемента			
	сульфатостойкий портландцемент	сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	сульфатостойкий шлакопортландцемент	пуццолановый портландцемент
Содержание трехкальциевого силиката ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)	50	Не нормируется		
Содержание трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)	5		8	
Сумма трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и четырехкальциевого алюмоферрита ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)	22		Не нормируется	
Содержание оксида алюминия (Al_2O_3)	5			
Содержание оксида магния (MgO)	5			

В зависимости от состава сульфатостойкие цементы выпускают следующих марок: ССПЦ – 400; ССПЦ с минеральными добавками – 400 и 500; ССШПЦ и ППЦ – 300 и 400.

Сульфатостойкие портландцементы изготавливают на основе клинкеров нормированного (Н) состава с относительно невысокими значениями глиноземистого модуля и коэффициента насыщения при повышенном силикатном модуле. Для изготовления ССПЦ с минеральными добавками и ССШПЦ разрешается применять шлаки гранулированные доменные и электротермофосфорные с содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) не более 8 %. На повышение сульфатостойкости цемента положительно влияет быстрое охлаждение клинкера благодаря снижению количества кристаллического C_3S в системе и фиксации его в стекловидной фазе.

3.5.5. Пуццолановый портландцемент

Пуццолановый портландцемент во многом отличается от портландцемента. Плотность его несколько меньше и равна 2,7...2,9 г/см³, поэтому при одинаковой дозировке по массе он дает больший выход раствора или бетона. Мягкие рыхлые добавки – трепел и диатомит в составе цемента увеличивают нормальную густоту цементного теста до 35%; добавки вулканического происхождения и искусственные повышают нормальную густоту в меньшей степени. По срокам схватывания пуццолановые цементы не отличаются от портландцемента. Поскольку реакционная способность активных добавок вулканического происхождения, а также глиежа увеличивается с дисперсностью, тонкость помола пуццоланового портландцемента с этими добавками должна быть повышенной. При использовании рыхлых пород, например трепела, удельная поверхность цемента возрастает иногда в процессе измельчения за счет дисперсности добавки, а не клинкерной части, что следует учитывать при производстве этих цементах.

Пуццолановые портландцементы отличаются несколько замедленным твердением при нормальной температуре в первые сроки и при испытании в растворах пластичной консистенции не достигают показателей прочности на сжатие, характерных для исходных портландцементов к 28-ми суткам. При твердении во влажных условиях или в воде прочность пуццоланового портландцемента во времени повышается и превышает прочность исходного портландцемента не только на изгиб, но и на сжатие.

3.5.6. Белый и цветные портландцементы

В отличие от рядового портландцемента зеленовато-серого цвета *белый портландцемент* не имеет окраски, так как в нем отсутствуют красящие вещества. При производстве белого портландцемента предъявляются очень жесткие требования к используемым материалам, особенностям процессов обжига, помола и хранения, чтобы ни на одном переделе производства ни в сырье или шлам, ни в клинкер и цемент не попало посторонних примесей, снижающих качество получаемого цемента, его белизну.

Для получения белого цемента в клинкере должно содержаться минимальное количество оксида железа, в связи с чем в нем отсутствует один из основных компонентов, образующих при обжиге жидкую фазу, являющуюся основным ускорителем образования алита C_3S в клинкере – четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF . Коэффициент насыщения такого клинкера обычно невелик, силикатный модуль высокий, понятие «глиноземный модуль» для данного клинкера применять нельзя из-за минимального содержания в нем Fe_2O_3 . Клинкер в основном состоит из двух-, трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината при незначительном содержании четырехкальциевого алюмоферрита.

Для производства белого цемента используют сырьевые материалы, не содержащие в своем составе марганца, хрома, титана, которые могут придать портландцементу окраску, однако основным оксидом, содержащимся в сырьевых материалах и придающих цементу интенсивную окраску, является Fe_2O_3 . В качестве известнякового компонента применяют известняки или мел, а глинистого — маложелезистые песчано-глинистые материалы: обогащенный каолин или каолин-сырец, отходы каолинового производства (шликер), полукислые глины и т. д. Содержание Fe_2O_3 в известняковом компоненте не должно быть выше 0,2 %, а содержание MnO – выше 0,02 %; в глинистом компоненте содержание Fe_2O_3 не должно превышать 1...1,5 %.

Процесс производства белого цемента имеет ряд особенностей. Поверхности агрегатов, находящихся в контакте со шламом, клинкером, добавками и цементом, должны быть изготовлены из трудно истираемых сталей. С целью устранения попадания железа в шлам и цемент при их помоле мельницы футеруют изнутри особо износостойкими металлическими или неметаллическими материалами (кремнистым песчаником, уралитом и др.). Из этих же материалов изготавливают мелющие тела. Вращающуюся печь футеруют талькомагнезитовым кирпичом. Из-за трудной спекаемости сырьевой смеси для получения клинкера белого цвета с высоким коэффициентом насыщения (KN более 0,88), силикатным модулем более 3,5 и глиноземным модулем более 10...15 необходимо как можно тоньше молоть сырьевой шлам с целью

Вязущие вещества

ускорения протекания реакций клинкерообразования и полного усвоения извести, для чего в сырьевую смесь добавляют интенсификатор помола типа соапстока (продукт взаимодействия свободных жирных кислот и других омыляемых примесей со щелочными растворами) в количестве 0,1 % массы сухого шлама.

Обжиг клинкера сильно затруднен из-за очень низкого содержания в сырьевой смеси Fe_2O_3 , снижающего температуру обжига. Он производится при температуре 1450-1500°C на беззольном топливе (газе или мазуте). Для снижения температуры обжига в сырьевую смесь белого портландцемента вводят минерализаторы, не содержащие красящих оксидов – плавиковый шпат или кремнефтористый натрий в количестве до 1 % массы сырьевой смеси.

Для повышения белизны клинкера применяют его отбеливание, при котором клинкер с температурой 1250 -1350° С выгружают через специальные отверстия из печи в бассейн с водой, где он резко охлаждается. Затем влажный клинкер направляют в сушильный барабан, в котором он подсушивается при температуре не выше 300° С.

В соответствии с ГОСТ 965, белый портландцемент по вещественному составу выпускают без добавок или с минеральными добавками. В последний разрешается вводить до 20 % активных минеральных добавок от массы цемента, в том числе активных минеральных добавок осадочного происхождения не более 10% и добавок-наполнителей не более 10%.

Белый цемент выпускают двух марок – 400 и 500. По степени белизны белый цемент подразделяют на три сорта (1,2,3) – коэффициент отражения в % абсолютной шкалы должен быть не меньше: для первого сорта 80, второго сорта 75, для третьего сорта 70. Степень белизны портландцемента определяют по коэффициенту отражения в % абсолютной шкалы с помощью фотомера, оснащенного фотоэлектрической регистрацией показателей степени белизны. В качестве эталона для определения степени белизны применяют стандартное молочное матовое стекло МС-20 с коэффициентом отражения не менее 95 %.

Допускается введение в белые портландцементы технологических добавок, не ухудшающих их строительно-технические свойства, не более 1%, в том числе органических не более 0,15% массы цемента. По согласованию с потребителем в цемент можно вводить не более 0,5 % пластифицирующих или гидрофобизирующих поверхностно-активных веществ.

В этот портландцемент вводят не менее 3,5 % по массе ангидрида серной кислоты (SO_3); нерастворимый остаток не должен быть более 1,5 % по массе. В клинкере не должно быть более 4 % MgO . Начало

Вяжущие вещества

схватывания белых портландцементов должно наступать не ранее 45 мин, а конец – не позднее 10 ч от начала затворения. Цемент должен выдерживать испытание на равномерность изменения объема при кипячении лепешек в воде. Тонкость помола должна быть такой, чтобы при просеивании на сите № 008 оставалось не больше 12 % массы просеиваемой пробы.

Декоративные (цветные) цементы большой гаммы цветов изготавливаются в основном смешиванием или совместным помолом клинкера белого портландцемента, гипса, минеральных или органических добавок, придающих цементу требуемый цвет или оттенок.

При производстве *декоративных цветных цементов* (ГОСТ 15825) клинкер белого маложелезистого или цветного цемента измельчают совместно с гипсом, активной минеральной добавкой, вводимой в количестве не более 6 % (или без нее), и минеральным (синтетическим или природным) пигментом, вводимым не более 15%, или органическим пигментом – не более 0,5 % массы цемента. В цветном цементе должно быть клинкера не меньше 80 % массы цемента. Красящие добавки не должны содержать примесей, вредных для прочности и морозостойкости цементного камня; они должны обладать щелочестойкостью и светостойкостью.

Цветной клинкер может быть получен в процессе обжига сырьевой смеси, в которую добавляют 0,05...1 % минеральной добавки, содержащей красящий оксид (соединения марганца, хрома, кобальта, никеля и др.) с таким расчетом, чтобы после отбеливания красящий оксид восстановился до получения портландцемента необходимого цвета в результате помола клинкера с гипсом и диатомитом без дополнительного введения красящей добавки.

В соответствии со шкалой основных цветов портландцемента предусмотрен выпуск декоративного цемента семи цветов; желтого, розового, красного, коричневого, голубого, зеленого, черного. Цветной портландцемент выпускают трех марок -300; 400 и 500. Цемент может выпускаться с поверхностно-активными пластифицирующими или гидрофобизирующими добавками, не ухудшающими цвет цемента, в количестве не более 0,3 % массы цемента.

Белый и цветные цементы могут применяться для архитектурно-отделочных работ в жилищном, гражданском, промышленном и сельском строительстве, в дорожном строительстве или для изготовления асбестоцементных изделий. В стране производят в год около 650 тыс. т декоративных цементов, в том числе около 500 тыс. т белого портландцемента.

3.5.7. Тампонажный портландцемент

Тампонажный портландцемент (ПЦТ) предназначен для изоляции нефтяных, газовых и специальных скважин от проникания в них грунтовых вод.

В процессе бурения нефтяных и газовых скважин, прежде чем достигают намеченного к эксплуатации продуктивного газо- или нефтеносного горизонта, проходят целый ряд горизонтов, отличающихся по плотности слагающих их пород и по содержанию в них грунтовых вод или газов. С целью улучшения процесса бурения, предотвращения выбросов из скважины жидких или газообразных продуктов из проходимых пластов в скважину все время закачивают глинистые растворы, уравнивающие давление в пласте, облегчающие бурение горных пород и уплотняющие пласт. По окончании бурения скважины из нее вынимают бурильную колонну с закрепленным на ее конце буровым инструментом и в образовавшийся пустой ствол опускают металлическую обсадную трубу, предотвращающую обрушение стенок и выход скважины из строя. В пространство между стенкой скважины и обсадной трубой закачивают жидкое цементное тесто, которое проникает в пористые и трещиноватые водяные и газоносные слои, образуя со слагающими их породами монолитный камень.

Цементное тесто для тампонирувания скважин должно иметь хорошую подвижность при перекачивании насосами и транспортировании по трубопроводам.

Известно, что по мере погружения в глубь земной коры температура постепенно повышается и на глубинах 7...8 тыс. м составляет около 200 °С при давлении свыше 100 МПа, а современные буровые комплексы штурмуют глубины в 10...11 км (Кольская буровая установка успешно преодолела глубину 12 км). В таких экстремальных условиях схватывание цементных растворов значительно ускоряется. Для получения достаточных сроков схватывания подбирают минералогический состав клинкера с требуемыми свойствами путем введения в него соответствующих добавок, измельчают цемент грубее и осуществляют другие мероприятия.

Тампонажные цементы, выпускаемые на основе портландцементного клинкера, являются в основном его разновидностью и в зависимости от вещественного состава выпускаются без добавок, с минеральными добавками или добавками, регулирующими его свойства. В последнем случае для обозначения такого цемента перед его названием указывают вид введенной добавки (например, утяжеленный тампонажный портландцемент).

Вяжущие вещества

В соответствии с ГОСТ 1581 выпускают следующие разновидности тампонажного портландцемента (ТПЦ): 1) I – тампонажный портландцемент бездобавочный; тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,44 – I-G и I-H – тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,38; 2) II – тампонажный портландцемент с минеральными добавками; 3) III – тампонажный портландцемент со специальными добавками, регулирующими плотность цементного теста.

По плотности цементного теста цемент типа III подразделяют на облегченный (Об) и – утяжеленный (Ут), обеспечивающий повышение плотности цементного теста.

По температуре применения цементы типов I, II и III подразделяют на цементы, предназначенные для:

- низких и нормальных температур (15—50) °С;
- умеренных температур (51—100) °С;
- повышенных температур (101—150) °С.

По сульфатостойкости цементы типов I, II, III подразделяют на обычный (требования по сульфатостойкости не предъявляют) и – сульфатостойкий (СС); типов I-G и I-H на высокой сульфатостойкости (СС-1) и умеренной сульфатостойкости (СС-2).

Растекаемость цементного теста, определенная по расплыву стандартного конуса, для непластифицированного цемента должна быть не меньше 200 мм; для пластифицированного – не менее 220 мм.

Предел прочности при изгибе образцов из цементного теста должен быть не меньше значений, указанных в таблице 13.

Вяжущие вещества

Таблица 13 – Технические свойства тампонажного портландцемента

Наименование показателя	Значение для цемента при температурах применения				
	низких и нормальных		умеренных и повышенных		
	тип I, II	тип III-06	тип I, II	тип III-06	тип III-Ут
1	2	3	4	5	6
Прочность при изгибе, МПа, не менее, в возрасте: 1 сут 2 сут	— 2,7	— 0,7	3,5 —	— 1,0	— 2,0
Тонкость помола - остаток на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613, %, не более	12,0	10,0	15,0	12,0	12,0
- удельная поверхность, м ² /кг, не менее	270	—	250	—	230
Водоотделение, мл, не более	8,7	7,5	8,7	7,5	10,0
Время загустевания до консистенции 30 Вс*, мин, не менее	90				
*Единицы консистенции Бердена					

3.5.8 Шлаковые цементы

Наряду с активными минеральными добавками природного происхождения в качестве глинистого компонента сырьевой смеси при сухом или мокром способе производства, а также в качестве активной минеральной добавки широкое применение получили побочные продукты смежных производств (доменные и электротермофосфорные шлаки, белитовый шлак и т. д.) или отходы при сжигании углей и других твердых горючих ископаемых (золы и шлаки, пыль, уловленная электрофильтрами мощных ГРЭС и ТЭЦ, и др.). Использование их позволяет, с одной стороны, резко снизить затраты тепловой и других видов энергии на производство цементов, а с другой – успешно решать вопросы охраны окружающей природы, экологической защиты земель, воды и атмосферного воздуха, резко снизить расходы по оборудованию отвалов и отстойников для хранения этих материалов.

Доменный шлак получают в результате обжига железной руды совместно с флюсами в восстановительной среде. В качестве флюса при

Вяжущие вещества

обжиге добавляют карбонатные породы, состоящие из доломитизированных известняков, активно вступающих при плавлении руды в восстановительной среде в химическое взаимодействие с оксидами SiO_2 , Al_2O_3 и др., содержащимися в руде в качестве примесей, образуя в расплаве силикаты и алюминаты кальция и магния. Резко отличаясь по плотности, расплавы чугуна и шлака образуют в нижней части домы два слоя не смешивающихся между собой жидкостей. Жидкий шлак алюмосиликатного расплава сливают через летку в ковши, футерованные изнутри огнеупорным кирпичом, в которых доставляют его на грануляцию или в отвал. Доменные гранулированные шлаки по химическому составу в основном (на 90 % и более) состоят из четырех оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и MgO) и содержат в незначительном количестве оксиды TiO_2 , MnO , FeO и сульфиды CaS , MnS , FeS .

Оксиды Al_2O_3 и CaO повышают гидравлическую активность шлаков, а SiO_2 уменьшает ее; до 10 % MgO можно считать практически равноценным по активности оксиду кальция. Оксид магния в шлаках находится в химически связанном состоянии и не кристаллизуется в виде отдельной фазы, в связи с чем он не вызывает неравномерности изменения объема цемента.

Основной показатель гидравлических свойств доменного гранулированного шлака – коэффициент качества K , определяемый в % в зависимости от содержания MgO в шлаке по формулам:

при содержании оксида магния до 10 %

$$K = \frac{\%CaO + \%Al_2O_3 + \%MgO}{\%SiO_2 + \%TiO_2} \quad (14)$$

при содержании окиси магния более 10 %:

$$K = \frac{\%CaO + \%Al_2O_3 + 10}{\%SiO_2 + \%TiO_2 + \%(\text{MgO} - 10)} \quad (15)$$

В зависимости от химического состава и коэффициента качества доменные гранулированные шлаки подразделяют на три сорта. С целью придания шлакам гидравлических свойств. К ним в качестве возбудителя твердения добавляют щелочи или сульфаты некоторых металлов, действующие на стекловидную фазу как активизатор гидратации и твердения.

Шлаки транспортируют навалом в железнодорожных полувагонах, на речных или морских судах водным путем, в бортовых грузовых машинах или автосамосвалах. Их транспортирование и хранение

Вяжущие вещества

осуществляют по сортам; каждый сорт завод-поставщик снабжает паспортом установленной формы и содержания.

Шлакопортландцемент (ШПЦ) – разновидность портландцемента с искусственными минеральными добавками, получаемый путем совместного (в основном) или раздельного с последующим тщательным смешением помола клинкера, гипса и гранулированного шлака (доменного или электротермофосфорного). ШПЦ является гидравлическим вяжущим веществом, способным твердеть на воздухе и в воде.

В соответствии с ГОСТ 10178, содержание гранулированного шлака в ШПЦ должно быть не менее 20 и не более 80%, причем часть шлака (до 10% массы цемента) может быть заменена другой активной минеральной добавкой.

При затворении ШПЦ водой в первую очередь гидратируется его клинкерная часть. В результате гидратации и гидролиза клинкерных минералов раствор насыщается гидроксидом кальция, который взаимодействует с алюминатной и силикатной составляющими шлака, действуя на них как активатор, благодаря чему происходят гидролиз и гидратация шлаковой составляющей цемента с образованием гидроалюминатов, гидросиликатов кальция и их смесей различного состава. Определяющим при этом являются химико-минералогический состав шлака и степень его закристаллизованности. Введение при помоле в ШПЦ гипса также оказывает активизирующее действие на шлак, ускоряя гидролиз алюминатов кальция из стекловидной фазы шлака. Выделяющиеся в раствор алюминаты кальция вступают во взаимодействие с гипсом, образуя гидросульфалюминат кальция, который ускоряет формирование первичного каркаса цементного камня и рост его прочности. Снижая концентрацию алюминатов в растворе, гипс является сульфатным активатором, ускоряющим гидролиз и гидратацию алюмосиликатного стекла и красталлических составляющих шлака. В процессе гидратации ШПЦ выделяется меньше извести, в связи с чем образуются гидратные новообразования меньшей основности по сравнению с портландцементным камнем.

ШПЦ выпускают трех марок: 300, 400 и 500. Выпускается также быст-ротвердеющий ШПЦ-400-Б марки 400. Все основные требования к физико-механическим свойствам ШПЦ аналогичны требованиям к портландцементу, выпускаемому по ГОСТ 10178. В зависимости от вида и количества введенного в цемент шлака плотность его составляет 2,8...3 г/см³, плотность в рыхлом состоянии 0,9...1,2 г/см³, а в уплотненном – 1,4...1,8 г/см³. Нормальная густота и водопотребность ШПЦ равна или несколько ниже, а водоотделение при одинаковом В/Ц выше, чем у портландцемента. В связи с пониженным содержанием в твердеющем цементном камне кристаллической Са(ОН)₂ и

образованием гидратных новообразований меньшей основности ШПЦ более устойчив в пресных и минерализованных водах, чем портландцемент. Морозостойкость его также несколько выше, но применять его в зоне переменного уровня при одновременном воздействии замораживания-оттаивания не рекомендуется.

В связи с пониженным тепловыделением ШПЦ эффективно применять в монолитных сооружениях, так как его объемные деформации (усадка и набухание) ниже таких деформаций портландцемента, а сцепление цементного камня со стальной арматурой и ее сохранность в железобетонных изделиях этих цементов практически одинаковые.

3.6. Глиноземистый цемент

Глиноземистый цемент (ГОСТ 969) – быстротвердеющее в воде и на воздухе высокопрочное вяжущее вещество, получаемое путем обжига до спекания или плавления смеси материалов, богатых глиноземом и оксидом кальция, и последующего тонкого помола продукта обжига, в составе которого преобладают низкоосновные алюминаты кальция.

3.6.1. Исходное сырье и способы производства глиноземистого цемента

Глиноземистый цемент в отличие от портландцемента не содержит ни гипса, ни активных минеральных добавок; только для интенсификации процесса помола допускается введение до 2 % добавок массы глиноземистых цементов и не более 0,2 % массы высокоглиноземистых цементов, не снижающих качество цемента. В случае поставки высокоглиноземистых цементов на экспорт введение технологических добавок оговаривается по соглашению сторон.

В качестве основного сырья для изготовления глиноземистого цемента используют бокситы и известняки (или известь). Боксит представляет собой гидроксид алюминия с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO и MgO . Плотность боксита составляет 2800...3500 кг/м^3 , в зависимости от содержания железа. Пригодность бокситов для производства глиноземистого цемента оценивают по величине их кремниевого модуля, представляющего отношение содержания Al_2O_3 к SiO_2 (по массе), этот показатель должен быть не менее 5-6.

Бокситы являются дефицитным сырьем, используемым главным образом для производства металлического алюминия. К известняку, используемому для производства глиноземистого цемента, не предъявляется каких-либо особых требований, кроме ограничения содержания SiO_2 (до 1,5 %) и MgO (до 2 %). Особенно нежелательно присутствие в сырье кремнезема, который при взаимодействии с CaO и Al_2O_3 образует геленит C_2A_5 .

Для получения глиноземистого цемента используются способ спекания и способ плавления. Выбор способа в основном зависит от химического состава бокситов.

Способом *спекания* получают глиноземистый цемент во вращающихся или шахтных печах (1250...1350°C). Предварительно исходные сырьевые материалы высушивают, подвергают совместному тонкому измельчению, тщательно гомогенизируют и подают на обжиг в виде порошка или гранул. Сырьевая смесь спекается в печи в клинкер, который после охлаждения измельчается в тонкий порошок. Получение глиноземистого цемента способом спекания требует чистого сырья с небольшим содержанием кремнезема (до 8%) и оксидов железа (до 10%). Несмотря на меньший расход топлива и более легкую размалываемость получаемого этим способом клинкера, способ спекания менее распространен.

Способ плавления (1380...1600°C) при производстве глиноземистого цемента получил большее распространение, что объясняется возможностью использования сырьевой смеси с большим количеством примесей, которые частично при обжиге удаляются. Плавление шихты осуществляют в восстановительной и окислительной атмосфере в вагранках, доменных печах, электрических дуговых печах и конверторах. Охлажденный клинкер поступает на дробление и помол. Плавка в электрических печах обеспечивает получение глиноземистого цемента высокого качества.

3.6.2. Экспертиза качества и область применения глиноземистого цемента.

Поскольку глиноземистые цементы производят в различных странах из разного сырья, то их химический состав колеблется в очень широких пределах (% по массе): Al_2O_3 30...50, CaO 35...45, SiO_2 5...15, Fe_2O_3 5...15, TiO_2 1,5...2,5, MgO 0,5...1,5, щелочи (Na_2O+K_2O) 0...1. По содержанию Al_2O_3 цементы подразделяют на следующие виды:

- глиноземистый цемент (ГЦ), содержание Al_2O_3 – не менее 35%;
- высокоглиноземистый цемент I (ВГЦ I) – не менее 60%;
- высокоглиноземистый цемент II (ВГЦ II) – не менее 70%;
- высокоглиноземистый цемент III (ВГЦ III) – не менее 80%.

По прочности при сжатии в возрасте 3 сут цементы подразделяют на марки: ГЦ – 40, 50 и 60; ВГЦ I – 35; ВГЦ II – 25 и 35; ВГЦ III – 25.

Физико-механические показатели цементов должны соответствовать указанным в таблице 14.

Таблица 14 – Технические показатели качества глиноземистых цементов

Вяжущие вещества

Наименование показателя	Значение для цемента вида и марки						
	ГЦ			ВГЦ I	ВГЦ II	ВГЦ III	
	40	50	60	35	25	35	25
1. Предел прочности при сжатии, МПа, не менее, в возрасте:							
1 сут	22,5	27,4	32,4	-	-	-	-
3 сут	40,0	50,0	60,0	35,0	25,0	35,0	25,0
2. Тонкость помола: остаток на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613, % не более;	10	10	10	10	10	10	10
удельная поверхность, м ² /кг, не менее	-	-	-	300	300	300	300
3. Сроки схватывания: начало, мин, не ранее	45	45	45	30	30	30	30
конец, ч, не позднее	10	10	10	12	15	15	15
4. Огнеупорность, °С, не менее	-	-	-	1580	1670	1670	1750

Минералогический состав глиноземистого цемента зависит от состава исходного сырья и технологии производства. Важнейший минерал глиноземистого цемента – моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, который обеспечивает при нормальных сроках схватывания быстрое твердение цемента. Однокальциевый алюминат может образовываться как по реакциям в твердой фазе, так и путем кристаллизации из расплава. Условия обжига и охлаждения определяют форму и размер кристаллов CA .

В состав глиноземистого цемента входят и другие низкоосновные алюминаты: $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, C_5A_3 и C_{12}A_7 взаимодействуют с водой очень активно и схватываются уже в течение нескольких минут; CA_2 гидратируется менее энергично. Двухкальциевый силикат – фактически инертная составляющая глиноземистого цемента, поскольку в сроки его твердения гидратации C_2S не происходит.

Быстрый рост прочности – основное отличительное свойство глиноземистого цемента. К моменту окончания схватывания, примерно через 5...6 ч, прочность его может составить 30 % и более марочной, через 1 сут твердения – свыше 90%, а в 3-суточном возрасте достигается марочная прочность.

Специфической особенностью глиноземистых цементов, проявляющейся при недостаточном внимании к технологии их использования,

Вяжущие вещества

является частичное снижение в процессе твердения первоначально приобретенной прочности, связанной с перекристаллизацией гексагональных гидроалюминатов в кубические. Снижение прочности можно предотвратить введением специальных добавок, а также использованием смесей с пониженным В/Ц.

Глиноземистый цемент очень чувствителен к условиям твердения. Необходимо обязательно хранить бетон на глиноземистом цементе влажным, во всяком случае не менее 1 сут. Температура бетона при твердении не должна превышать 25 °С. При повышении температуры прочность растворов и бетонов на глиноземистом цементе резко снижается, так как двухкальциевый гидроалюминат частично перекристаллизуется в трехкальциевый шестиводный гидроалюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результате возникающих напряжений цементный камень теряет свою прочность. Чувствительность глиноземистого цемента к температурному режиму твердения необходимо учитывать еще и потому, что его гидратация сопровождается выделением большого количества теплоты. В первые сутки твердения выделяется 70-80 % всего количества теплоты (у портландцемента – только к 7-суточному сроку). Это дает возможность применять глиноземистый цемент при пониженных температурах, но исключает использование его в массивном бетоне, в условиях жаркого климата и при пропаривании. Во избежание перегрева бетона рекомендуется затворять глиноземистый цемент холодной водой, употреблять охлажденные заполнители, вести бетонирование послойно.

Глиноземистый цемент – быстротвердеющее, но не быстросхватывающееся вяжущее вещество. С повышением тонкости помола и температуры воды сроки схватывания сокращаются. Они резко уменьшаются также при добавке значительных количеств извести и портландцемента с одновременным снижением прочности. Поэтому смешивать глиноземистый цемент с другими вяжущими нельзя.

Глиноземистый цемент отличается повышенной стойкостью против сульфатных, хлористых, углекислых и других минерализованных вод. Это объясняется плотностью и водонепроницаемостью бетона на глиноземистом цементе, отсутствием в нем легкорастворимых веществ и защитным действием пленок гидроксида алюминия, обволакивающих зерна цементного камня. Однако растворы щелочей разрушают цементный камень и бетон на глиноземистом цементе.

Несмотря на высокое качество, глиноземистый цемент не получил столь широкого распространения, как портландцемент, так как сырье для его производства ограничено, а стоимость в 5-6 раз выше. Глиноземистый цемент целесообразно использовать в тех случаях, когда специфические его свойства – высокая прочность в короткие

Вяжущие вещества

сроки твердения, стойкость против агрессивного воздействия, интенсивное тепловыделение – экономически оправдывают его применение вместо обычного» портландцемента. Его используют для заделки пробоин в морских судах, для быстрого сооружения фундаментов под машины, при скоростном строительстве, аварийных работах, зимнем бетонировании, строительстве сооружений, подвергающихся воздействию минерализованных вод и сернистых газов. На основе глиноземистого цемента получают жаростойкие бетоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колбасов В.М., Леонов И.И., Сулименко Л.М. Технология вяжущих материалов. – М.:Стройиздат, 1987. – 432 с.
2. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1993. – 416
3. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунев С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – К.: Вища школа, 1991. – 243с.
4. Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе. – М.: Высш.шк., 2007 – 303 с.
5. Под общей редакцией Ферронской А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. – М.: Издательство АСВ, 2004 – 488 с.
6. К.Н. Попов, М.Б. Каддо. Строительные материалы и изделия. – М.: Высш.шк., 2001 – 367 с.
7. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. – М.: Высш.шк., 2002 – 701 с.
8. USA Bureau of Mines/ Mineral yearbook 1990-2008.