

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Н. Смиренская, С.А. Антипина, С.Н. Соколова

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим
центром высшего профессионального образования для межвузовского использования
в качестве учебного пособия для студентов технологических
и строительных специальностей*

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 666.9(075.8)

ББК 35.41я73

C13

Смиренская В.Н.

C13 Химическая технология вяжущих материалов: учебное пособие / В.Н. Смиренская, С.А. Антипина, С.Н. Соколова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 200 с.

ISBN 978-5-98298-575-0

В пособии изложена технология производства воздушной извести, гипсовых, магнезиальных вяжущих материалов и портландцемента. Описаны требования к качеству исходного сырья, процессы приготовления сырьевой смеси, обжига и помола вяжущих материалов, их гидратации и твердения, свойства и области применения. Учебное пособие включает лабораторный практикум по изучению методов определения пригодности сырья и основных строительно-технических свойств вяжущих материалов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 (550800) «Химическая технология и биотехнология» и специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

УДК 666.9(075.8)

ББК 35.41я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор ТГАСУ

Ю.С. Саркисов

Доктор технических наук, профессор ТГУ

В.В. Козик

ISBN 978-5-98298-575-0

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2009

© Смиренская В.Н., Антипина С.А.,
Соколова С.Н., 2009

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2009

Оглавление

Введение.....	5
1. Воздушная известь	6
1.1. Состав и свойства воздушной извести	6
1.2. Сырьевые материалы для производства извести.....	9
1.3. Физико-химические основы процесса обжига извести.....	13
1.4. Производство строительной извести	23
1.5. Физико-химические основы процесса гашения извести и твердения известковых вяжущих веществ	27
1.6. Применение строительной извести.....	37
1.7. Лабораторный практикум по теме «Воздушная известь»	38
1.7.1. Исследование свойств природного карбонатного сырья и обжиг известняка	39
1.7.2. Определение содержания суммы активных CaO и MgO в извести	46
1.7.3. Определение содержания активного MgO в извести	47
1.7.4. Определение температуры и времени гашения воздушной извести	49
1.7.5. Определение содержания непогасившихся зерен в извести.....	50
1.8. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Воздушная известь»	52
1.9. Вопросы для коллоквиума по теме «Воздушная известь»	53
1.10. Используемая и рекомендуемая литература по теме «Воздушная известь»	54
2. Гипсовые вяжущие вещества	55
2.1. Виды и свойства гипсовых вяжущих веществ.....	55
2.2. Сырье для производства гипсовых вяжущих веществ.....	59
2.3. Процессы дегидратации двухводного гипса.....	61
2.4. Производство гипсовых вяжущих веществ	64
2.5. Твердение гипсовых вяжущих веществ	65
2.6. Применение гипсовых вяжущих веществ	68
2.7. Лабораторный практикум по теме «Гипсовые вяжущие вещества»	70
2.7.1. Исследование свойств сырья и варка строительного гипса	71
2.7.2. Исследование влияния добавок на строительно-технические свойства гипсовых вяжущих веществ	77
2.7.2.1. Определение нормальной густоты гипсового теста.....	78
2.7.2.2. Определение тонкости помола гипсового вяжущего вещества	80
2.7.2.3. Определение сроков схватывания гипсового вяжущего вещества	82
2.7.2.4. Определение прочностных характеристик и марки гипсового вяжущего вещества.....	84
2.7.2.5. Определение коэффициента размягчения гипсового вяжущего вещества	88
2.8. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Гипсовые вяжущие вещества»	88
2.9. Вопросы для коллоквиума по теме «Гипсовые вяжущие вещества»	89
2.10. Используемая и рекомендуемая литература по теме «Гипсовые вяжущие вещества»	90

3. Магнезиальные вяжущие вещества	91
3.1. Состав и свойства магнезиальных вяжущих веществ.....	91
3.2. Сырьевые материалы для производства магнезиальных вяжущих веществ..	96
3.3. Физико-химические основы процесса обжига магнезита	99
3.4. Производство каустического магнезита и каустического доломита.....	102
3.5. Твердение магнезиальных вяжущих веществ.....	106
3.6. Применение магнезиальных вяжущих веществ	109
3.7. Лабораторный практикум по теме «Магнезиальные вяжущие вещества» ...	114
3.7.1. Исследование свойств природного сырья и обжиг магнезита	114
3.7.2. Определение содержания активного оксида магния MgO в магнезиальном вяжущем веществе	118
3.7.3. Определение тонкости помола магнезиального вяжущего вещества....	120
3.7.4. Определение нормальной густоты магнезиального вяжущего вещества	122
3.7.5. Определение сроков схватывания магнезиального вяжущего вещества	124
3.7.6. Определение предела прочности при растяжении магнезиального вяжущего вещества	125
3.7.7. Определение предела прочности при сжатии и изгибе.....	126
3.7.8. Определение водостойкости магнезиального вяжущего вещества	128
3.8. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Магнезиальные вяжущие вещества»	129
3.9. Перечень вопросов для коллоквиума по теме «Магнезиальные вяжущие вещества».....	130
3.10. Перечень используемой и рекомендуемой литературы по теме «Магнезиальные вяжущие вещества»	131
4. Портландцемент	132
4.1. Химический и минералогический состав цемента.....	132
4.2. Сырьевые материалы для производства портландцемента	138
4.3. Производство портландцемента.....	143
4.4. Гидратация и твердение портландцемента	149
4.5. Строительно-технические свойства портландцементов.....	160
4.6. Разновидности цементов и их применение	174
4.7. Лабораторный практикум по теме «Портландцемент»	178
4.7.1. Определение тонкости помола цемента	178
4.7.1.1. Определение тонкости помола по остатку на сите	178
4.7.1.2. Определение тонкости помола цемента по удельной поверхности	179
4.7.2. Определение нормальной густоты цементного теста	184
4.7.3. Определение сроков схватывания портландцемента	187
4.7.4. Определение равномерности изменения объема при твердении цемента	190
4.7.5. Определение прочности цемента	192
4.8. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Портландцемент»	197
4.9. Вопросы для коллоквиума по теме «Портландцемент»	197
4.10. Используемая и рекомендуемая литература по теме «Портландцемент» ..	198

ВВЕДЕНИЕ

В данном учебном пособии представлены четыре раздела, рассматривающих вопросы особенностей химической технологии основных видов строительных вяжущих материалов: строительной воздушной извести (раздел 1), гипсовых вяжущих (раздел 2), магнизиальных вяжущих (раздел 3) и портландцемента (раздел 4), их основные строительные-технические свойства, а также физико-химические основы процессов гидратации и твердения вяжущих веществ.

Каждый раздел пособия содержит основные теоретические положения по технологии определенного вида вяжущего вещества и лабораторный практикум. В конце каждого раздела предлагаются вопросы для самоконтроля и список рекомендуемой литературы.

Работая по данному учебному пособию, Вы сможете изучить:

- классификацию вяжущих веществ;
- сведения о составе и свойствах сырьевых материалов для производства вяжущих материалов;
- особенности химической технологии вяжущих веществ;
- основы процессов гидратации и твердения вяжущих веществ;
- состав, структура, свойства вяжущих веществ и области их применения;
- методы испытания сырья и определения основных свойств вяжущих веществ.

Дополнительную информацию Вы можете получить на сайтах Интернета:

1. <http://www.pereplet.ru>
2. <http://www.stroysam.com>
3. <http://www.master-ok.com>
4. <http://www.stroy-info.ru>
5. <http://www.fips.ru>
6. <http://www.sciteclibrary.ru>

Если в процессе работы у Вас появятся вопросы, Вы можете обратиться по адресам электронной почты: ssn@tpu.ru; anti40@yandex.ru.

1. ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТЬ

1.1. Состав и свойства воздушной извести

Строительной воздушной известью называют вяжущее вещество, получаемое умеренным обжигом, не доводимым до спекания, карбонатных пород, содержащих не более 6 % глинистых и других примесей [1].

Если глинистых примесей в известняке больше 6 %, то продукт обжига приобретает гидравлические свойства (слабые или сильные) и называется *гидравлической известью*. Гидравлическую известь получают умеренным обжигом карбонатных пород с содержанием глинистых примесей более 8...20 %.

Воздушная известь твердеет и сохраняет прочность (в составе растворов и бетонов) в воздушно-сухих условиях, а гидравлическая известь обеспечивает прочность, как на воздухе, так и в воздушно-влажной среде.

Отдельно выделяют *молотую карбонатную известь*, представляющую собой порошкообразную смесь совместно измельченных негашеной извести и карбонатных пород.

Классификация известковых вяжущих. В зависимости от характера последующей обработки обожженного продукта воздушная известь делится на *негашеную* (комовую и молотую) и *гашеную* (гидратную). По агрегатному состоянию различают три вида гашеной извести: *известковое молоко*, *известковое тесто*, *порошок извести-пушонка* ГОСТ 9179–77 [2]. Комовая негашеная известь представляет кусковую обожженную известь, которая содержит примеси мелких частиц извести и золы сгоревшего топлива (при использовании твердого топлива). Молотая негашеная известь – порошкообразный продукт, полученный помолком комовой извести.

Гашеная (гидратная) известь (известковое молоко) представляет собой суспензию с соотношением компонентов известь:вода, равном 1:(3,5 и более). Гашеная известь до состояния известкового теста – тестообразный продукт гашения комовой или молотой извести при соотношении известь:вода, равном 1:(2,5...3). Гашеная известь-пушонка представляет порошкообразный продукт гашения комовой извести при соотношении известь:вода, равном 1:(до 2,5).

В молотую негашеную, а также гашеную известь можно вводить тонкомолотые минеральные добавки: доменные и топливные шлаки и золы, вулканические пемзы, туфы и пеплы, кварцевые пески, трепелы и гипс.

В зависимости *от содержания оксида магния* различают следующие виды воздушной извести: кальциевую при содержании не более 5 % MgO, магнизиальную при содержании 5...20 % MgO и доломитовую (высокомагнизиальную) при содержании 20...40 % MgO.

В зависимости *от температуры*, развивающейся при гашении извести, различают низкоэкзотермичную известь (температура гашения ниже 70 °С) и высокоэкзотермичную (температура выше 70 °С).

По скорости гашения различают известь быстрогасящуюся (скорость гашения не более 8 мин); среднегасящуюся (скорость гашения не более 25 мин) и медленногасящуюся (скорость гашения не менее 25 мин).

В зависимости *от пластичности извести*, зависящей от содержания глинистых и песчаных примесей, различают жирную и тощую извести.

Жирная известь (высокая пластичность) быстро гасится, выделяя при этом много тепла, и дает после гашения пластичное жирное на ощупь тесто. Отличается большей пескостойкостью, т. е. позволяет получать удобообрабатываемые строительные растворы при введении большего количества песка.

Тощая известь (низкая пластичность) гасится медленно и дает менее пластичное тесто, в котором прощупываются мелкие зерна. Чем больше глинистых и песчаных примесей содержит известняк, тем более тощей получается изготовленная из него известь.

Негашеная комовая известь, называемая кипелкой, состоит в основном из активного CaO, а *гашеная* – из Ca(OH)₂. В качестве примесных соединений в извести в незначительных количествах содержатся MgO (или Mg(OH)₂ – в гашеной), Ca(CO)₃, SiO₂.

Важнейшими строительно-техническими свойствами извести являются: содержание суммы активных CaO и MgO, температура и время гашения, содержание непогасившихся зерен (табл. 1.1). Главным технологическим свойством извести является ее способность гаситься, т. е. активно взаимодействовать с водой с выделением большого количества тепла и образованием продукта реакции в высокодисперсном состоянии.

Прочностные показатели строительной воздушной извести не нормируются стандартом. Молотая негашеная известь отличается более высокой прочностью при сжатии (1...5 МПа через 28 суток при испытании стандартных образцов, изготовленных из теста, состоящего из извести, песка и воды, взятых в определенном соотношении). Предел прочности при сжатии гидратной извести-пушонки и известкового теста невелик и через 28 суток составляет 0,5...1,0 МПа при испытании в

стандартных образцах (40 × 40 × 160 мм), изготовленных из известково-песчаного раствора жесткой консистенции.

Таблица 1.1

Свойства воздушной извести (по требованиям ГОСТ 9179–77)

Наименование свойств извести	Негашеная известь									Гашеная известь	
	Кальциевая			Магнезиальная			Доломитовая			1 с	2 с
	1с	2с	3с	1с	2с	3с	1с	2с	3с		
Содержание суммы активных СаО и MgO, %, не менее: без добавок с добавками	90 64	80 52	70 -	85 64	75 52	65 -	85 64	75 52	65 -	67 50	60 40
Содержание активной MgO, %, не более	5	5	5	20	20	20	40	40	40	-	-
Содержание CO ₂ , %, не более	3	5	8	5	8	11	5	8	11	3	5
Содержание непогасившихся зерен, %, не более	7	10	12	10	15	20	7	15	20	-	-
Потери при прокаливании, %, не более	5	7	10	7	10	13	-	10	13	-	-
Влажность извести, %, не более	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5
Дисперсность – остаток на ситах, %, не более:											
№ 063	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
№ 008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10

На свойства комовой негашеной воздушной извести большое влияние оказывают содержащиеся в исходном сырье – известняке – *примеси*: глина, магнезит, песок и др., а также примесные соединения в готовом продукте. Они в той или иной степени уменьшают ее способность к гашению. Известняк в чистом виде (с минимальным количеством примесей) дает при обжиге продукт, который при взаимодействии с водой полностью гасится, превращаясь в гидроксид кальция. При значительном содержании MgO известь гасится медленнее и выделяет при гашении меньшее количество тепла. Магнезиальная и доломитовая извести

проявляют гидравлические свойства при меньшем содержании глинистых и песчаных примесей, чем маломagneзиальные, так как $Mg(OH)_2$ значительно менее растворим в воде, чем $Ca(OH)_2$.

При производстве молотой извести некоторые примеси (MgO , песок) не только не ухудшают, но даже улучшают ее качество.

Таким образом, качество различных видов извести определяется главным образом их химическим составом и пластическими свойствами.

1.2. Сырьевые материалы для производства извести

Для производства воздушной извести применяются все виды природных карбонатных материалов, содержащих, в основном, углекислый кальций (*мрамор, известняк, известковый туф, мел* и т. д., называемых иногда обобщенным термином «известняки»). Теоретический состав химически чистого углекислого кальция: 56 % CaO и 44 % CO_2 .

Основными литологическими разновидностями известняков, выделяемыми по структурным признакам, являются известняки *кристаллические, органогенные, обломочные и известняки смешанной структуры* [3].

Кристаллические известняки сложены кристаллами кальцита, которые могут быть различных размеров. Плотность кристаллических зернистых и плотных известняков изменяется от 2400 до 2800 $кг/м^3$, имеют предел прочности при сжатии 20...120 МПа. Мрамор – метаморфическая разновидность карбонатной породы, образовавшаяся в результате перекристаллизации известняков при высоких температурах и давлении. Мрамор, в основном, состоит из кристаллов кальцита и доломита, хотя его цвет, текстура, характер кристаллизации сильно различаются. Прочность некоторых видов мрамора достигает 300 МПа при плотности 2900...3100 $кг/м^3$.

Органогенные известняки – это скелетные остатки животных (зоогенные) или растительных (фитогенные) организмов, состоящие из минерала кальцит или арагонит и цементирующей его массы – пелитоморфного (микроркристаллического) кальцита. Это мягкая рыхлая слабоцементированная тонкозернистая порода с землистым изломом, состоящая из тонкого органогенного и пелитоморфного кальцита (обычно на 98...99 % из карбоната кальция в виде скелетных остатков водорослей). В качестве самостоятельной разновидности органогенной карбонатной породы выделяют мел. Эти остатки имеют округлую форму, внутренние поры и размер от долей микрона до 1...2 мкм. Поэтому удельная поверхность мела значительно выше, чем других разновидно-

стей карбонатных пород. Иногда мел имеет серый или желтовато-серый цвет, обусловленный присутствием до 20 % примесей.

Обломочные известняки представляют собой обломки ранее сформировавшихся известняков и кальцитового цемента.

Известняки смешанной структуры являются переходными разновидностями между кристаллическими, органогенными и обломочными известняками. Эти виды широко распространены.

Существуют литологические разновидности известняков химического происхождения: *оолитовые известняки*, состоящие из округлых зерен карбоната кальция, осажденного концентрическими слоями вокруг зародыша, с диаметром зерен 1...2 мм и более.

Оолитовые известняки, известковые туфы, мел и известняки-ракушечники имеют пределы прочности при сжатии 0,5...50 МПа при плотности 100...1800 кг/м³.

Известняковые горные породы обычно содержат различные примеси, главным образом глинистых веществ, доломита, магнезита, кварца, оксидов и соединений железа. Количество примесей колеблется в довольно значительных пределах. Даже сравнительно чистые известняки содержат 2...3 % примесей.

В зависимости от состава и содержания примесей различают следующие виды известняковых пород.

Наиболее чистый высококальциевый известняк содержит не более 5 % карбоната магния. При содержании MgCO₃ от 5 до 20 % известняк называют магнезиальным, а при более высоком – доломитизированным. Если же в породе присутствует от 35 до 45,7 % MgCO₃, то ее выделяют как доломит. Известняки глинистые включают прослойки глины или глинистых сланцев, а также тонкораспределенное глинистое вещество (до 8 %).

При более высоком содержании глинистых примесей породы именуют мергелистыми известняками, а если глинистых примесей более 20 %, то мергелями. Мергели имеют низкую прочность и рыхлую землистую текстуру. Разновидность мергеля, содержащую 75...78 % карбоната кальция и 22...25 % глинистых примесей, называют цементным мергелем натуральным.

Обогащенные аморфным кремнеземом разновидности известняков называются кремнистыми, а кварцем – песчанистыми и известковистыми песчаниками. Эти породы имеют непостоянные физические свойства.

Окрашенные разновидности известняков разделяют по виду примесей. Так, светло-зеленые породы известняков, содержащие глауконит (гидросиликат железа и калия), называют глауконитовыми, а желтовато-

красноватые породы, обогащенные оксидами или гидроксидами железа – железистыми.

Битуминозные известняки обычно окрашены в серый или черный цвет, содержат примеси органических веществ (нефти, битума) и обладают специфическим запахом.

Изредка встречаются известняки, содержащие фосфор (до 5 %) и образовавшиеся из остатков беспозвоночных морских организмов, скелет которых наряду с карбонатом включал и фосфат кальция.

Брекчированные известняки и конгломераты, в которых обломки первичного известняка сцементированы тонкозернистым вторичным карбонатом кальция.

Известны мраморы практически любого цвета (в зависимости от состава и содержания различных примесей) с весьма разнообразным рисунком, что делает эти породы перспективным декоративным материалом.

Осаждение карбоната кальция из природных горячих источников приводит к образованию плотных травертинов, похожих по твердости и внешнему виду на мрамор, и пористых известковых туфов.

Мел – разновидность карбонатной породы, может содержать до 20 % примесей.

Карбонатные породы практически повсеместно распространены на территории России, что способствует широкому развитию производства из них вяжущих материалов.

Свойства пород [1, 3, 4]. Влажность мрамора составляет до 3 %, известняков – 3...10 %, а мела – 15...25 %. Вследствие различий в пористости плотность известняка изменяется в пределах от 2000 до 2800 кг/м³. Плотные водонепроницаемые разновидности известняка имеют плотность свыше 2400 кг/м³.

Промышленные известняки различаются по твердости довольно значительно – от 2 до 4 по Моосу. Большая их часть легко царапается ножом.

Известняки широко различаются по прочности. Обычно мрамор и травертин имеют наибольшие значения прочности, мел и мергель – наименьшие. Прочность при сжатии известняков колеблется в пределах от 8,5 до 20 МПа; сопротивление сдвигу – 4,2...21 МПа. Некоторые виды мрамора имеют сопротивление сдвигу выше 45,7 МПа. Предел прочности на разрыв изменяется от 2,5 до 6,5 МПа.

В работах различных авторов [3, 4, 5] приводятся значения модуля упругости, изменяющиеся от 20 000 до 40 000 и от 19 000 до 30 000 МПа. Значение 26 000 МПа считается средней величиной модуля упругости для мрамора.

Минеральный состав пород: основным химическим соединением, являющимся основой большинства разновидностей кальциевых карбонатных пород, является углекислый кальций – CaCO_3 . Углекислый кальций встречается в природе в виде трех минералов: кальцита, арагонита и ватерита [6].

Кальцит или известковый шпат кристаллизуется в гексагональной системе, плотность составляет 2710 кг/м^3 , твердость по шкале Мооса – 3 [7]. Кристаллы кальцита имеют совершенную спайность по трем направлениям. Кальцит – одноосный минерал, имеет два показателя преломления: $n_o = 1,658$ и $n_e = 1,486$. Особо чистая прозрачная разновидность кальцита – исландский шпат имеет очень высокое двупреломление, $n_o - n_e = 0,172$, поэтому его применяют для изготовления оптических приборов.

Растворимость кальцита в воде при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $0,01433 \text{ г/л}$, при $75 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,018 \text{ г/л}$. Кальцит хорошо растворяется, разлагаясь в слабом растворе HCl . Коэффициент термического расширения кристалла кальцита вдоль главной оси – $2,58 \cdot 10^{-5}$, перпендикулярно главной оси – $0,54 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Параметры элементарной ячейки кальцита: $a = 0,360 \text{ нм}$, $\alpha = 46^\circ$. Кислородные атомы групп CO_3 в ячейке расположены в вершинах треугольника, плоскость которого перпендикулярна тройной оси. Расстояние между ионами C-O равно $0,124 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$. Каждая карбонат-группа CO_3 окружена шестью атомами кальция. Элементарная ячейка кальцита содержит две молекулы CaCO_3 (рис. 1.1).

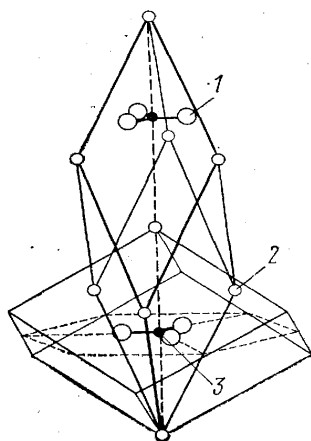


Рис. 1.1. Кристаллическая структура кальцита: 1 – O^{2-} ; 2 – Ca^{2+} ; 3 – C^{4+}

Арагонит – более редкий минерал, кристаллизуется в ромбической сингонии, плотность 2929 кг/м³, твердость по Моосу 3,5...4,0. Растворимость арагонита в воде при 25 °С равна 0,01528 г/л.

Ватерит кристаллизуется в гексагональной сингонии, образует пластинчатые кристаллы. Растворимость химически осажденного ватерита составляет 0,0011 г/л.

При кипячении в растворе CoNO_3 кальцит дает фиолетовое окрашивание, арагонит – синее.

Требования к сырью для производства извести приведены в табл. 1.2. По вещественному составу карбонатные породы для производства извести делятся на пять классов [1].

Таблица 1.2

Требования к карбонатным породам для производства извести

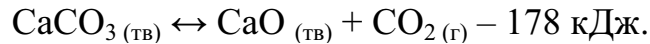
Наименование требования	Классы				
	А	Б	В	Г	Д
CaCO ₃ , %, не менее	93	90	85	47	72
MgCO ₃ , %, не менее	4	7	7	45	8
Глинистые примеси, содержащие SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , %, не более	3	3	8	8	20

Из карбонатных пород класса А получают кальциевую жирную известь. Из пород классов Б и В производят магнезиальную известь, в первом случае более жирную, а во втором – более тощую. Породы класса Г применяются для производства доломитовой, а класса Д – гидравлической извести.

Для производства строительной воздушной извести более широко применяются плотные известняки и мел. Рыхлая структура мела облегчает его добычу, но затрудняет обжиг в шахтных печах, так как мелкие куски мела ухудшают тягу и аэродинамический режим работы печи. При обжиге мела во вращающихся печах затруднений не встречается.

1.3. Физико-химические основы процесса обжига извести

Основы процесса декарбонизации CaCO₃. Процесс декарбонизации (диссоциации) углекислого кальция является обратимой реакцией, протекающей при определенных температурах и соответствующих (парциальных) давлениях углекислого газа с поглощением теплоты [1]:



Температура разложения углекислого кальция зависит от парциального давления углекислоты в окружающем пространстве. Для разложения карбоната кальция требуются затраты большого количества тепла – 1780 кДж на 1 кг углекислого кальция или 178 кДж на 1 г-моль CaCO_3 .

Для ускорения процесса обжига известняка температура печного пространства, в котором протекает диссоциация CaCO_3 , должна быть выше температуры диссоциации, соответствующей давлению CO_2 в 0,1 МПа, а выделяющийся углекислый газ должен быть удален из реакционной зоны.

Зависимость между парциальным давлением углекислого газа и температурой разложения углекислого кальция можно вывести из закона действующих масс:

$$K_p = \frac{A_{\text{CaO}} A_{\text{CO}_2}}{A_{\text{CaCO}_3}},$$

где K_p – константа равновесия;

A_{CaO} – активность извести;

A_{CO_2} – активность углекислого газа;

A_{CaCO_3} – активность исходного компонента – карбоната кальция.

Активности твердых компонентов реакции при небольших давлениях и не высоких температурах принимают за единицу, а активность газа при низких давлениях (до нескольких атмосфер) – равной парциальному давлению.

Поэтому константа равновесия реакции декарбонизации CaCO_3 является функцией температуры и равняется парциальному давлению углекислого газа в системе:

$$K_p = f(T); \quad K_p = A_{\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Константа равновесия реакции декарбонизации связана с изобарно-изотермическим потенциалом уравнением:

$$-\frac{\Delta Z_T}{T} = 2,303 \lg 133,2 P_{\text{CO}_2},$$

отсюда

$$\lg 133,2 P_{\text{CO}_2} = \frac{-\Delta Z_T}{2,303TR},$$

где ΔZ_T – изобарно-изотермический потенциал реакции, кДж/моль;

T – температура реакции, К;

P_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа, Па;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/Кмоль·град.

Для расчета температур, имеющих практическое значение при обжиге карбонатных пород на известь, обычно используют приближенное выражение:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -9300/T + 6,3.$$

Пользуясь формулой для расчета температур, можно определить, что при разложении чистого CaCO_3 парциальное давление CO_2 , равное 0,1 МПа, достигается при температуре 1171 К (898 °С).

На рис. 1.2 приведена зависимость величины парциального давления CO_2 над обжигаемым углекислым кальцием при различных температурах.

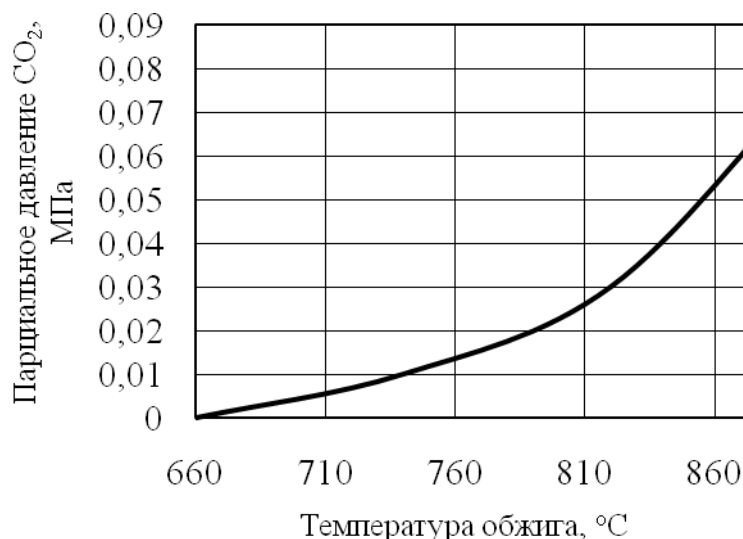


Рис. 1.2. Зависимость между температурой обжига углекислого кальция и парциальным давлением углекислого газа в окружающей среде

Практически при обжиге CaCO_3 парциальное давление углекислого газа в печном пространстве намного меньше, чем 0,1 МПа (содержание

углекислоты колеблется в пределах 30...40 %, что соответствует парциальному давлению CO_2 0,03...0,04 МПа), вследствие чего температура диссоциации CaCO_3 не превышает 824...844 °С [1].

При обжиге кускового известняка, как только поверхностная оболочка на кусках, состоящая из оксида кальция, приобретает видимую толщину, содержание углекислого газа вблизи зоны реакции повышается до 100 % и температура диссоциации соответственно возрастает.

Степень и скорость завершения реакции разложения углекислого кальция зависят от величины перепада температур поверхности куска и его центра, величины куска, упругости (парциального давления) углекислого газа, наличия в известняке примесей и др. Диссоциация карбоната кальция в центре куска отстает по времени от диссоциации на внешней поверхности куска.

На практике важно знать необходимую длительность обжига различных по размеру и форме кусков карбоната кальция. Необходимое время обжига известняка до полной его диссоциации составляет:

$$\tau = \frac{gR}{F(t_0 - t_1)} \left(\frac{R}{2\lambda} + \frac{1}{\alpha} \right),$$

где g – расход тепла на разложение 1 м³ карбоната кальция и на нагревание образовавшейся CaO до температуры обжига, кДж;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/Кмоль·град;

F – постоянная, зависящая от формы куска;

t_0 – температура поверхности куска, К;

t_1 – температура реакционной зоны, К;

λ – коэффициент теплопроводности, кДж/(м·ч·К);

α – коэффициент теплоотдачи, кДж/(м²·ч·К).

Следовательно, основными путями увеличения скорости обжига известняка в шахтных, вращающихся и, особенно, в печных агрегатах, работающих по принципу обжига во взвешенном состоянии (печи «кипящего» слоя), являются уменьшение размера обжигаемого зерна, отвод выделяющегося углекислого газа и повышение температуры обжига.

Однако с повышением температуры обжига известняка (выше оптимальной) изменяются свойства получаемой извести: увеличиваются ее плотность и размер кристаллов, уменьшается скорость гашения.

Механизм процесса диссоциации углекислого кальция характеризуется следующими основными стадиями, протекающими как в последовательности указанной ниже, так и одновременно [1, 6]:

- разрушение частиц CaCO_3 с образованием пересыщенного твердого раствора CaO в CaCO_3 ;
- распад пересыщенного твердого раствора с образованием кристаллов новой фазы CaO ;
- десорбция и диффузия газа.

Стадия 1. Диссоциация карбоната кальция начинается с распада тех карбонат-ионов CO_3^{2-} , в которых группы CO_2 накопили запас кинетической энергии, достаточный для отрыва от анионов O^{2-} по обратной реакции:



Диссоциация карбонат-иона легко осуществляется лишь тогда, когда образовавшаяся молекула CO_2 сможет удалиться от аниона O^{2-} на достаточное расстояние за период времени, соизмеримый с частотой колебания частиц в решетке. В начале процесса эти условия имеются на поверхности кристалла.

Катионы кристаллической решетки остаются при этом неизменными, их силовое поле, односторонне деформирующее анионы CO_3^{2-} , оказывает существенное влияние на энергию активации процесса распада.

Однако не во всех поверхностных участках кристаллической решетки CaCO_3 вероятность подобного разложения анионов карбоната одинакова. Особенно благоприятны для разложения анионов карбоната места с наибольшими искажениями решетки, где связь между частицами сильно ослаблена, а запас кинетической энергии достаточно высок. Они и служат активными центрами, на которых начинаются и осуществляются акты распада анионов карбоната.

Разложением единичных анионов CO_3^{2-} на ионы кислорода и молекулы CO_2 далеко не исчерпывается процесс диссоциации карбоната кальция, связанный с переходом гексагональной кристаллической решетки кальцита в кубическую CaO .

В процессе развития первой стадии (распада анионов CO_3^{2-}) вблизи активных центров будет происходить накопление адсорбированных молекул CO_2 и увеличение концентрации ионов O^{2-} в поверхностном слое, ведущее к искажению этого участка решетки.

Однако диффузия ионов O^{2-} внутри твердого тела происходит труднее, чем удаление CO_2 в газовую фазу. Диффузии ионов O^{2-} препятствуют недостаточно высокая температура процесса обжига и большая энергия связи катионов кальция с анионами кислорода. По мере накоп-

ления ионов O^{2-} в поверхностном слое карбоната кальция образуется новая фаза CaO и твердый раствор CaO в $CaCO_3$.

Дальнейшее развитие процесса распада анионов CO_3^{2-} сосредоточено как вблизи, так и на границе раздела фаз CaO и $CaCO_3$ и обусловлено уже деформирующим влиянием CaO на анионы карбоната CO_3^{2-} .

Таким образом, с появлением границ раздела между CaO и $CaCO_3$ процесс распада карбонат-ионов ускоряется и приобретает автокаталитический характер.

Однако с того момента, когда отдельные поверхности раздела фаз, возникшие вокруг начальных активных центров, в процессе своего увеличения сблизятся, общая поверхность будет уменьшаться с дальнейшим продвижением фронта реакции в глубь кристалла. Это приведет к непрерывному уменьшению скорости реакции после достижения максимального значения, соответствующего наибольшей поверхности раздела.

Замедлению процесса распада карбонат-ионов будет способствовать и утолщение внешнего слоя, образованного продуктом реакции CaO. Утолщение покрова CaO затрудняет подвод теплоты к границе раздела карбоната кальция с оксидом кальция, что замедляет диссоциацию карбоната кальция.

С увеличением толщины теплоизоляционного слоя CaO для поддержания постоянной скорости разложения карбоната потребуется увеличение температуры внешних слоев $CaCO_3$. При обжиге карбонатов кальция и получения воздушной извести в промышленных печах это имеет большое значение.

Стадия 2. Одновременно с описанными выше процессами происходит распад пересыщенного твердого раствора CaO в $CaCO_3$ и появление зародышей новой фазы – CaO.

Возникновение зародышей новой фазы CaO сильно тормозится небольшой подвижностью ионов в решетке. Зародыши CaO могут появляться с измеримой скоростью лишь при значительных пересыщениях системы (чем больше дефектов в кристаллической решетке карбоната кальция и чем больше отклонение системы от равновесия, тем значительнее состояние пересыщения). Поэтому размеры критических зародышей и образующихся кристаллов CaO будут малы, и новая фаза будет находиться в высокодисперсном состоянии. Повышенная энергия Гиббса свидетельствует о метастабильности фазы CaO, что обуславливает возможность появления ложных равновесий в системе.

Скорость зародышеобразования новой фазы CaO тем больше, чем мельче и более дефектные кристаллы исходного $CaCO_3$ используются при обжиге. Но чем меньше дефектных мест у исходных кристаллов

CaCO_3 , а также чем меньше отклонение системы от равновесия (малые пересыщения), тем меньше образуется зародышей новой фазы в единицу времени. Индукционный период растягивается на значительный интервал времени, тогда как при обратных условиях он сильно сокращается.

Дальнейшее увеличение количества новой фазы приводит лишь к росту появившихся кристаллов CaO . Лимитирующим обстоятельством при этом является диффузионное перемещение ионов Ca^{2+} и O^{2-} , необходимое для формирования новых граней решетки CaO .

Наряду с ростом зародышей кристаллов CaO продолжается и дальнейшее образование зародышей CaO вблизи фронта реакции, но преимущественно в тех местах, которые несколько удалены от границ раздела кристаллов CaO и исходной массы карбоната кальция. Благодаря замедленной диффузии ионы Ca^{2+} и O^{2-} не успевают достичь этих границ и в отдельных микрообъемах создается их перенасыщение, необходимое для появления новых зародышей CaO .

Однако с увеличением размеров зародышей CaO уменьшаются отклонения его кристаллической решетки от нормальной и рост его замедляется. Это также приводит к соизмеримости скоростей роста и возникновения зародышей. В результате фронт реакции, определяющей положение макроскопической границы старой и новой фаз, будет состоять из большого количества как вновь появляющихся, так и растущих мелких кристаллов новой фазы CaO .

Таким образом, к завершению второй стадии диссоциации карбоната кальция процессы образования зародышей и рост кристаллов новой фазы CaO будут обусловлены как процессами диссоциации карбонат-иона, приводящими к накоплению ионов O^{2-} в поверхностном слое кристаллической решетки карбоната кальция, взаимодействию ионов O^{2-} и Ca^{2+} , так и процессами распада твердого раствора CaO в CaCO_3 .

Стадия 3. На начальной стадии процесса диссоциации карбоната кальция, протекающего в основном на поверхности кристалла CaCO_3 , удаление углекислого газа CO_2 , т. е. его десорбция в газовую фазу печного пространства, осуществляется относительно легко и быстро. Это связано с тем, что образовавшаяся при распаде аниона карбоната молекула CO_2 может удалиться от аниона O^{2-} на достаточное расстояние за период времени, соизмеримый с частотой колебания частиц в кристаллической решетке углекислого кальция. Подобные условия в начале процесса диссоциации карбоната кальция имеются лишь на поверхности кристалла CaCO_3 .

При продвижении фронта реакции диссоциации карбоната кальция вглубь кристаллической решетки удаление молекул CO_2 путем диффузии

из внутренних слоев кристаллической решетки карбоната кальция весьма затруднительно из-за сравнительно больших размеров молекул CO_2 .

Кроме того, по мере увеличения внешнего слоя новой фазы CaO удаление возникающего CO_2 путем диффузии через этот слой потребует все возрастающих перепадов давления между газом в объеме и у поверхности раздела фаз CaCO_3 – CaO .

При таких условиях диффузия CO_2 может стать лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса диссоциации карбоната кальция.

Длительное пребывание молекул CO_2 в окружении анионов O^{2-} приводит к неизбежному образованию исходного карбонат-иона CO_3^{2-} , т. е. протеканию обратного процесса – карбонизации CaO .

Таким образом, одним из важнейших факторов поддержания активно протекающего процесса декарбонизации CaCO_3 является необходимость постоянного удаления углекислого газа из реакционной зоны печного агрегата.

Влияние параметров обжига на свойства извести. Важнейшие технологические параметры процесса обжига извести – состав, структура и свойства известняка; температура и длительность обжига; режим обжига и условия эксплуатации печи, активность извести (способность гаситься) [1, 4, 6].

Активность извести в значительной степени определяется ее плотностью и пористостью. При обжиге извести происходит превращение гексагональной кристаллической решетки CaCO_3 в кубическую CaO с уменьшением объема кристаллической решетки в 2,25 раза. В действительности объем получаемой извести лишь немного меньше объема известняка, поэтому куски извести после обжига имеют определенную степень пористости. Степень пористости и плотность негашеной извести заводского производства колеблются в широких пределах, объем пор изменяется от 18 до 48 % и составляет в среднем около 35 % от общего объема извести.

Влияние состава, структуры и свойств известняка. Наличие глинистых и магниезиальных примесей в известняках способствует более активному выделению при обжиге углекислого газа и снижению температуры обжига.

При значительном содержании в известняке глинистых примесей и повышенной температуре обжига происходит ошлакование поверхностей кусков известняка и готового продукта – извести, соприкасающихся с топливом (при пересыпном способе обжига). Такие куски обожженной извести плохо гасятся и не рассыпаются при гашении, что вынуждает их отделять.

Кроме того, появляющийся на поверхности кусков расплав способствует процессу перекристаллизации оксида кальция и увеличению размеров его кристаллов даже при сравнительно недлительном выдерживании обжигаемого материала при максимальных температурах обжига.

При получении молотой негашеной извести недожженные и пережженные частицы во время тонкого помола измельчаются и не являются вредными. Некоторое количество недожженной извести при тонком ее помоле может даже оказывать положительное влияние, так как тонкодисперсный карбонат кальция, будучи равномерно распределенным среди частиц гидроксида кальция, являясь кристаллической затравкой, ускоряет твердение и повышает прочность силикатных изделий. В связи с этим эффективно и целесообразно производство (предложено А.С. Пантелеевым) карбонатной извести, состоящей в из тонкокомолотых оксида кальция и карбоната кальция.

Однако даже очень тонкий помол не может полностью устранить вредное влияние укрупнения кристаллов оксида кальция при пережоге.

Влияние оксида магния и других примесей на свойства извести. В обожженном продукте – извести могут содержаться оксид магния и различные примеси (кварц, полевой шпат и др.), вносимые с сырьем. Чем меньше в обожженном продукте окажется примесей силикатов, алюминатов и ферритов кальция, тем быстрее и полней будет гаситься известь и сравнительно более пластичным будет получаемое тесто.

Медленное гашение извести при значительном содержании оксида магния объясняется тем, что температура разложения углекислого магния значительно ниже температуры разложения углекислого кальция. Гашение MgO, обожженного при небольших температурах 600...700 °С, протекает достаточно быстро. Однако обжиг карбонатных пород при более высоких температурах способствует пережогу MgO, что замедляет его гашение. При гидратации MgO объем увеличивается и это вызывает неравномерность изменения объема изделия при твердении, хотя и в несколько меньшей степени, чем при гидратации CaO. Поэтому при увеличении содержания в сырье углекислого магния необходимо стремиться к возможно более низкой температуре обжига, которая, однако, давала бы возможность завершить процесс разложения карбоната кальция.

При производстве доломитовой извести температура обжига должна быть ниже, чем при обжиге магнезиальной или маломагнезиальной извести, т. е. 750...1000 °С. Пониженные температуры обжига приводят к тому, что часть углекислого кальция останется неразложившимся.

При обжиге более плотных по структуре известняков удаление из обжигаемых кусков углекислоты затруднено и требует более высокой температуры. Плотные мраморовидные известняки, не содержащие большого количества примесей, обжигаются при температуре, достигающей до 1300 °С, а иногда и превышающей ее. Более низкая плотность известняков и присутствие примесей позволяют снизить температуру обжига извести.

Влияние повышения температуры и длительности обжига. С повышением температуры и увеличением длительности обжига объем пор в извести снижается, а плотность увеличивается. Плотность извести, полученной обжигом при 850...900 °С, достигает 1400...1600 кг/м³, обожженной при 1100...1200 °С – повышается до 1500...2500 кг/м³ [5]. Изменения плотности, пористости извести при повышении температуры и длительности обжига связаны с увеличением размеров кристаллов оксида кальция и их срастанием между собой в крупные агрегаты.

В начале процесса диссоциации карбоната кальция при температуре обжига 900 °С образуются в основном кристаллы оксида кальция с размерами 1...3 мкм, а при 1000 °С размер кристаллов увеличивается до 10 мкм. Рядовая известь, обожженная в промышленных условиях, состоит из зерен с размерами 5...120 мкм.

При более высоких температурах обжига (более 1000 °С) и, в особенности, при длительной выдержке с максимальной температурой возможен пережог извести, в результате чего появляются крупнокристаллические зерна оксида кальция. Наличие в извести зерен величиной 500...1000 мкм говорит о пережоге. В так называемой намертво обожженной извести (температура обжига выше 1650 °С) максимальный размер кристаллов оксида кальция достигает 1000 мкм.

Таким образом, для получения быстрогающейся извести необходимо вести процесс обжига до полной декарбонизации углекислого кальция в условиях возможно более низкой температуры и минимального времени выдерживания материала при этой температуре (т. е. обеспечивать так называемый «умеренный» обжиг).

Влияние режима обжига и условий эксплуатации печи. Наличие в извести неразложившегося углекислого кальция вследствие недожога объясняется неправильной эксплуатацией печи, а также тем, что в печь попали куски известняка таких размеров, на которые не рассчитан установленный для данной печи режим обжига. Если известь недожжена, то выход теста из кипелки уменьшается, так как недожженная часть материала при гашении остается в виде непогасившихся зерен, которые затем отделяют от всей массы материала. Эффективным в данном слу-

чае является фракционирование сырья, что обеспечивает создание оптимальных условий аэродинамического режима печи.

Процессы обжига извести можно интенсифицировать путем введения добавок-минерализаторов. По данным Б.Н. Виноградова, наиболее эффективно пропитывание перед обжигом пористого карбонатного сырья раствором хлористого кальция из расчета 0,5...1,0 % CaCl_2 от массы обжигаемого материала. Установлено, что хлористый кальций не влияет на процесс последующей перекристаллизации CaO , а понижает температуру обжига, ускоряет процесс диссоциации углекислого кальция и улучшает качество извести – увеличивается скорость ее гашения.

1.4. Производство строительной извести

Для получения воздушной извести карбонатное сырье подвергают дроблению (от 0,2...0,9 м и до 0,06...0,04 м), фракционированию щебня (вибрационные грохота) 0,2...0,4 м; 0,08...0,2 м и 0,015...0,08 м. (причем содержание кусков ниже предельного допускается не более 3 %); обжигу карбонатного сырья; транспортировке готового продукта – извести (при необходимости дробление и помол) и складированию [8].

Описание технологической схемы (рис. 1.3). Мостовой грейферный кран 1 загружает фракционированный известняк со склада сырья в промежуточный бункер 2, откуда он пластинчатым питателем 3 подается на виброгрохот 4 для отсева кусков размером менее 50 мм. Отсеянная мелочь известняка накапливается в бункере отходов 5, из которого она вывозится автотранспортом на склад отходов известняка.

Очищенная фракция известняка наклонным ленточным транспортом 6 подается на горизонтальный ленточный транспортер 7 с плужковыми сбрасывателями и далее в приемные бункера 8 печей. Из бункера определенная фракция известняка автоматическим дозатором 9 подается в ковш 10 скипового подъемника и далее загружается в шахтную печь 11. В печи известняк, по мере опускания, подвергается нагреванию до 1000...1200 °С и разлагается на CaO и CO_2 . Образующиеся газообразные продукты удаляются из печи дымососом через газоочистное устройство, а известь, охлажденная в нижней части печи движущимся навстречу холодным воздухом, через выгрузочный механизм поступает на общий для всех печей пластинчатый транспортер 12.

Пластинчатый транспортер подает комовую известь в молотковую дробилку 13, где она измельчается до размера кусков менее 25 мм и ковшовым элеватором 14 загружается в бункер 15. Из бункера дробленая известь тарельчатым питателем 16 равномерно загружается в шаровую мельницу 17. Молотая известь из мельницы забирается пневмати-

ческим насосом 18 и транспортируется на силосный склад молотой извести 19, откуда она направляется потребителю автомобильным или железнодорожным транспортом.

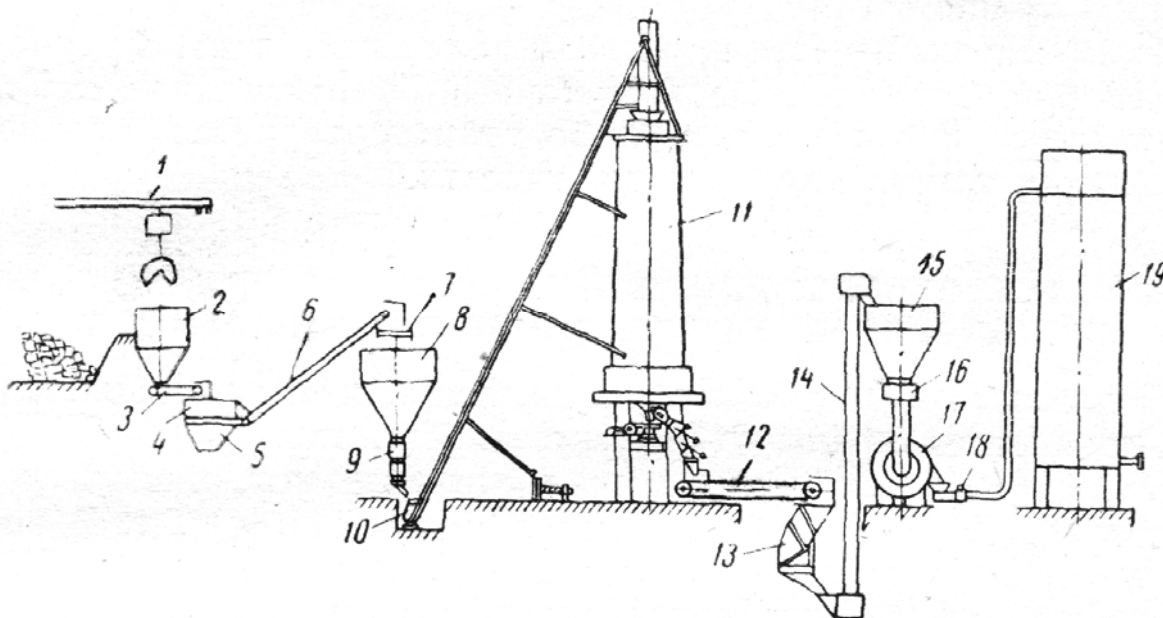


Рис. 1.3. Технологическая схема производства молотой извести в шахтных печах на газообразном топливе: 1 – мостовой кран; 2 – промежуточный бункер; 3 – пластинчатый питатель; 4 – вибрационный грохот; 5 – бункер известняка фракции менее 50 мм; 6 – наклонный ленточный транспортер; 7 – горизонтальный ленточный транспортер; 8 – бункер; 9 – автоматический дозатор; 10 – ковш; 11 – шахтная печь; 12 – пластинчатый транспортер; 13 – молотковая дробилка; 14 – элеватор; 15 – бункер извести; 16 – тарельчатый питатель; 17 – шаровая мельница; 18 – пневмовинтовой насос; 19 – склад молотой извести

При выпуске извести в комовом виде пластинчатый транспортер 12 направляет ее в промежуточный бункер, откуда она либо отгружается потребителям, либо транспортируется ленточным транспортером на склад комовой извести.

Особенности обжига извести в различных видах тепловых агрегатов обусловлены преимущественно конструктивными особенностями тепловых агрегатов, а также используемым при обжиге топливом и свойствами сырья [1].

Шахтные печи представляют собой шахту чаще круглого или прямоугольного поперечного сечения с закругленными торцевыми сторонами.

Основными элементами шахтных печей являются: шахта или рабочая камера печи, загрузочное устройство, выгрузное устройство, воздухоподводящие аппараты, газоотводящие аппараты, выносные топочные устройства при сжигании топлива вне шахты. Рабочая высота шахты колеблется от 10 до 28 м, а диаметр – до 6 м. Производительность шахтных печей достигает до 200 т/сут.

В шахтных печах можно применять различные виды топлива: твердое, жидкое, газообразное. В зависимости от свойств твердого топлива шахтные печи подразделяются на пересыпные (топливо загружается вместе с обжигаемым материалом и сгорает непосредственно в печи) и печи с выносными газовыми или полугазовыми топками, где происходит предварительное полное сжигание топлива или его газификация. В пересыпных печах используют топливо с небольшим количеством летучих – антрацит, кокс, тощие сорта каменного угля (короткопламенное топливо). В печах с выносными топками желательнее применять топливо с большим количеством летучих – длиннопламенные угли, торф, сланцы.

Шахтные печи работают непрерывно; через определенные, небольшие промежутки времени в верхнюю часть шахты загружают известняк, а из нижней части выгружают готовую известь. Обжигаемый известняк не лежит в шахтных печах неподвижно, а медленно опускается вниз по шахте, сначала подогревается, затем обжигается и, наконец, в нижней части шахты охлаждается. Необходимый для горения воздух поступает снизу, охлаждает известь и подается в зону обжига подогретым. Получающиеся в результате горения топлива дымовые газы, вследствие отсоса в верхней части шахты или дутья в нижней ее части, или одновременно отсоса и дутья, поднимаются вверх и поступают в дымовую трубу, отдавая по пути свое тепло загружаемому в печь известняку. Таким образом, в шахтных печах условно различают три зоны: сушка и подогрев, обжиг, охлаждение.

Первая – зона подсушки топлива и известняка. Здесь удаляется гигроскопическая влага. Зона подсушки в зависимости от влажности материала занимает по высоте 8...12 % печного пространства. За ней следует зона подогрева, в которой известняк нагревают до 800...850 °С. Здесь топливо также и «коккуется». Кислород в этой зоне отсутствует, поэтому летучие вещества, выделение которых начинается при температуре 250 °С и наиболее интенсивно происходит при температуре 500...700 °С, не сгорают. Зона подогрева является самой большой по длине и занимает до 40 % печного пространства. За этой зоной следуют зона горения топлива и зона разложения известняка. Зона горения топлива несколько длиннее, так как часть топлива сгорает ниже зоны раз-

ложения. Максимальная температура достигается на границе между зонами обжига и охлаждения извести. В зоне охлаждения известь имеет температуру 100...150 °С. Готовая известь поступает на склад.

Вращающиеся печи. Длина известеобжигательных вращающихся печей составляет от 30 до 110 м, диаметр – от 2,0 до 3,6 м. Угол наклона печи 3...5°. Частота вращения 0,5...1,2 об/мин. Производительность вращающихся печей 500...900 кг/м³ извести в сутки. Расход условного топлива выше, чем для шахтных печей и составляет до 20...30 % от массы обожженной извести, что вызвано значительными потерями тепла с отходящими газами. Для обжига можно применять твердое пылевидное, жидкое и газообразное топливо.

Выходящая из вращающихся печей известь имеет высокую температуру и для охлаждения поступает в барабанные, рекуператорные или колосниковые холодильники. Во вращающихся печах наблюдается значительный унос пыли из печи (10...15 %), что требует установки эффективных пылеулавливающих аппаратов.

Применение вращающихся печей позволяет получить известь более высокого качества, чем в шахтных печах, возможна полная механизация процесса производства извести и автоматизация.

Печь кипящего слоя. Весьма эффективным является обжиг и получение извести в «кипящем» слое, обеспечивающем быструю передачу большого количества тепла от газа к обжигаемому материалу. Производительность таких установок значительно выше производительности других агрегатов для обжига извести и составляет 300 т/сут.

Обжиг в «кипящем» слое производится в реакторе, представляющем собой вертикальную металлическую футерованную изнутри шахту, разделенную по высоте огнеупорными решетчатыми сводами на 3–5 зон. Высота «кипящего» слоя определяется конструктивными особенностями печей. По периферии реактора установлены горелки для газового или жидкого топлива воздух к горелкам и под нижнюю дутьевую решетку подается воздуходувкой.

Многозонность реактора обуславливает однородность обработки материала с получением извести повышенного качества при меньшем расходе топлива. Работа реактора может быть полностью механизирована и автоматизирована. Недостатком этой установки является более высокий, чем во вращающейся печи, унос пыли (20...25 %) [1].

1.5. Физико-химические основы процесса гашения извести и твердения известковых вяжущих веществ

Основной строительной воздушной известью является оксид кальция CaO. Чистый оксид кальция кристаллизуется в кубической сингонии, т. е. при обжиге кальциевых карбонатных пород происходит превращение гексагональной кристаллической решетки кальцита CaCO₃ (рис.1.1) в кубическую CaO (рис. 1.4).

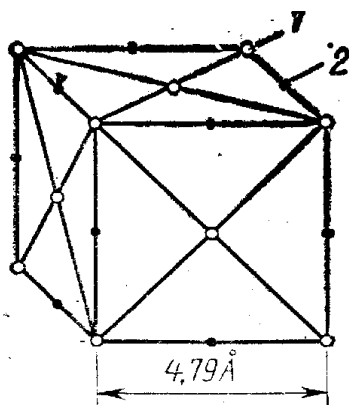


Рис. 1.4. Кристаллическая структура оксида кальция: 1 – Ca²⁺; 2 – O²⁻

Параметр кубической решетки CaO – $a = 0,4797$ нм. Число формульных единиц CaO в элементарной ячейке равно 4. Спайность совершенная по кубу. Показатель преломления чистого оксида кальция $n_{\text{ср}} = 1,836$. Плотность химически чистого оксида кальция 3340 кг/м³, твердость по шкале Мооса 3...4. Температура плавления 1570 °С, температура кипения 2850 °С. Оксид кальция растворяется в кислотах и воде [7], легко гидратируется с выделением большого количества тепла. Растворимость CaO в воде в зависимости от температуры приведена в табл. 1.3 [1].

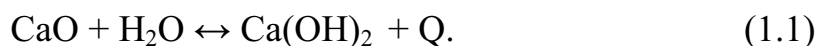
Таблица 1.3

Растворимость CaO в воде при различных температурах

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость, г/100 г насыщенного раствора CaO	0,140	1,133	0,125	0,116	0,106	0,097	0,088	0,079	0,070	0,061	0,054

Строительная воздушная (негашеная) известь является высокоактивной по отношению к воде и при взаимодействии с водой может превращаться в тонкодисперсный порошок – пушонку, известковое тесто, известковое молоко. Воздушная известь отличается от других вяжущих веществ тем, что может превращаться в порошок не только при помоле, но и при взаимодействии с водой.

Процесс гидратации (гашения) извести протекает по обратимой реакции:



При гашении извести выделяется значительное количество тепла, составляющее 65 кДж на 1 г·моль или 1160 Дж на 1 г CaO, что вызывает такой подъем температуры, который может привести к воспламенению дерева.

Гидратация оксида кальция является обратимой реакцией, направление которой зависит как от температуры, так и от давления водяных паров. Упругость водяного пара при обратном процессе – диссоциации Ca(OH)₂ на CaO и H₂O – достигает атмосферного давления (0,1 МПа) при 547 °С (табл. 1.4), но и в условиях более низких температур Ca(OH)₂ может частично диссоциировать.

Таблица 1.4

Зависимость давления водяного пара при диссоциации Ca(OH)₂ от температуры

Температура диссоциации, °С	Равновесное давление водяных паров, МПа	Температура диссоциации, °С	Равновесное давление водяных паров, МПа
369	0,001	468	0,020
389	0,002	488	0,031
408	0,004	507	0,047
428	0,007	527	0,070
448	0,012	547	0,10

Таким образом, чтобы процесс гашения извести протекал в нужном направлении, необходимо не допускать достижения критической температуры. Большое влияние на скорость гашения извести оказывает размер кристаллов оксида кальция. Скорость гидратации или гашения извести при величине кристаллов CaO до 5 мкм составляет 2–3 мин, а при величине 40...50 мкм – 20–30 мин. Кристаллы CaO размером 0,3 мкм

гасятся при обычной температуре примерно в 120 раз быстрее, чем кристаллы размером 10 мкм [1].

Взаимодействие оксида кальция с водой ускоряется при введении ряда добавок – CaCl_2 , NaCl , NaOH и др., которые при взаимодействии с известью дают соединения, более растворимые, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Добавки, способствующие образованию менее растворимых соединений, замедляют гидратацию. Это некоторые соли серной, фосфорной, щавелевой и угольной кислот. Замедляют взаимодействие с водой и поверхностно-активные вещества, например ССБ, адсорбирующиеся на кристаллических зародышах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием поверхностных пленок, препятствующих росту кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и последующему растворению CaO . На рис. 1.5. приведена кристаллическая структура гидроксида кальция.

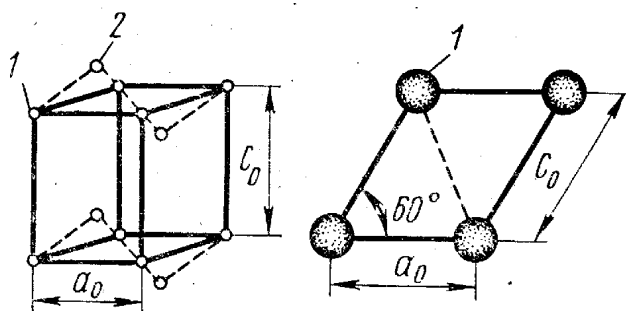


Рис. 1.5. Кристаллическая структура гидроксида кальция: 1 – Ca^{2+} ; 2 – OH^-

Кристаллы гидроксида кальция (портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$) имеют форму гексагональных пластин или призм с совершенной базальной спайностью. Гидроксид кальция имеет гексагонально-ромбическую сингонию. Параметры кристаллической решетки: $a = 0,3584$, $c = 4,8962$, $\alpha = 60^\circ$, число формульных единиц в элементарной ячейке – 4, показатели преломления составляют: $n_0 = 1,574$, $n_e = 1,545$ [8]. Плотность монокристалла гидроксида кальция составляет 2230 кг/м^3 , плотность аморфного гидроксида кальция – 2080 кг/м^3 . Твердость по Моосу гидратной извести 2...3, средняя твердость монокристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 2,25.

Гидроксид кальция сравнительно мало растворим в воде (табл. 1.5) [1]. Однако его растворимость примерно в сто раз превышает растворимость карбоната кальция в отсутствие свободной CO_2 . При нормальной температуре концентрация насыщенного раствора извести составляет около 0,13 % в пересчете на CaO или около 0,17 % в пересчете на $\text{Ca}(\text{OH})_2$. С повышением температуры растворимость извести падает.

Таблица 1.5

Растворимость Ca(OH)₂ в воде при различных температурах

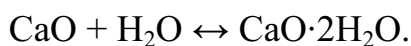
Температура, °С	Концентрация насыщенного раствора СаО, г на 1000 г	Температура, °С	Концентрация насыщенного раствора СаО, г на 1000 г
0	1,30	99	0,523
15	1,22	120	0,400
25	1,13	125	0,380
40	1,00	150	0,247
50	0,917	190	0,084
60,8	0,818	200	0,050
81,7	0,657	250	0,037
90	0,591		

Растворимость гидратной извести промышленного производства в среднем примерно на 7 % выше растворимости химически чистой Ca(OH)₂, приготовленной из исландского шпата. Растворимость свежепогашенной извести, состоящей из частиц размером ~1 мкм, примерно на 10 % выше растворимости гидроксида кальция, состоящего из более крупных кристаллов.

Как уже говорилось ранее, известь при взаимодействии с водой путем гашения может превращаться в тонкодисперсный порошок-пушонку, известковое тесто, известковое молоко.

Гашение извести в порошок-пушонку. Различают следующие стадии гашения извести в порошок-пушонку:

- Первоначально кусочки извести впитывают воду, что сопровождается заметным уплотнением поверхности исходного материала. Этот процесс связан с образованием промежуточного соединения типа оксигидрата кальция:



- Затем плотная гомогенная масса начинает бурно превращаться в «бурлящий» порошкообразный продукт. При этом выделяется большое количество тепла, ведущее к разогреву массы и интенсивному парообразованию. Образующийся пар разрыхляет частицы извести и превращает ее в тонкодисперсный порошок. Процесс соответствует самопроизвольному разложению оксигидрата кальция по уравнению



Оксигидрат кальция можно сохранить в устойчивом состоянии, если сильно охладить (заморозить) реагирующую смесь. Форма кристаллов этого соединения и его структура точно не определены.

- Заключительным этапом гашения является образование порошка-пушонки – появление хлопьев гидроксида кальция. Установлено, что гексагональные кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ симметрично заряжены двумя диполями с перекрещивающимися осями. Поэтому происходит взаимное притяжение разноименно заряженных участков отдельных кристаллитов, что приводит к образованию хлопьев. Затем отдельные хлопья превращаются в более крупные и плотные частицы.

Для гашения извести в порошок-пушонку теоретически необходимо добавлять 32,13 % воды от массы извести-кипелки. Практически в зависимости от состава извести, степени ее обжига и способа гашения, приливается примерно в два, а иногда и в три раза больше воды, так как под действием тепла, образующегося при гашении, происходит сильное парообразование и часть воды удаляется из гасящейся массы.

Недостаток воды вызывает так называемое перегорание гашеной извести, заключающееся в образовании трудно проницаемых для воды и поэтому трудно гасящихся образований. Появление таких образований объясняется следующим: гидратация извести в первое время после добавления воды происходит наиболее энергично в поверхностных слоях зерен кипелки, на которых из-за избытка воды образуется тестообразный слой гидрата. Этот гидрат при дальнейшем поглощении воды внутренними слоями будет высыхать, уплотняться и плохо пропускать воду, необходимую для гашения внутренних слоев извести. Для облегчения проникновения воды к этим слоям и ускорения гашения необходимо энергичное перемешивание гасящейся массы.

При получении пушонки эффективно гашение извести паром повышенного давления в герметично закрытых устройствах – гасильных барабанах.

Масса 1 м³ рыхло насыпанного порошка-пушонки составляет в среднем 400...450 кг, а уплотненного – 500...700 кг. Сухая пушонка представляет собой рыхлый порошок, в котором около 3/4 объема занимают пустоты. Более половины зерен пушонки имеют размер, не превышающий 0,01 мм [1].

Гашение извести до состояния известкового теста. Гашение извести большим количеством воды приводит к образованию высококонцентрированной водной суспензии – известкового теста со специ-

фическими свойствами коллоидных систем, в частности предельным напряжением сдвига.

Известковая суспензия – тесто содержит положительно заряженные частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эти частицы (мицеллы) представляют собой кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$, окруженные молекулами воды. Кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ могут присоединять к себе до 8 молекул воды. Наиболее прочно на поверхности частиц удерживается сравнительно небольшое число молекул H_2O . По мере удаления от ядра мицеллы вода удерживается слабее, образуя диффузную оболочку. Диффузные оболочки, окружающие частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, уменьшают трение и увеличивают подвижность зерен, сообщая тесту пластичность.

Таким образом, пластичность известкового теста зависит от размера частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, степени оводненности и наличия в воде затворения растворенных веществ. Чем крупнее частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тем меньше водопотребность и оводненность теста, тем тоньше диффузные гидратные слои и менее пластично тесто. Чем жирнее известь, тем больше в известковом тесте воды. При гашении тощей извести получают более крупные зерна, имеющие меньшую суммарную поверхность и связывающие небольшое количество воды. Это снижает выход теста и делает его менее пластичным.

Количество воды, требуемое для гашения извести в тесто, зависит от качества извести, способа гашения и некоторых других факторов. В среднем для гашения извести в тесто требуется 2,5...3 л воды на 1 кг кипелки.

Электролиты с анионами SiO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} ухудшают пластичность теста, разряжая коллоидные мицеллы, что приводит к отрыву диффузных слоев.

Масса 1 м³ известкового теста составляет 1300...1400 кг, из 1 м³ кипелки получают 1,5...2,4 м³ теста. Известковое тесто содержит около 50 % воды.

Гашение извести до состояния известкового молока. Если известь гасится при значительном избытке воды, получают низкоконцентрированную известковую суспензию – молоко. Иногда в известь, погашенную до состояния известкового теста, добавляется вода до образования известкового молока, соотношение компонентов при этом составляет (известковое тесто : вода) 1 : 1,5, обычно концентрация известкового молока составляет 1,1...1,2 г/л.

Содержание суммы активных CaO и MgO в известковом молоке должно составлять не менее 20...25 %. Расход негашеной извести на 1 м³ концентрированного известкового молока 390 кг, нерастворимый остаток непогасившихся зерен на сите № 063 должен быть не более 15 г/л.

Физико-химические процессы твердения известковых вяжущих в различных условиях. Различают три типа твердения: гидратное, карбонатное и гидросиликатное.

Гидратное твердение извести протекает по химической реакции 1.1 и характеризуется в соответствии с обобщенной кристаллизационной теорией твердения А.А. Байкова следующими стадиями:

- Растворение и образование пересыщенного раствора. При твердении молотой негашеной извести вначале происходит её растворение в воде с образованием насыщенного раствора, который быстро становится пересыщенным. Растворимость извести при наблюдаемом повышении температуры падает из-за отсасывания воды внутрь зерна ещё не погасившейся его частью.
- Коллоидация твердеющей известковой массы. При быстром и сильном пересыщении раствора, что характерно при твердении негашеной извести, образуются коллоидные массы. Эти массы получаются и вследствие того, что образующийся (при затворении негашеной извести водой) гидроксид кальция состоит из частиц, приближающихся по своим размерам к коллоидным. Коллоидный гидроксид кальция быстро коагулирует в гидрогель, склеивающий зерна друг с другом. При медленном и слабом пересыщении раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что характерно для гашеной извести, создаются условия для образования кристаллов, слабо связанных друг с другом.
- Кристаллизация. По мере дальнейшего отсасывания воды внутренними слоями зерен и ее испарения гидрогель уплотняется, что вызывает рост прочности твердеющей извести. Образующийся при твердении гашеной извести гидрогель содержит очень много воды, и его клеящая способность ослаблена, чего не наблюдается при твердении негашеной извести. Кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ прорастают в свободном пространстве твердеющей массы, переплетаются, срастаются, образуя известковый каркас, что обеспечивает повышение прочности твердеющей известковой массе. Кристаллизация гидроксида кальция в условиях схватывания гасящейся извести способствует дальнейшему росту ее прочности.

Последующая карбонизация гидроксида кальция повышает прочность затвердевшей массы.

В обычных условиях гидратационному твердению препятствует то обстоятельство, что гидратация оксида кальция протекает весьма быстро и со значительным тепловыделением, что может вызвать переход части воды в пар, который разрушает возникающую в процессе кристаллизации коагуляционную структуру. Кроме того, при переходе оксида кальция в гидроксид кальция наблюдается увеличе-

ние объема, которое отрицательно сказывается в том случае, когда этот процесс происходит в пластически недеформируемой массе.

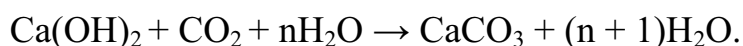
Если же коагуляционная структура разрушается из-за повышения температуры или увеличения объема затворенной водой смеси, то при большой скорости гидратации извести, имеющей место в обычных условиях твердения, новая структура не успевает возникнуть и процесс перекристаллизации заканчивается в отдельных несросшихся частицах извести.

Однако если создать условия, при которых перекристаллизация гидроксида кальция протекала бы в не разрушаемой тепловым или объемным эффектом структуре, то будет происходить гидратационное твердение извести с образованием плотного, а следовательно, и прочного материала.

Условиями, способствующими гидратационному твердению, являются: быстрый и равномерный отвод выделяющегося при твердении тепла, использование специальных форм, не допускающих увеличения объема твердеющей массы, и введение добавок, замедляющих процесс гидратации извести. При этом возникающая в процессе гидратационного твердения коагуляционная структура сохраняется и в ней выкристаллизовываются гидраты новообразований $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Эффективными добавками – замедлителями гидратации извести – являются поверхностно-активные вещества (сульфитно-дрожжевая бражка и др.), вводимые одновременно с гипсом. Для улучшения условий гидратационного твердения известь необходимо равномерно обжигать и тоньше измельчать.

Карбонатным твердением называют процесс постепенного затвердевания растворных или бетонных смесей, изготовленных на гашеной извести, при воздействии на них углекислоты. Твердение при этом обусловлено одновременным протеканием двух процессов: кристаллизация гидроксида кальция из насыщенного водного раствора, образование карбоната кальция по реакции



При испарении воды из раствора гелевидная масса известкового теста уплотняется и упрочняется. Высыхание вызывает также образование сетки пор и мельчайших капилляров, частично заполненных водой. Можно полагать, что в результате поверхностного натяжения в них возникает внутреннее капиллярное давление, которое стягивает частицы извести и заполнителя, придавая раствору дополнительную прочность.

Кристаллы CaCO_3 образуются в поверхностных слоях известкового изделия, переплетаются с кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, срastaются, образуя известково-карбонатный каркас и обеспечивая упрочнение поверхностного слоя изделия.

Наряду с карбонатом кальция возможно также образование соединений типа $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Выделение воды при карбонатном твердении извести приводит к «эффекту мокрой стены». Испарение влаги и карбонизация растворов протекают очень медленно. Последняя захватывает преимущественно поверхностные слои, что объясняется малой концентрацией CO_2 в воздухе (0,03 %) и большой плотностью пленки образующегося карбоната, сильно затрудняющей дальнейшее проникание углекислоты к внутренним слоям раствора. Поэтому иногда при разборке старых зданий обнаруживают в швах толстых стен незатвердевший известковый раствор [5].

Известь применяют в виде растворов и бетонов с соотношением, в частности, известкового теста и заполнителя в пределах от 1 : 3 до 1 : 5 по объему. Введение надлежащего количества заполнителей важно не только с экономической, но и с технической точки зрения, так как оно способствует улучшению процессов карбонизации и высыхания материала.

Последнее особенно важно, поскольку при карбонизации выделяется влага, избыточное накопление которой сопровождается замедлением этого процесса. Обычно карбонизация наиболее интенсивно идет при влажности растворов и бетонов 5...8 %.

Гидросиликатное твердение. При обработке известково-песчаных изделий паром повышенного давления 0,8...1,2 МПа в автоклаве, при соответствующей ему температуре 174,4...205 °С, происходит химическое взаимодействие между известью и кремнеземом песка с образованием гидросиликатов кальция, которые и обуславливают в основном прочность, долговечность и другие свойства известково-песчаных изделий.

В настоящее время известны и изучены более 28 гидросиликатов кальция, большинство из которых синтезированы в искусственных условиях, часть из них встречается в природе (тоберморит, ксонотлит, гиллебрандит). В основу классификации гидросиликатов кальция положен структурный принцип: группа волластонитоподобных соединений; тоберморитовая группа, гиролитовая, соединения родственные по структуре $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ и прочие.

Сначала при наличии насыщенного раствора гидроксида кальция в известково-песчаных смесях, подвергаемых тепловой обработке при

174,5...200 °С, образуется двухосновный гидросиликат кальция состава $(1,8...2,4)\text{CaOSiO}_2(1...1,25)\text{H}_2\text{O}$. Этот гидросиликат, по системе Тейлора, можно обозначить α -гидрат C_2S . По системе Богга, он имеет формулу $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. Кристаллизуется в форме призматических пластинок размером до 10...20 мкм и более. Кроме $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, образуется также гидросиликат состава $(1,5...2)\text{CaOSiO}_2 n\text{H}_2\text{O}$, кратко обозначаемый, по Тейлору, $\text{C-S-H}(\text{II})$, а по Боггу – C_2SH_2 .

В дальнейшем с увеличением температуры и длительности тепло-влажностной обработки, сопровождающимся снижением концентрации гидроксида кальция в растворе и увеличением растворимости кремнезема, возникают условия для образования менее основных гидросиликатов кальция. Преимущественно возникают гидросиликаты тоберморитовой группы $\text{C-S-H}(\text{I})$ по Тейлору, или, по Боггу, $\text{CSH}(\text{B})$, химического состава, также меняющегося в пределах $(0,8...1,5)\text{CaOSiO}_2(0,5...2)\text{H}_2\text{O}$. Они кристаллизуются в виде тончайших слоистых пластинок, которые при повышенном значении отношения CaO/SiO_2 свертываются в удлиненные трубки, имеющие вид волокон или игл длиной до 0,5...1,0 мкм.

Длительная тепловая обработка способствует образованию хорошо выраженных кристаллов тоберморита, имеющего состав $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ ($5\text{CaO}6\text{SiO}_25\text{H}_2\text{O}$).

Новообразования такого состава получаются обычно при изготовлении строительных изделий из известково-песчаных смесей в промышленных условиях при продолжительности изотермической выдержки под давлением пара 0,9...1,6 МПа от 4 до 8 ч.

По данным Ю.М. Бутта и Л.Н. Рашковича, Г. Калоусека и др., гидросиликаты группы $\text{CSH}(\text{B})$, образующиеся в известково-песчаных смесях при автоклавной обработке, обеспечивают получение силикатных изделий высокой прочности. Тоберморит, а особенно $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, характеризуются менее выраженными вяжущими свойствами. Это связано с увеличенным размером частиц таких новообразований, с другой стороны, известно, что известково-песчаные изделия, состоящие из $\text{CSH}(\text{B})$ и отчасти $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$, отличаются пониженной морозостойкостью и повышенной склонностью к усадке при высыхании. Наличие же в бетонах $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ способствует повышению морозостойкости и стойкости против действия углекислоты воздуха.

Низкоосновные гидросиликаты кальция образуются в виде исключительно высокодисперсных субмикроскопических коллоидальных осадков. Последние в основном возникают преимущественно на поверхностях песчинок, окаймляя их по контуру. В процессе запаривания каемки на песчинках утолщаются за счет образования все новых и новых слоев гидросиликатов кальция. При этом новообразования соеди-

няются в одну общую своеобразную сетку, связывающую все частички песка-заполнителя.

Таким образом, кристаллы гидросиликатов кальция вначале образуются в коллоидном состоянии и неразличимы с помощью оптического микроскопа, но при наличии водной среды и в условиях высокой температуры с течением времени переходят в более крупные кристаллические образования. К концу запаривания гидросиликаты кальция, а также другие возникшие цементирующие вещества в зависимости от возраста будут иметь различную структуру: образовавшиеся в начале запаривания соединения успеют в какой-то степени перекристаллизоваться; возникшие же на последней стадии запаривания будут еще находиться в виде тонкодисперсных субмикроскопических осадков.

При тепловлажностной обработке в автоклавах известково-песчаных изделий прочность их вначале возрастает, достигает некоторого максимума, а затем при длительном (более 8–10 часов) запаривании начинает снижаться. Это явление характерно для изделий и на других вяжущих веществах. Причиной прекращения роста прочности и ее падения следует считать затухание процессов возникновения новообразований и структурные изменения, происходящие в пленках новообразований [5].

1.6. Применение строительной извести

Известь широко применяется в строительстве [1, 3, 6, 8]. Из строительной воздушной извести изготавливают:

- растворы, предназначенные для наземной кладки частей зданий и штукатурок, работающих в воздушно-сухих условиях;
- бетоны низких марок, применяемые в конструкциях, работающих в воздушно-сухих условиях;
- плотные и ячеистые силикатные (автоклавные) изделия, в том числе крупные блоки и панели;
- легкобетонные камни, теплоизоляционные и другие материалы автоклавного твердения;
- смешанные гидравлические вяжущие (известково-пуццолановые, известково-шлаковые цементы);
- известковые красочные составы;
- кальцинированную и каустическую соды нефтехимической, кожевенной, текстильной промышленности.

Строительная воздушная известь широко используется в металлургической, химической, нефтехимической, бумажной, пищевой промышленности, сельском хозяйстве и др.

Известковые растворы – это пластичные формуемые смеси строительной извести, заполнителя (преимущественно песка), воды, а также добавок. Твердеют они, как правило, не гидравлически; с учетом предписаний по использованию их можно смешивать с большинством цементов (кроме глиноземистых) и гипсовых вяжущих в любых соотношениях. Разновидности строительных растворов: известково-цементный раствор состоит, главным образом, из известкового раствора, к которому для улучшения начальной прочности непосредственно перед использованием добавляется не более 10 % цемента, отнесенного к известковому вяжущему, этот тип раствора твердеет преимущественно не гидравлически; цементно-известковый раствор содержит до 50 % цемента от массы строительной извести, последняя выполняет функцию улучшения удобоукладываемости раствора, этот раствор твердеет гидравлически; известково-гипсовый раствор состоит из не гидравлически твердеющего известкового раствора, к которому непосредственно перед употреблением добавляется уже затворенное гипсовое вяжущее; гипсо-известковый раствор содержит гипс как доминирующее вяжущее, твердеет не гидравлически.

Силикатный бетон. Важнейшими сырьевыми материалами для получения силикатобетона является оксид кальция и кварцевый песок, которые в присутствии воды при повышенной температуре и под давлением взаимодействуют друг с другом. В зависимости от размеров изделий, их плотности и структуры различают: силикатный кирпич (полнотелый, полый и пустотелые блоки для кладочных работ), применяется преимущественно при строительстве внешних и внутренних стен для несущей и ненесущей кладки; пористый газосиликатобетон (кирпич для ручной кладки, а так же перекрытия и стеновые элементы); плотный силикатобетон (крупногабаритные готовые элементы).

1.7. Лабораторный практикум по теме «Воздушная известь»

Химический анализ и определение технических свойств строительной воздушной извести производится по методикам [9] и ГОСТ 22688–77 «Известь строительная. Методы испытаний» [10], а оценка ее качества – по ГОСТ 9179–77 «Известь строительная. Технические условия», табл. 1.1 [2].

1.7.1. Исследование свойств природного карбонатного сырья и обжиг известняка

Цель работы: изучение физико-механических и физико-химических свойств природного карбонатного сырья, оценка пригодности сырья для технологии строительной воздушной извести, обжиг известняка и получение извести.

Методика выполнения лабораторной работы

Основным сырьем, применяемым в производстве воздушной извести, являются карбонатные породы. Требования, предъявляемые к карбонатным породам для получения воздушной извести, приведены в табл. 1.2.

Карбонатное сырье преимущественно состоит из кальцита CaCO_3 , небольшого количества магнезита MgCO_3 (или доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), примесей глинистого вещества, песка.

Характер физической структуры карбонатного сырья, используемого для производства извести, и наличие в нем примесей отражаются на процессе получения воздушной извести, обуславливая изменение температуры обжига и производительности печи, а также оказывают влияние на свойства извести.

В качестве сырья для получения воздушной извести в лабораторных условиях используются: мрамор (например, Слюдянского месторождения); известняк или мел (например, Куендатского месторождения Томской области).

Физико-механические свойства используемого в работе сырья приводятся студентами в отчете по форме табл. 1.6 и справочным данным.

Таблица 1.6

Физико-механические свойства карбонатного сырья

Вид сырья *	Истинная плотность, кг/м^3	Насыпная плотность порошка, кг/м^3		Пористость слоя материала, % $P = (1 - \rho_{\text{нас.}}/\rho_{\text{ист}})100$		Естественная влажность, %	Предел прочности, кг/см^2 (МПа)
		Рых. сост.	Упл. сост.	Рых. сост.	Упл. сост.		
Мел							
И							
М							

Примечание. *И – известняк; М – мрамор.

Химический состав природного карбонатного сырья по заводским данным приведен в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Средний химический состав карбонатного сырья, мас. %

Вид карбонатного сырья	н.о. (SiO ₂)	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Δm _{пр}	Сумма
Мел	0,680	2,674	1,176	51,734	0,970	42,630	99,860
Известняк	3,30	1,98	1,41	52,36	0,84	42,49	99,380
Мрамор	0,31	0,63	0,20	54,85	0,79	43,10	99,880

Примечание. н.о. – нерастворимый в HCl остаток, представлен в основном SiO₂.

По содержанию CaO и MgO в составе различных видов карбонатных пород (допустим, что CaO и MgO связаны только в карбонаты), определить расчетным путем вещественный состав (содержание CaCO₃ и MgCO₃) породы.

Например, по реакции	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
Молекулярная масса	100 56 44
Содержание в исследуемой породе CaCO ₃ – X, %	X 52,36 (табл. 1.7)
	$X = 52,36 \cdot 100 / 56$

Аналогично рассчитать содержание MgCO₃ в породе.

Минералогический состав карбонатных пород определяется методом рентгенофазового анализа (рис. 1.6).

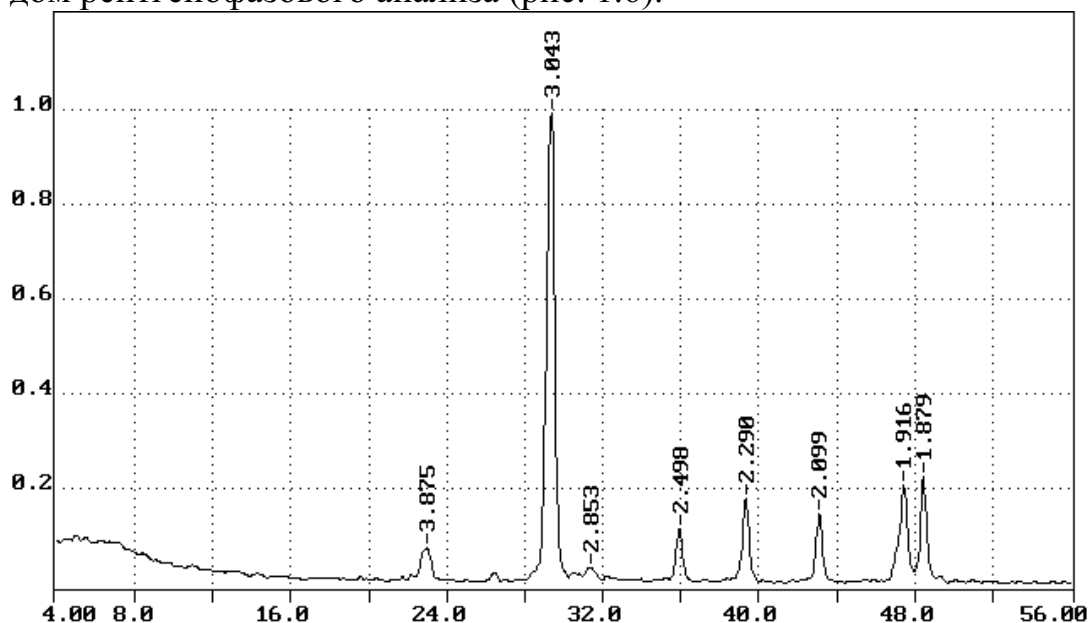


Рис. 1.6. Рентгенограмма известняка Угловского месторождения

При расшифровке определяются основной породообразующий минерал и сопутствующие примесные минералы; результаты заносятся в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Минералогический состав карбонатного сырья

Вид сырья	Кальцит	Магнезит	Кварц	Доломит	Глинистые минералы	Другие примеси
Мел						
Известняк						
Мрамор						

Примечание. В таблице знаками «+» или «-» обозначить присутствие в породе или отсутствие названных в таблице минералов. Рентгенограмма исследуемой карбонатной породы выдается преподавателем.

Дифракционная характеристика некоторых минералов приведена ниже: кальцит характеризуется дифракционными отражениями с межплоскостными расстояниями $d = 0,303; 0,249; 0,277; 0,209; 0,191; 0,1869$ нм.

Кварц – $d = 0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,181$ нм. Доломит – $d = 0,288; 0,2189$ нм. Магнезит – $d = 0,2737; 0,2101; 0,1697$ нм. Глинистые минералы: монтмориллонит – $d = 0,447; 0,260; 0,151$ нм. Каолинит – $d = 0,714; 0,357; 0,2338; 0,1487$ нм [7].

При исследовании термических процессов, протекающих при диссоциации (декарбонизации) чистых разновидностей углекислого кальция и магния, доломита, установлено образование следующих термических эффектов [8].

Кальцит – эндотермический эффект в интервале температур от 860...1100 °С обусловлен диссоциацией кальцита на СаО и СО₂. Иногда имеется характерный двойной эндотермический эффект при 920 и 950 °С, что отвечает диссоциации вторичного и первичного кальцита.

Арагонит – эндотермический эффект при температуре 447 °С связан с превращением арагонита в кальцит. Эндотермический эффект при температурах 860...1100 °С обусловлен диссоциацией кальцита на СаО и СО₂.

При наличии в карбонатной породе примесей карбоната магния – *магнезит* MgCO₃ – наблюдается следующий эндотермический эффект в интервале температур от 540...650 °С, обусловленный диссоциацией магнезита на MgO и СО₂. По мнению авторов [9], температурный интервал разложения магнезита может быть шире 540...710 °С.

Доломит – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 (\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ – двойная карбонатная соль кальция и магния. Если в породе присутствует доломит, отмечаются два четко выраженных эндотермических эффекта: при температурах 600...780 °С обусловлен диссоциацией карбоната магния; при температурах 830...900 °С обусловлен диссоциацией карбоната кальция. Доломит, по данным авторов [9], имеет два эндотермических эффекта при температурах 730...790 °С и 830...940 °С.

Кальцит [9] имеет эндотермический эффект в интервале температур 860...920 °С.

Задание: провести анализ поведения исследуемых карбонатных пород при нагревании и определить оптимальную температуру разложения исследуемого вида карбонатного сырья с использованием данных дифференциально-термического и термогравиметрического анализов (рис. 1.7), результатов рентгенофазового исследования, табл. 1.8 [1, 8].

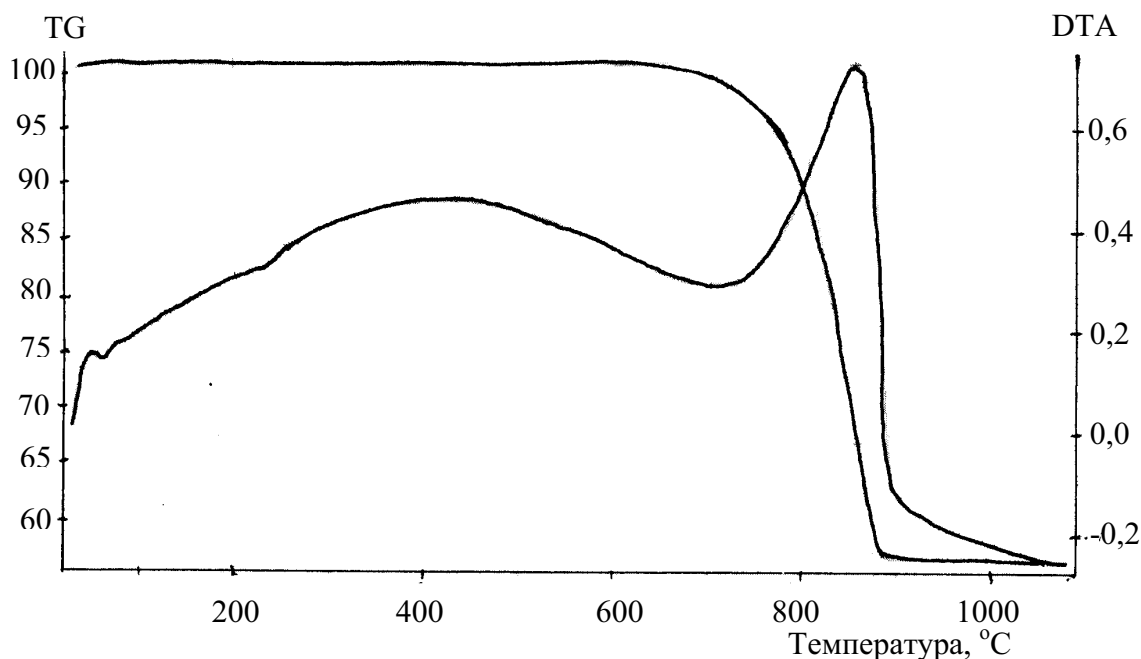
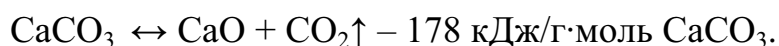
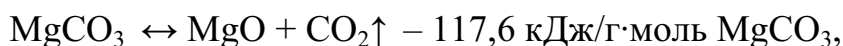


Рис. 1.7. ТГ и ДТА – кривые известняка

Таким образом, при выполнении исследований карбонатного сырья на данном этапе работы необходимо определить физико-механические свойства, химико-минералогический и вещественный составы, провести анализ пригодности и поведения пород при нагревании и обосновать практическую температуру обжига.

Технологические расчеты. Процесс диссоциации карбонатного сырья, содержащего углекислый кальций и магний, является обратимой

реакцией, протекающей при определенных температурах и соответствующих парциальных давлениях углекислого газа с поглощением тепла. Первоначально при более низких температурах (начало разложения возможно от 480 до 540 °С) разлагается магнезит, затем карбонат кальция (начиная от 860 °С):



Декарбонизация углекислого кальция и магния продолжается до тех пор, пока парциальное давление углекислого газа в окружающей среде будет ниже давления (упругости) диссоциации CaCO_3 и MgCO_3 . Обычно в промышленных условиях обжига степень декарбонизации сырья достигает 90...98 %.

При обжиге карбонатных пород происходят: химическая диссоциация карбонатов Mg и Ca; рекристаллизация оксидов магния и кальция; реакции с образованием силикатов, алюминатов и ферритов кальция и магния. При температурах 900...1200 °С часть оксида кальция может взаимодействовать с оксидами алюминия, железа и кремнезема с образованием двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ферритов, алюминатов кальция следующего состава: $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Материальный баланс процесса диссоциации карбонатной породы может быть охарактеризован теоретическим коэффициентом расхода сырья – $K_{\text{T(рас)}}$ и теоретическим коэффициентом выхода готового продукта – строительной воздушной извести – $K_{\text{T(вых)}}$ [7].

При полном разложении 1 кг CaCO_3 образуются 0,56 кг CaO и 0,44 кг CO_2 . Следовательно, для получения 1 кг CaO требуется чистого углекислого кальция:

$$K_{\text{T(рас)}}^{\text{CaCO}_3} = \frac{1 \cdot 1}{0,56} = 1,786,$$

где $K_{\text{T(рас)}}^{\text{CaCO}_3}$ – теоретический коэффициент расхода чистого CaCO_3 для получения 1 кг кальциевой извести, кг;
0,56 – теоретический коэффициент выхода готового продукта – кальциевой извести.

При полном разложении 1 кг MgCO_3 образуются 0,476 кг MgO и 0,524 кг CO_2 . Следовательно, для получения 1 кг MgO требуется чистого углекислого магния:

$$K_{T(\text{рас})}^{\text{MgCO}_3} = \frac{1 \cdot 1}{0,476} = 2,10,$$

где $K_{T(\text{рас})}^{\text{MgCO}_3}$ – теоретический коэффициент расхода сырья для получения 1 кг магнезиевой извести, кг;
0,476 – теоретический коэффициент выхода магнезиевой извести.

Теоретический коэффициент расхода карбонатного сырья, содержащего кальцит и примеси магнезита, составит:

$$K_{T(\text{рас})} = \frac{1}{1 - (0,44\tau_{\text{CaCO}_3} + 0,524\tau_{\text{MgCO}_3})},$$

где $K_{T(\text{рас})}$ – теоретический коэффициент расхода карбонатного сырья, кг сырья на 1 кг извести;
1 – расход сырья 1 кг;
0,44 и 0,524 – теоретически возможные потери при прокаливании карбонатного сырья, обусловленные удалением CO_2 из карбонатов кальция и магния соответственно;
 τ_{CaCO_3} и τ_{MgCO_3} – доля карбоната кальция и карбоната магния в породе.

Теоретический коэффициент выхода готового продукта, воздушной извести, соответственно составит (кг извести из 1 кг сырья):

$$K_{T(\text{вых})} = 1 - (0,44 \cdot \tau_{\text{CaCO}_3} + 0,524 \cdot \tau_{\text{MgCO}_3}).$$

Практические коэффициенты выхода готового продукта (кг извести из 1 кг сырья) и расхода сырья (кг сырья на 1 кг извести) рассчитываются по формулам:

$$K_{\text{пр(вых)}} = \frac{(m - \Delta m_{\text{пр}})}{m},$$

$$K_{\text{пр(рас)}} = \frac{m}{(m - \Delta m_{\text{пр}})},$$

где m – расход сырья (в работе принимается расход, равный массе навески породы перед обжигом), г;
 $\Delta m_{\text{пр}}$ – потери при обжиге (прокаливании) навески исследуемой породы, г.

На практике при обжиге доводить степень диссоциации карбонатов до 100 % нецелесообразно из-за снижения производительности теплового агрегата и увеличения удельного расхода энергии на обжиг.

Степень диссоциации исследуемой карбонатной породы в лабораторных условиях вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{(\text{CaO} + \text{MgO}) + 1,27 \Delta m_{\text{пр}}},$$

где $(\text{CaO} + \text{MgO})$ – содержание активных CaO и MgO в извести;
 $\Delta m_{\text{пр}}$ – потери при обжиге (прокаливании) навески исследуемой породы, %.

Потери массы навески породы при обжиге (%) рассчитываются по формуле

$$\Delta m_{\text{пр}} = \frac{M_1}{M} \cdot 100, \quad (1.2)$$

где M_1 – разница в массе навески до и после обжига, г;
 M – исходная навеска материала, г.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) природное карбонатное сырье;
- 2) щековая дробилка;
- 3) металлическая или фарфоровая ступка;
- 4) технические, аналитические весы;
- 5) шамотный или фарфоровый тигель;
- 6) муфельная печь.

Карбонатное сырье измельчается в две стадии: в щековой дробилке и затем в металлической или фарфоровой ступке вручную до кусочков размерами 3...5 мм (или менее). На технических весах взвешивается навеска измельченного материала в количестве 25 г, помещается в шамотный или фарфоровый тигель и обжигается в лабораторной муфельной или силитовой печи. Нагрев печи осуществляется по свободному режиму до температуры выбранной ранее. Выдержка при конечной температуре составляет 0,5–1 час. После обжига тигель с известью помещается в эксикатор для охлаждения. Охлажденная известь взвешивается на технических (аналитических) весах и рассчитываются потери массы навески при обжиге по формуле 1.2.

Вывод. По результатам лабораторного эксперимента приводятся сравнительные данные о свойствах исследуемого карбонатного сырья,

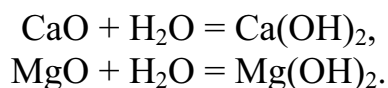
потерях массы при обжиге и делается вывод о качестве обжига различных видов карбонатных пород по следующим технологическим параметрам: значениям теоретических и практических коэффициентов расхода карбонатного сырья; значениям теоретических и практических коэффициентов выхода готового продукта, извести, из различных видов карбонатного сырья; степени диссоциации каждого из исследуемых видов сырья: мела, известняка, мрамора (после определения содержания активных CaO и MgO в полученной после обжига извести).

1.7.2. Определение содержания суммы активных CaO и MgO в извести

Цель работы: изучение стандартизованной методики определения содержания суммы активных CaO и MgO в извести и оценка ее качества.

Методика выполнения лабораторной работы

Качество строительной воздушной извести зависит от содержания в ней активных CaO и MgO и чем оно выше, тем лучше (активнее) известь (табл. 1.1). Количество активных CaO и MgO определяют методом титрования [9, 10]. Сущность метода заключается в том, что активные CaO и MgO при взаимодействии с водой образуют основания, которые в присутствии индикатора фенолфталеина окрашивают раствор в малиновый цвет:



При титровании такого раствора соляной кислотой в присутствии индикатора раствор нейтрализуется и обесцвечивается.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) воздушная известь, полученная при лабораторном обжиге;
- 2) аналитические (технические) весы;
- 3) коническая колба на 250 мл;
- 4) стеклянные бусы;
- 5) песчаная баня (или электрическая плитка);
- 6) дистиллированная вода;
- 7) 1%-й раствор фенолфталеина;
- 8) стеклянная воронка (часовое стекло);
- 9) соляная кислота, 1 N раствор;
- 10) бюретка для титрования.

Навеска извести массой 1 г помещается в коническую колбу на 250 мл, добавляется 150 мл дистиллированной воды, 3–5 стеклянных бус или палочек длиной 5...7 мм, колба закрывается стеклянной воронкой или часовым стеклом и нагревается на песчаной бане (или электрической плитке) 5–7 мин до кипения. Затем раствор в колбе охлаждается до температуры 20...30 °С, промываются стенки колбы и стеклянная воронка (или часовое стекло) дистиллированной водой, добавляется 2–3 капли фенолфталеина и раствор титруется при постоянном взбалтывании 1 N раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора.

Титрование проводится медленно по каплям и считается законченным, если раствор остается бесцветным в течение 8 мин при периодическом взбалтывании [10]. Процентное содержание активных СаО и MgO в извести определяется по формуле:

$$A = \frac{V \cdot T_{\text{СаО}} \cdot 100}{Q},$$

где V – объем 1 N раствора HCl, пошедшего на титрование, мл;
 $T_{\text{СаО}}$ – титр 1 N раствора HCl, выраженный в граммах СаО;
 Q – масса исходной навески извести, г.

Вывод. По результатам испытаний делается вывод о содержании активных СаО и MgO и оценивается качество (сорт) полученной при лабораторном обжиге извести в соответствии с требованиями ГОСТ 9179–77 (табл. 1.1).

1.7.3. Определение содержания активного MgO в извести

Цель работы: изучение стандартизованной методики определения содержания активного MgO в строительной воздушной извести.

Методика выполнения лабораторной работы

Так как в строительной воздушной извести содержание активного оксида MgO небольшое, то его определение выполняется по согласованию с преподавателем.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) воздушная известь, полученная при лабораторном обжиге;
- 2) аналитические весы;

- 3) стакан, мерная и коническая колбы емкостью 250 мл;
- 4) соляная кислота, 1 N раствор;
- 5) стеклянная воронка (часовое стекло);
- 6) песчаная баня (или электрическая плитка);
- 7) аммиачный буферный раствор, рН 10;
- 8) индикаторы: хром-темносиний, флуорексон;
- 9) 0,1 N раствор трилона Б;
- 10) триэтаноламин;
- 11) КОН, 20%-й раствор;
- 12) пипетка, 50 мл, 25 мл;
- 13) бюретка для титрования.

Навеска извести массой 0,5 г помещается в стакан емкостью 250 мл, смачивается водой и в стакан добавляется 30 мл 1 N раствора HCl. Стакан закрывается часовым стеклом и нагревается в течение 8...10 мин на песчаной бане до температуры кипения, затем часовое стекло ополаскивается дистиллированной водой, а раствор после охлаждения переливается в мерную колбу на 250 мл. Раствор разбавляется холодной дистиллированной водой до метки и перемешивается. После выдержки (отстаивания) раствора пипеткой отбирается аликвота – 50 мл и переносится в коническую колбу на 250 мл. Затем к аликвоте добавляется 50 мл дистиллированной воды, 5...10 мл аммиачного буферного раствора, 5–7 капель индикатора хром-темносинего и раствор титруется при постоянном взбалтывании 0,1 N раствором трилона Б до перехода красноватой окраски раствора в сине-зеленую или синюю. Замеряется объем трилона Б, пошедшего на титрование – V_1 мл.

Из мерной колбы отбирается другая аликвота – 25 мл раствора и переносится в коническую колбу на 250 мл. В раствор добавляется 100 мл воды и тщательно перемешивается, затем приливаются 3 мл триэтанолamina, 25 мл 20%-й раствора КОН и опять раствор перемешивается. Через 1–2 мин на кончике шпателя добавляется индикатор флуорексон и раствор титруется трилоном Б до перехода розово-зеленой окраски в устойчивую розовую (смотреть на черном фоне), измеряется объем трилона Б, пошедшего на титрование – V_2 . Содержание активного оксида магния в процентах рассчитывается по формуле

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T_{\text{MgO}} \cdot K \cdot 100}{G},$$

где V_1 – объем 0,1 N раствора трилона Б, пошедшего на титрование суммы активных CaO и MgO, мл;

V_2 – объем 0,1 N раствора трилона Б, пошедшего на титрование CaO, мл;
 T_{MgO} – титр 0,1 N раствора трилона Б по MgO;
 K – коэффициент разбавления. $K = K_1 \cdot K_2$; $K_1 = 250/50$; $K_2 = 250/25$;
 G – масса исходной навески извести, г.

Вывод. По результатам испытаний делается вывод о содержании активного MgO в извести и оценивается качество (сорт) полученной при лабораторном обжиге извести в соответствии с требованиями ГОСТ 9179–77 (табл. 1.1).

1.7.4. Определение температуры и времени гашения воздушной извести

Цель работы: изучение стандартизованной методики определения температуры и времени гашения воздушной извести.

Методика выполнения лабораторной работы

Определение температуры и времени гашения извести осуществляется в сосуде Дюара емкостью 500 мл, который устанавливается в сосуд большего объема. Пространство между стенками сосудов, во избежание потерь тепла в окружающую среду при гашении извести, заполняется теплоизоляционным материалом (асбестом, минеральной ватой или др.) [10].

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) воздушная известь, полученная при лабораторном обжиге;
- 2) фарфоровая ступка;
- 3) технические весы;
- 4) прибор для определения скорости гашения извести (или бытовой термос на 500 мл);
- 5) секундомер;
- 6) термометр.

Навеска извести массой 10 г помещается в стакан прибора (или термосную колбу). Расчет навески (в граммах) можно проводить по формуле:

$$G = 1000 / A,$$

где A – содержание суммы активных CaO и MgO, % [9].

Затем в стакан добавляется 25 мл воды, имеющей температуру 20 °С, включается секундомер, стакан закрывается пробкой с термометром на 100...200 °С и помещается в большой сосуд прибора Дюара, быстро перемешивается термометром (или палочкой) и оставляется в покое. Ртутный шарик термометра должен быть в реагирующей смеси. Отсчет температуры производится через 1 мин, начиная с момента добавления воды. Если в течение 4-х мин температура не повысится на 1 °С, то определение закончено.

За *температуру гашения* извести принимается максимальное значение температуры, развивающейся при гашении извести.

За *время гашения извести* принимается время с момента добавления воды к извести до момента достижения максимальной температуры гашения извести или до начала периода, когда рост температуры не превышает 0,25 °С в минуту.

Результаты эксперимента записываются в таблицу, и по этим данным строится график изменения температуры гашения извести от времени гашения в координатах: время гашения – τ , мин (ось абсцисс) и температура гашения извести – T , °С (ось ординат).

Вывод. По результатам проведенного эксперимента исследуемая известь классифицируется по температуре и времени гашения.

1.7.5. Определение содержания непогасившихся зерен в извести

Цель работы: изучение стандартизованной методики определения содержания непогасившихся зерен в воздушной извести.

Методика выполнения лабораторной работы

При гашении извести часть ее остается в виде непогасившихся зерен различной степени крупности. Эти непогасившиеся зерна в большинстве своем представляют пережженные зерна CaO и MgO (пере-

жог), неразложившиеся в процессе обжига зерна карбоната кальция (недожог) и примеси [9].

Обжиг карбонатных пород в лабораторных условиях осуществляется при температурах 950...1100 °С, а карбонат магния начинает разлагаться уже при температурах 400...500 °С и зерна MgO оказываются пережженными.

Пережженные зерна MgO очень плотные, поэтому вода при гашении плохо проникает внутрь зерна и процесс гашения замедляется. Такие зерна могут начать гаситься в готовых изделиях, причем процесс гашения сопровождается увеличением объема, возникновением напряжений и деформаций в изделиях, что может приводить к их разрушению.

Непогасившиеся зерна снижают качество воздушной извести и их содержание ограничено требованиями ГОСТ 9179–77 (табл. 1.1).

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) известь после гашения (после выполнения предыдущей работы);
- 2) сито № 063;
- 3) фарфоровая чашка, 100 мл;
- 4) сушильный шкаф или песчаная баня;
- 5) технические весы.

При выполнении данной лабораторной работы известь после полного гашения в сосуде Дюара переносится (без потерь) на сито № 063, стакан и известь на сите тщательно промываются струей воды до чистоты промывных вод. Затем остаток непогасившихся зерен переносится (без потерь) с сита в фарфоровую чашку, избыток воды сливается, а непогасившаяся известь высушивается в сушильном шкафу или на песчаной бане при температуре 140...150 °С до постоянной массы и взвешивается.

Расчет содержания непогасившихся зерен (н.з.) в процентах производится по формуле:

$$\text{Н.з.} = \frac{m \cdot 100}{M}, \quad (1.3)$$

где m – остаток на сите после высушивания, г;

M – масса исходной навески извести, $M = 10$ г.

Примечание. По ГОСТ 22688–77 определение непогасившихся зерен в извести осуществляется в металлическом сосуде емкостью

8...10 л, в который наливается 3,5...4,0 л воды, нагретой до температуры 85...90 °С, и всыпается 1 кг извести, при непрерывном перемешивании до окончания выделения пара. Тесто закрывается крышкой, выдерживается в течение 2 часов, разбавляется холодной водой до консистенции молока и промывается на сите № 063 до чистоты промывных вод. Остаток переносится в фарфоровую чашку, высушивается в сушильном шкафу при 140...150 °С до постоянной массы и взвешивается [10]. Расчет содержания непогасившихся зерен в извести производится по формуле 1.3.

Вывод. По результатам экспериментальных данных делается вывод о содержании непогасившихся зерен в извести и оценивается ее качество по ГОСТ 9179–77 (табл. 1.1).

1.8. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Воздушная известь»

1. История развития производства вяжущих веществ.
2. Современное состояние и перспективы развития промышленности по производству строительной воздушной извести в России и за рубежом.
3. Новые виды известьесодержащих вяжущих веществ.
4. Эффективные строительные материалы на основе извести.
5. Нетрадиционные сырьевые материалы в технологии известьесодержащих вяжущих веществ.
6. Декоративно-отделочные строительные материалы на основе известьесодержащих вяжущих веществ.
7. Повышение водостойкости воздушных вяжущих веществ.
8. Строительные известьесодержащие материалы с использованием полимеров.
9. Обзор текущей информации по журналам «Цемент», «Строительные материалы» (по заданной преподавателем теме).
10. Техногенные сырьевые материалы для производства известковых вяжущих веществ.
11. Зола от сжигания угля – резерв сырьевых материалов для производства известьесодержащих строительных материалов.
12. Природные цеолиты – перспективное сырье в технологии известьесодержащих вяжущих материалов.
13. Эффективные теплоизоляционные известьесодержащие материалы.
14. Термодинамический анализ процесса декарбонизации.
15. Гидратная известь. Производство сухой гидратной извести в России и за рубежом.

16. Термохимический процесс гашения извести.
17. Конструкции современных печей для обжига извести.
18. Новые виды известьсодержащих вяжущих веществ.

1.9. Вопросы для коллоквиума по теме «Воздушная известь»

1. Известковые вяжущие вещества. Определение.
2. Области применения воздушной извести.
3. ГОСТ 9179–77. Строительная воздушная известь. Технические требования.
4. Классификация известковых вяжущих веществ.
5. Основные свойства строительной воздушной извести.
6. Разновидности природного сырья для производства известковых вяжущих веществ.
7. Основные свойства природного карбонатного сырья.
8. Требования, предъявляемые природному карбонатному сырью для производства строительной воздушной извести.
9. Особенности кристаллической структуры кальцита.
10. Основные технологические операции при производстве воздушной извести.
11. Дифференциально-термический анализ карбонатных пород.
12. Химические процессы, протекающие при декарбонизации сырья в производстве воздушной извести.
13. Механизм процесса диссоциации углекислого кальция.
14. Влияние состава, структуры и свойств известняка на свойства извести.
15. Влияние примесей на свойства извести.
16. Влияние повышения температуры и длительности обжига на свойства извести.
17. Особенности кристаллической структуры и свойства СаО.
18. Особенности обжига извести в шахтных печах.
19. Особенности обжига извести во вращающихся печах.
20. Особенности обжига извести в печах кипящего слоя.
21. Химический процесс гашения извести.
22. Процессы при гашении извести в порошок-пушонку.
23. Гашение извести в тесто.
24. Гашение извести до состояния молока.
25. Свойства гидроксида кальция.

26. Понятие «активные СаО и MgO» в извести; факторы, определяющие их содержание, методика определения.
27. Температура гашения извести, факторы ее определяющие, методика определения.
28. Время гашения извести, факторы, влияющие на время гашения, методика определения.
29. Понятие «непогасившиеся зерна», методика определения.
30. Кристаллизационная теория твердения извести (по А.А. Байкову).
31. Особенности карбонатного твердения извести.
32. Особенности поведения известково-песчаных смесей при тепло-влажностной обработке запариванием.

1.10. Используемая и рекомендуемая литература по теме «Воздушная известь»

1. Бутт Ю.М. и др. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. ГОСТ 9179–77. Известь строительная. Технические условия. – Введ. 1979-01-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1977. – 7 с.
3. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести. – М.: Стройиздат, 1972. – 179 с.
4. Колбасов В.М. и др. Технология вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 432 с.
5. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1973. – 473 с.
6. Кузнецова Т.В. и др. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
7. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1981. – 336 с.
8. Монастырев А.В. Производство извести. – М.: Высшая школа, 1971. – 270 с.
9. Бутт Ю.М. и др. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1973. – 504 с.
10. ГОСТ 22688–77. Известь строительная. Методы испытаний. – Введ. 1979-01-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1977. – 7 с.

2. ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Виды и свойства гипсовых вяжущих веществ

Гипсовыми вяжущими веществами называют тонкоизмельченные продукты термической обработки естественных или искусственных разновидностей сульфата кальция, способных при затворении водой схватываться, твердеть и превращаться в камень в воздушно-сухой среде (при относительной влажности воздуха не более 60 %) [1].

Различают *низкообжиговые* (до 250 °С), *высокообжиговые* (600...1000 °С) и *безобжиговые* виды гипсовых вяжущих веществ.

Низкообжиговые гипсовые вяжущие быстро схватываются и твердеют, состоят преимущественно из полуводного гипса: β-формы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которая является основой строительных и формовочных гипсовых вяжущих веществ, и α-формы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, входящей в состав технического высокопрочного гипса и гипсового вяжущего вещества медицинского назначения.

Высокообжиговые гипсовые вяжущие медленно схватываются и твердеют, состоят преимущественно из ангидрита (CaSO_4) и входят в состав ангидритового цемента, эстрих-гипса (высокообжигового гипса) и отделочного гипсового цемента.

Безобжиговые гипсовые вяжущие получают при тонком измельчении природных или искусственных разновидностей сульфата кальция ($S_{\text{уд}}$ более 3000 см²/г).

Важнейшими техническими свойствами строительного гипса являются [1, 3]:

- нормальная густота гипсового вяжущего;
- тонкость помола;
- сроки схватывания;
- прочностные характеристики.

Истинная плотность строительного и формовочного гипса обычно составляет 2500...2800 кг/м³, средняя плотность в рыхлом состоянии 800...1100 кг/м³, а в уплотненном – 1200...1450 кг/м³.

Нормальная густота (водопотребность или водогипсовое отношение) гипсового вяжущего – стандартная консистенция гипсового теста, которая характеризуется диаметром расплыва теста 180 ± 5 мм при испытании на вискозиметре Суттарда. При изготовлении гипсовых изделий методом литья требуется 60...80 % воды от массы строительного или формовочного гипса и 35...45 % воды от массы высокопрочного гипса.

При затворении гипсового вяжущего водой на протекание химической реакции гидратации полугидрата CaSO_4 теоретически расходуется 18,6 % воды, а избыточное количество воды, оставшееся в порах затвердевшего изделия, при твердении испаряется и вызывает характерную для гипсовых изделий высокую пористость – 50...60 % от общего объема затвердевшего изделия. То есть, чем меньше используется воды при затворении гипсового теста и меньше значение нормальной густоты при достижении хорошей удобоукладываемости теста, тем плотнее и прочнее гипсовое изделие.

Нормальная густота гипсового вяжущего вещества зависит от множества факторов, главные из которых – вид гипсового вяжущего, тонина помола, форма и размеры кристаллов полугидрата.

Для снижения водопотребности гипсового вяжущего используют добавки – разжижители (пластификаторы), увеличивающие подвижность и удобоукладываемость гипсовой массы без уменьшения прочностных показателей свойств. К таким добавкам относятся: глюкоза, меласса, декстрин (вводятся в гипсовое вяжущее в смеси с известью), сульфитно-спиртовая барда (ССБ) и ее термополимеры, двууглекислая сода, глауберова соль и др. Добавка 0,1%-го раствора CaCl_2 к гипсовому камню в процессе варки интенсифицирует процесс варки, снижает водопотребность и ускоряет сроки схватывания гипсового вяжущего вещества.

При хранении гипсовых вяжущих веществ на воздухе их водопотребность несколько снижается (происходит «искусственное старение» гипса), что приводит к искажению результатов определения прочности при стандартных испытаниях. В практической деятельности иногда производят увлажнение гипсового вяжущего вещества паром специально для снижения водопотребности, некоторого повышения пластичности теста и прочности изделий. Количество водной добавки в гипсовое вяжущее вещество составляет около 5 %, при этом происходит частичная гидратация поверхностных слоев зерен гипса и изменение их смачиваемости при последующем затворении гипсового вяжущего вещества водой. Однако, длительное хранение гипсовых вяжущих веществ (более 3 месяцев) в присутствии паров воды недопустимо, так как из-за преждевременной гидратации гипса значительно снижается его активность.

Коэффициент размягчения. Строительный гипс является воздушным вяжущим, то есть при погружении гипсовых изделий в воду или насыщении водой во влажных условиях их прочность снижается вследствие частичного растворения двуhydrата сульфата кальция, образовавшегося при твердении. При увлажнении гипсового изделия влага ад-

сорбируется внутренними поверхностями микротрещин и микрощелей и оказывает расклинивающее действие, разрушая кристаллическую структуру затвердевшего камня.

Эксплуатация гипсовых изделий во влажных условиях (относительная влажность воздуха более 60 %) приводит к процессам перекристаллизации, состоящим в растворении термодинамически неравновесных кристаллизационных контактов и росте свободных кристаллов двухводного гипса, что и приводит к снижению прочности. Однако последующая сушка изделий позволяет восстановить прочность (практически полностью или частично). В проточной воде затвердевший гипсовый камень разрушается быстро и необратимо.

Зависимость предела прочности при сжатии затвердевшего гипсового вяжущего вещества от влагосодержания выражается *коэффициентом размягчения*:

$$K_{рзм} = R_{сж}^{В-ВЛ} / R_{сж}^{В-СУХ},$$

где $R_{сж}^{В-ВЛ}$ – предел прочности при сжатии образцов насыщенных водой, т. е. твердеющих в условиях воздушно-влажной среды, МПа;
 $R_{сж}^{В-СУХ}$ – предел прочности при сжатии образцов, твердеющих в условиях воздушно-сухой среды, МПа.

Коэффициент размягчения гипсовых изделий изменяется в пределах от 0,3 до 0,6. Известны множество способов повышения коэффициента размягчения (иногда называют коэффициент водостойкости) гипсовых изделий: уплотнение изделий при формовании; введение кремний-органических и других добавок или пропитка ими гипсовых изделий; нанесение защитных пленок; введение добавок гидравлических вяжущих, активных минеральных добавок природных или техногенных.

Тонкость помола вяжущего оценивается максимальным остатком на сите № 02. Гипсовые вяжущие в зависимости от остатка на контрольном сите классифицируются на три группы (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Виды гипсовых вяжущих веществ по степени помола

Вид вяжущего вещества	Индекс степени помола	Максимальный остаток на сите № 02, %, не более
Грубого помола	I	23
Среднего помола	II	14
Тонкого помола	III	2

По срокам схватывания гипсовые вяжущие подразделяются на три группы (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Виды гипсовых вяжущих веществ

Вид гипсового вяжущего вещества	Индекс сроков схватывания	Сроки схватывания, мин	
		начало, не ранее	конец, не позднее
Быстротвердеющее	А	2	15
Нормального твердения	Б	6	30
Медленного твердения	В	20	не нормируется

Сроки схватывания гипсового вяжущего определяются на приборе Вика при погружении иглы в гипсовое тесто нормальной густоты. За начало схватывания гипсового теста принимается период времени от момента затворения гипсового вяжущего водой до момента, когда игла прибора Вика погрузится в тесто и не дойдет до дна формы-конуса на 0,5...1,0 мм. За конец схватывания гипсового теста принимается период времени от момента затворения теста водой до момента погружения иглы прибора Вика в тесто на 0,5...1,0 мм от поверхности.

Сроки схватывания гипсового вяжущего зависят от условий варки (обжига), вида вяжущего, его тонины помола. Сроки схватывания гипсовых вяжущих можно регулировать введением добавок.

В качестве ускорителей схватывания используются: измельченный гипсовый камень (вторичный гипсовый камень), растворы NaCl, KCl, Na₂SO₄ (возможно одновременное использование двух добавок) и др. Обычно ускорители схватывания и твердения вводятся в количестве 0,2... 3,0 % от массы гипсового вяжущего.

Замедлителями схватывания гипсового вяжущего служат жидкий или порошкообразный кератиновый замедлитель, растворы столярного клея, клееизвестковый замедлитель (вводят не более 0,1...0,3 %) и др.

При схватывании и твердении гипсового вяжущего наблюдается небольшое изменение объема (увеличение до 10 %) еще окончательно не затвердевшей массы, что не дает отрицательных последствий, так как гипсовое изделие, увеличиваясь в объеме при гидратации, заполняет все детали формы и дает четкий отпечаток.

Различают следующие марки гипсовых вяжущих веществ: Г-2, Г-3, Г-4, Г-5, Г-6, Г-7, Г-10, Г-13, Г-16, Г-19, Г-22, Г-25, где цифрой обозначены минимальные значения предела прочности при сжатии вяжущего вещества, например для марок Г-2 это 2 МПа или 20 кг/см² и т. д.

Условное обозначение гипсового вяжущего включает характеристику его основных свойств, например: Г-5 А II, что обозначает гипсовое вяжущее вещество марки Г-5, быстротвердеющее, среднего помола.

2.2. Сырье для производства гипсовых вяжущих веществ

Сырьем для производства гипсовых вяжущих являются природные разновидности гипсового камня: *двуводный* – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или *ангидрит* – CaSO_4 , которые относятся к осадочным породам. Крупные месторождения двуводного гипсового камня распространены в России повсеместно: Зворское (Архангельская обл.), Ергачинское (Урал), Камско-Устьинское и Новомосковское (европейская часть России), Заларинское (Сибирь) и др. Важным резервом сырьевой базы гипсовой промышленности являются *гипсосодержащие отходы* химических производств (фосфогипс, фторогипс, борогипс и др.).

Природное гипсовое сырье имеет цвет от белого до темно-серого и бурого, камень обычно содержит примеси глины, кремнезема, известняка, доломита, органических веществ и др. [1].

Чистые разновидности месторождений гипсового камня содержат не более 1...3 % примесей, качество сырья для технологии гипсовых вяжущих оценивается ГОСТ 4013–82 [4], в соответствии с требованиями которого гипсовое сырье разделяется на три сорта, в зависимости от содержания примесей, количество которых должно быть не более 5 % для 1-го сорта, 10 % для 2-го сорта и 20 % для 3-го сорта.

Природный гипсовый камень, основным минералом которого является двуводный гипс, более распространен на территории России. Плотность природного гипсового камня изменяется в пределах от 2300 до 2400 кг/м³, прочность при раздавливании составляет 13...35 МПа. Двуводный гипсовый камень встречается в природе в виде трех разновидностей: гипсовый шпат (крупнозернистый), селенит (волокнистая разновидность), алебастр (мелкозернистый).

Двуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – основной минерал, входящий в состав природного гипсового камня, мягкий, вязкий, имеет белый цвет, плотность химически чистого двуводного гипса 2320 кг/м³, твердость по шкале Мооса 1,5...2,0. В воде двуводный гипс растворяется незначительно – при 20 °С в одном литре воды может раствориться 2,6 г гипса, или 2,05 г в пересчете на безводный сернокислый кальций. Наибольшей растворимостью гипс обладает при температуре 32...40 °С.

Природный ангидрит, основной минерал которого ангидрит (CaSO_4) встречается в природе в виде сплошных зернистых масс или

реже в виде хорошо образованных призматических кристаллов. Ангидрит имеет плотность 2900...3100 кг/м³, твердость 3,0...3,5.

На рис. 2.1 приведена схема кристаллической структуры двухводного гипсового камня и ангидрида.

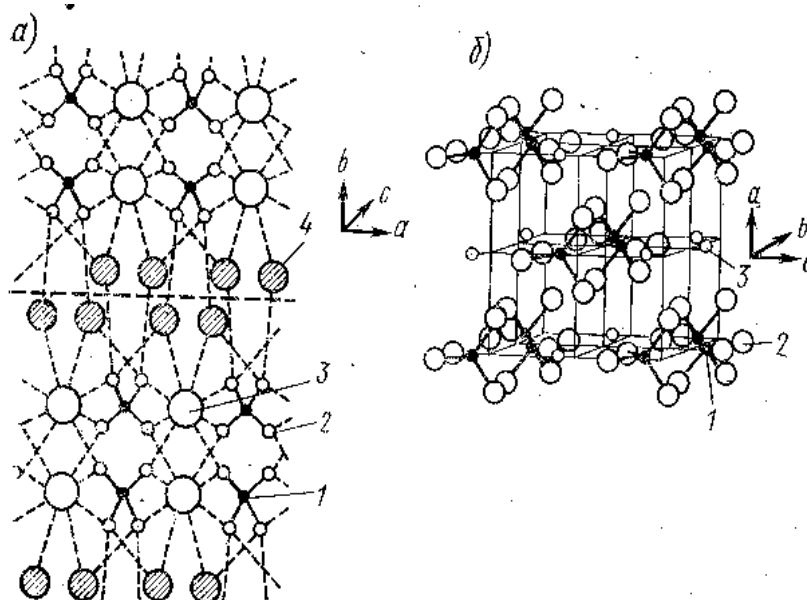


Рис. 2.1. Кристаллическая структура двухводного гипса (а) и ангидрида (б):
1 – S⁶⁺; 2 – O²⁻; 3 – Ca²⁺; 4 – H₂O

Кристаллическая структура двухводного гипсового камня слоистая, состоит из двойных слоев тетраэдрических групп SO₄²⁻, прочно соединенных ионами кальция рис. 2.1, а. Молекулы воды размещаются между этими двойными слоями. Каждый ион кальция окружен 6-ю атомами кислорода, принадлежащими сульфатным группам и 2-мя атомами кислорода, относящимися к двум молекулам воды. Таким образом, каждая молекула воды связывает ион кальция как с кислородом двойного слоя, так и кислородом соседнего слоя, то есть молекулы воды (кристаллизационная вода) сосредоточены между слоями. Связи, идущие от молекул воды, наиболее слабые в кристаллической структуре гипсового камня, поэтому вода легко удаляется при его нагревании, а кристаллы гипсового камня при этом расщепляются на тонкие пластинки.

Кристаллическая структура ангидрита типично островная, в ней выделяются тетраэдрические группы SO₄²⁻. Каждый ион кальция окружен восемью ионами кислорода, причем каждый ион кислорода связан с одним ионом серы и двумя ионами кальция (рис. 2.1, б). Структура ангидрита плотно упакована и является более устойчивой [1].

Структуру полугидрата CaSO_4 можно представить как деформированную моноклинную кристаллическую решетку двухводного гипса, рис. 2.3.

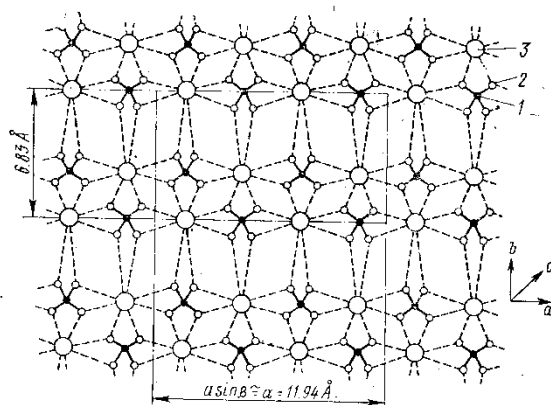


Рис. 2.3. Кристаллическая структура полугидрата сульфата кальция
 $1 - \text{S}^{6+}$; $2 - \text{O}^{2-}$; $3 - \text{Ca}^{2+}$

Между цепочками $(-\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{Ca}-)$ в направлении оси «С» расположены полые каналы, в которых находятся молекулы воды. Связь молекул воды с ионами кальция очень слабая из-за большого межатомного расстояния 0,306...0,375 нм, тогда как у кристаллов двухводного гипса это расстояние составляет 0,244 нм.

При удалении воды из кристаллов двугидрата CaSO_4 в виде пара (в открытых аппаратах) происходит его диспергирование и разрыхление кристаллической решетки, при этом образуется β -форма $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы β -полугидрата CaSO_4 мелкие, плохо сформированы, поэтому вяжущее вещества из него отличается высокими значениями дисперсности, водопотребности, пористости и пониженными значениями прочности.

Если вода из двугидрата CaSO_4 удаляется в капельно-жидком состоянии, т.е. процесс протекает в замкнутом пространстве (автоклаве) или при варке в жидких средах (в атмосфере насыщенной водяным паром), образуется α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В этом случае происходит замещение кристаллов двугидрата CaSO_4 плотно упакованными призматическими кристаллами α -полугидрата CaSO_4 . В дальнейшем наблюдается перекристаллизация α -полугидрата CaSO_4 , сопровождающаяся увеличением толщины кристаллов и уменьшением их длины. Кристаллы α -полугидрата CaSO_4 крупные, плотные, имеют четкий призматический габитус, поэтому гипсовое вяжущее вещество на основе α -полугидрата CaSO_4 имеет меньшую водопотребность, медленнее гидратируется и ха-

рактически характеризуется меньшей пористостью и повышенными значениями прочностных свойств [2].

Продукты дегидратации на каждом этапе тепловой обработки содержат в основном указанное в схеме соединение, однако, в реальных условиях они представляют собой смесь нескольких соединений системы $\text{CaSO}_4-2\text{H}_2\text{O}$.

В настоящее время наиболее изучены 8 модификаций сульфата кальция. Исследованиями установлено, что самостоятельными фазами являются: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, растворимый ангидрит $\alpha\text{-CaSO}_4$, нерастворимый ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$ (встречается в природе).

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нерастворимый ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$ относятся к стабильным, а $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и растворимый ангидрит $\alpha\text{-CaSO}_4$ – к метастабильным соединениям. Свойства модификаций CaSO_4 приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Свойства модификаций сульфата кальция

Наименование свойств	Двугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Полугидраты $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		Растворимый ангидрит CaSO_4		Нерастворимый ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$
		$\alpha\text{-ПГ}$	$\beta\text{-ПГ}$	$\alpha\text{-РА}$	$\beta\text{-РА}$	
Содержание кристаллизационной воды, %	20,92	6,2...8,0	6,2...12	0,02...0,05	0,6...0,9	0
Плотность, 10^3 кг/м^3	2,2...2,4	2,72...2,76	2,62...2,68	2,58...2,59	2,48	2,9...3,1
Температура дегидратации, °С	100...150	200...210	170... 210	450	550	1180
Удельная теплоемкость, Дж/моль·К	91,6	71,0	49,6	59,1	59,1	59,1
Водогипсовое отношение, %	-	40...45	60...65	-	-	-
Тепло, выделяющееся при гидратации, Дж/моль	-	17 200	19 300	25 800	30 140	16 900
Расширение при твердении, 10^{-3} мм/м	-	3,7	1,7	-	-	-

Обезвоженные полугидраты и растворимые ангидриты самостоятельного практического значения не имеют.

Самостоятельно β -нерастворимый ангидрит не гидратируется и не твердеет, но при повышении температуры обработки до 800 °С и более происходит частичное разложение сульфата кальция и в составе вяжущего появляется активная известь СаО (2...3 %), которая активизирует процессы схватывания и твердения. β -нерастворимый ангидрит является основой эстрих-гипса.

2.4. Производство гипсовых вяжущих веществ

Для получения гипсовых вяжущих материалов природное сырье подвергают дроблению, тонкому измельчению и тепловой обработке. Причем в одних случаях тепловая обработка предшествует тонкому измельчению, в других, наоборот, сначала гипсовый камень размалывают, а потом подвергают тепловой обработке [1, 7, 8, 9].

Описание технологической схемы (рис. 2.4). Сырье – гипсовый камень – поступает на завод в кусках размерами до 500 мм и дробится в щековых дробилках до образования щебня с размерами не более 40 мм. Дальнейший помол гипсового камня осуществляется в мельницах (с одновременной подсушкой материала до влажности не более 1 %), где получают гипсовую муку с тониной помола, соответствующей помолу готового продукта (ГОСТ 125–79). Температура поступающих в мельницу газов составляет 300...500 °С, а выходящих из мельницы – 85...105 °С. Поток газов является одновременно сушильным, сепарирующим и транспортным агентом для измельченного порошка природного гипса. Скорость газоздушного потока в шахте мельницы составляет 4...5 м/с, что обеспечивает унос измельченных до 0,2...0,3 мм частиц гипсовой муки в пылесадительную систему (аспирации), состоящую из циклонов и элетрофильтра, где гипсовый порошок отделяется от газов, осаждается и с помощью шнека собирается в бункер гипсовой муки. Более крупные частицы осаждаются в шахте мельницы и возвращаются на дополнительный помол. Первая порция гипсовой муки из бункера загружается в предварительно разогретый котел при непрерывной работе мешалки. Материал в котле доводят до «первого кипения» при температуре 140...150 °С. Затем котел догружают сырой гипсовой мукой. «Второе кипение» происходит при температуре 170...190 °С, варка гипсового вяжущего осуществляется до появления «осадки» материала и образования β -CaSO₄·0,5H₂O (рис. 2.3). По окончании варки гипсовое вяжущее вещество из гипсоварочного котла выгружается в бункер томления.

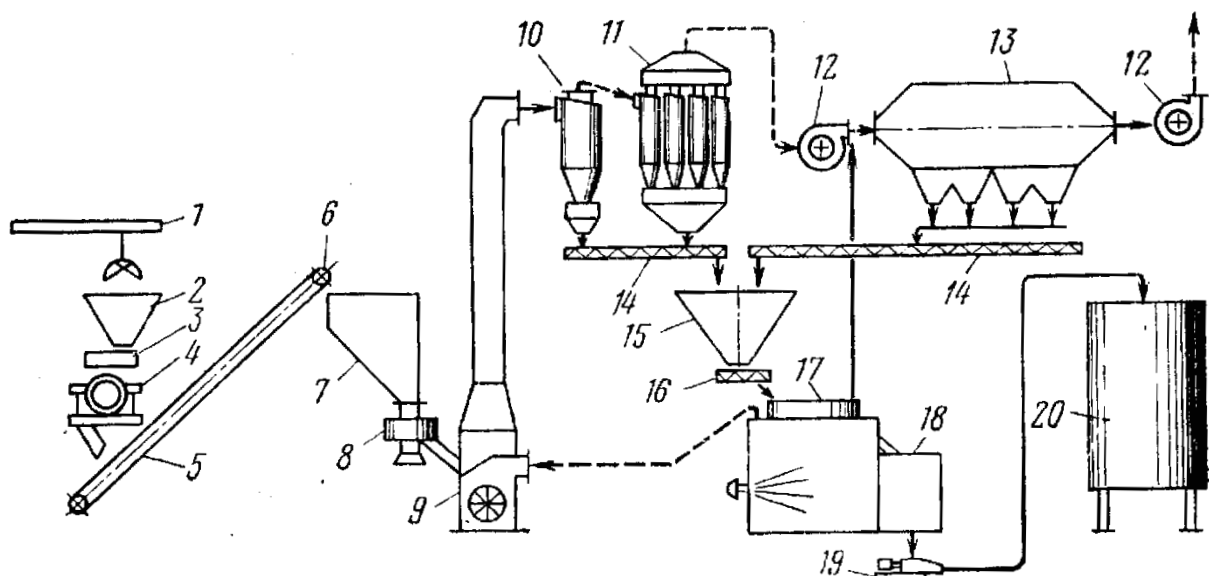


Рис. 2.4. Технологическая схема производства гипсового вяжущего варкой в гипсоварочном котле: 1 – мостовой грейферный кран; 2 – приемный бункер; 3 – питатель; 4 – щековая дробилка; 5 – ленточный транспортер; 6 – барабанный электромагнитный сепаратор; 7 – бункер щебня; 8 – тарельчатый питатель; 9 – шахтная аэробильная мельница; 10 – сдвоенный циклон; 11 – батарея циклонов НИИОГАЗ; 12 – вентилятор; 13 – электрический фильтр; 14 – шнек; 15 – бункер сырьевой муки; 16 – шнековый питатель; 17 – гипсоварочный котел; 18 – камера томления; 19 – пневмовинтовой насос; 20 – силоса готовой продукции

Томление (горячее магазинирование) улучшает качество гипсового вяжущего за счет более полного протекания процессов дегидратации неразложившегося ранее двуhydrата CaSO_4 и гидратации ангидрита до полугидратного состояния. Готовое гипсовое вяжущее вещество складывается в закрытых силосах.

2.5. Твердение гипсовых вяжущих веществ

При взаимодействии гипсового вяжущего с водой протекает химическая реакция гидратации полугидрата сульфата кальция с образованием двуhydrата сульфата кальция по схеме [1, 3]:



Гидратация полуводного гипса является экзотермическим процессом, т. е. сопровождается выделением тепла, его количество составляет 133 кДж на 1 кг полуводного гипса. Подъем температуры твердеющего строительного гипса зависит от чистоты продукта, условий обжига и тонкости помола, а также от теплоемкости раствора и условий теплоотдачи в окружающее пространство. Увеличивающаяся при этом температура сравнительно невысока и достигает 40...50 °С только при крупных отливках из гипсового вяжущего вещества без использования заполнителя – песка.

В основе процессов, обуславливающих твердение гипсовых вяжущих веществ, лежит способность этих веществ при взаимодействии с водой образовывать пересыщенные растворы. Применительно к полуводному сульфату кальция (гипсовому вяжущему) это означает, что его растворимость в воде (6,3...7,4 г/л при температуре 20 °С) больше, чем растворимость продукта реакции гидратации – двуводного сернокислого кальция (2,05 г в 1 л). Такие пересыщенные по отношению к двуводному гипсу растворы неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние, т. е. из раствора в виде мелких кристаллов выкристаллизовывается более устойчивый в этих условиях двугидрат CaSO_4 . Подобный процесс растворения исходного вяжущего вещества, в данном случае полугидрата (или, например, растворимого ангидрита), в гипсовом тесте происходит очень быстро. В результате реакции в растворе между компонентами вяжущего вещества и водой возникают новообразования, менее растворимые, чем исходное вещество. По отношению к новым соединениям раствор оказывается пересыщенным, вследствие чего и происходит кристаллизация этих новообразований. В результате этого в растворе устанавливается меньшая концентрация сернокислого кальция, что дает возможность раствориться новой порции полуводного гипса до образования насыщенного и пересыщенного раствора, из которого снова будут выделяться кристаллы двуводного гипса в тонкодисперсном состоянии.

Кристаллы двуводного гипса, образуясь в тесте из полугидрата, переплетаются один с другим, частично срастиваются и создают сначала первичный не очень прочный кристаллизационный каркас. В дальнейшем, по мере превращения в двугидрат гипса все большего количества гипсового вяжущего вещества, прочность кристаллического каркаса и соответственно изделия возрастает.

По теории Ле Шателье, развитие кристаллической структуры затвердевшего гипсового камня протекает в два этапа.

В течение *первого этапа* формируется каркас кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристаллами новообразований.

В течение *второго этапа* происходит обрастание ранее возникшего каркаса, т. е. рост составляющих его кристаллов. Такое обрастание приводит к повышению прочности, но при известных условиях может явиться и причиной появления внутренних напряжений, вызывающих понижение прочности. Наибольшая конечная прочность обуславливается возникновением кристаллов новообразований достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры.

По А.А. Байкову, процесс твердения строительного гипса делится на три периода.

Первый период – растворение и образование насыщенного раствора – сопровождается небольшим повышением температуры, так как положительный эффект химической реакции компенсируется отрицательным эффектом растворения.

Второй период – образование коллоидальной массы, или схватывание – характеризуется тем, что образующиеся в результате реакции гипса с водой продукты не могут растворяться в окружающей жидкой среде, а получают в коллоидальном состоянии, минуя растворение. В течение этого периода наблюдается быстрое повышение температуры (из-за отсутствия процесса растворения), в результате чего скорость реакции увеличивается. Затворенная водой гипсовая масса теряет свою пластичность, но не приобретает механической прочности, так как между частицами еще нет сцепления.

Третий период – кристаллизация и твердение – характеризуется превращением коллоидных новообразований в кристаллическое состояние. В течение этого более продолжительного периода, сопровождающегося ничтожным выделением тепла, нарастает механическая прочность изделия.

Эти периоды твердения наступают не в строгой последовательности один за другим. Так, еще до образования насыщенного раствора на поверхности зерен гипса начинают появляться коллоидальные массы, а превращение этих масс в кристаллическое состояние начинается ранее окончания процесса коллоидации по всему объему затворенного водой материала.

Общим в рассмотренных теориях является то, что после соприкосновения вяжущих веществ с водой образуются гидраты в виде мельчайших частиц, обладающих свойствами коллоидов и находящихся в равновесии с окружающей средой.

Особенность роста зародышей кристаллогидратов, возникающих путем спонтанного выпадения из раствора в начале гидратации мономинеральных вяжущих веществ, заключается в том, что он происходит при условии, когда степень пересыщения непостоянна. В начале процесса степень пересыщения достигает весьма больших значений ($a = 3 \dots 4$ для гипса), затем постепенно снижается и приближается к значению $a = 1$, оставаясь, однако, больше единицы до конца гидратации.

Таким образом, на разных этапах роста кристаллогидратов скорость его определяется различными физическими факторами и, следовательно, может выражаться различными математическими формулами.

Скорость роста кристаллов зависит от скорости объемной и двумерной диффузии растворенного вещества. При низких пересыщениях раствора (для гипсового раствора при $a < 1,4$) скорость роста кристаллов определяется дислокационным механизмом.

При затворении строительного гипса всегда имеется излишек воды. Эта вода образует насыщенный раствор гипса, который обволакивает кристаллы новообразований, т. е. кристаллы оказываются разьединенными прослойками насыщенного раствора. Для нарастания прочности необходимо, чтобы вслед за гидратацией произошло сращивание кристаллов новообразований, на что требуется время. Росту кристаллов и их сращиванию способствует процесс испарения воды и высыхание твердеющей массы.

В обычных условиях при твердении гипсовые изделия высыхают медленно, при повышенной относительной влажности воздуха высушенное гипсовое изделие может поглощать влагу из него. После полного высушивания образцов твердение гипса заканчивается и прочность его более не нарастает, поэтому твердение гипсовых изделий в промышленных условиях ускоряют путем принудительной сушки. При сушке гипсовых изделий во избежание протекания обратного процесса – дегидратации температура сушки не должна превышать $60 \dots 80$ °С.

2.6. Применение гипсовых вяжущих веществ

Среди эффективных строительных материалов гипс занимает одно из ведущих мест. Это обусловлено большими запасами гипсового природного и вторичного сырья, низкой топливо- и энергоемкостью производства гипсовых вяжущих веществ и изделий из него, относительной простотой их изготовления и высокими эксплуатационными и эстетическими свойствами [10].

Гипсовые вяжущие вещества являются воздушными вяжущими веществами и применяются в условиях, исключающих интенсивное воздействие воды.

По назначению гипсовые изделия делятся на следующие группы: отделочные материалы – гипсокартонные и гипсоволокнистые листы, искусственный мрамор, отделочные плиты; конструкционные строительные детали – мелкогабаритные плиты, блоки и стеновые панели, крупногабаритные гипсобетонные и гипсоволокнистые панели и плиты, панели для санитарных кабин, объемные санитарные кабины, вентиляционные короба; архитектурные и декоративные изделия – карнизы, розетки, лепные и скульптурные изделия; специальные изделия – теплоизоляционные скорлупы, изделия из газо- и пеногипса, звукоизоляционные изделия.

Полуводный гипс в основном используется для производства гипсовых панелей, блоков и сухой гипсовой штукатурки. *Формовочный гипс* применяется для изготовления форм, необходимых для изготовления тонкокерамических изделий методом литья. Применение формовочного гипса основано на том, что изделия из него имеют высокую пористость и легко впитывают большое количество воды. *Медицинский гипс* применяется для гипсовых повязок, для производства гипсовых бинтов, для снятия слепков в зубоортопедической технике.

Ангидритовый цемент представляет собой продукт помола ангидрита, полученного обжигом двухводного гипса при температуре 600...700 °С. При помоле к ангидриту добавляют катализаторы, в качестве которых используют 1...5 % извести, смеси гидросульфата или сульфата натрия с 1...2 % железного или медного купороса, доменный шлак. Катализаторы играют роль веществ, увеличивающих растворимость ангидрита за счет подкисления раствора или за счет образования комплексов. Например, известь и продукты гидратации шлака образуют в щелочной среде растворимые комплексы с гипсом. Искусственный ангидрит, полученный обжигом двухводного гипса, имеет более дисперсную структуру, чем природный ангидрит, и поэтому легче и быстрее взаимодействует с водой с образованием более прочных изделий. При нарушении технологии изготовления и затворения ангидритового цемента гидратация ангидрита может продолжаться в затвердевшем изделии и сопровождаться увеличением объема, которое разрушает изделие.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) получают обжигом двухводного гипса или ангидрита при 800...1000 °С. Продукт обжига подвергают тонкому помолу. Эстрих-гипс имеет щелочную реакцию, так как при обжиге ангидрит частично разлагается на CaO и SO₃. Повышая

температуру обжига и увеличивая его время, можно добиться большего или меньшего разложения ангидрита. Свободная известь способствует растворению ангидрита, при этом образуются растворимые комплексные соединения.

Все виды гипсовых вяжущих могут быть составной частью строительных и штукатурных растворов. Для внутренней штукатурки стен и потолков сухих помещений рекомендуются гипсоизвестковые вяжущие.

Гипсокартонные листы (ГОСТ 6260–81) – листовой отделочный материал, состоящий из затвердевшей гипсовой матрицы, прочно соединенной с картонной оболочкой, покрывающей все плоскости листов и их грани, кроме торцовых. Длина листов 2500...4800 мм, ширина 600 и 1200 мм, толщина 8...25 мм. Технологический процесс производства гипсокартонных листов состоит из приготовления формовочной массы, подготовки картона, формования непрерывной ленты гипсовой массы, разрезания ее после твердения гипса на отдельные листы, сушки листов в многоярусных туннельных сушилках. Гипсокартонные листы применяют для устройства и отделки стен и перегородок в помещениях с сухим и нормальным влажностным режимом, а также для изготовления декоративных и звукопоглощающих изделий.

Гипсоволокнистые листы изготавливают из массы следующего состава: 90...95 % полуводного гипса, 5...10 % волокнистых веществ, 0,25...2 % клеящих добавок (жидкое стекло, крахмал и др.).

Гипсовый цемент получается тонким измельчением двуводного гипса без обжига. Тонкие частицы гипса, имеющие повышенную растворимость, способны перекристаллизовываться и срашиваться между собой. Для ускорения перекристаллизации вводят добавки, повышающие растворимость двуводного гипса, например кислые соли (в кислотах растворимость гипса растет), или соли, образующие с гипсом растворимые комплексы (комплекс дает, например, сульфат аммония). Изделия из гипсового цемента готовят трамбованием или прессованием для улучшения контакта между частицами.

2.7. Лабораторный практикум по теме «Гипсовые вяжущие вещества»

Изучение физико-механических и физико-химических свойств природного гипсового камня по ГОСТ 4013–82 «Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия» [4], определение строительно-технических свойств гипсовых вяжущих веществ производится по методикам ГОСТ 23789–79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний» [11].

2.7.1. Исследование свойств сырья и варка строительного гипса

Цель работы: изучение физико-механических и физико-химических свойств природного гипсового камня и синтез (варка) низкотемпературных гипсовых вяжущих веществ.

Методика выполнения лабораторной работы

В качестве сырья для варки строительного гипса в лабораторных условиях используется гипсовый камень Заларинского месторождения (Иркутская область), являющегося сырьевой базой Ангарского завода строительных материалов. Химический и минералогический составы гипсового камня по заводским данным приведены в табл. 2.4 и 2.5.

Таблица 2.4

Средний химический состав гипсового камня

Фракция гипсового камня, мм	Содержание оксидов, мас. %						Сумма
	CaO	MgO	SiO ₂	$\Delta m_{\text{пр}}$			
				CO ₂	H ₂ O	SO ₃	
менее 25	32,09	4,03	4,39	4,58	16,96	37,67	99,56

При расшифровке рентгенограммы гипсового камня (рис. 2.5) устанавливается его фазовый (минералогический состав) – основной породообразующий минерал и сопутствующие примесные минералы, результаты заносятся в табл. 2.4.

Таблица 2.5

Минералогический состав гипсового камня

Фракция гипсового камня, мм	Содержание минералов, мас. %				Сумма
	Двугидрат CaSO ₄	Доломит	Кварц	Прочие	
менее 25 *	80,78	13,35	4,39	1,48	100,0
Порошок ** (данные РФА)					

Примечание. *заводские данные; **в табл. 2.4 отметить качественный состав исследуемого гипсового сырья по данным РФА.

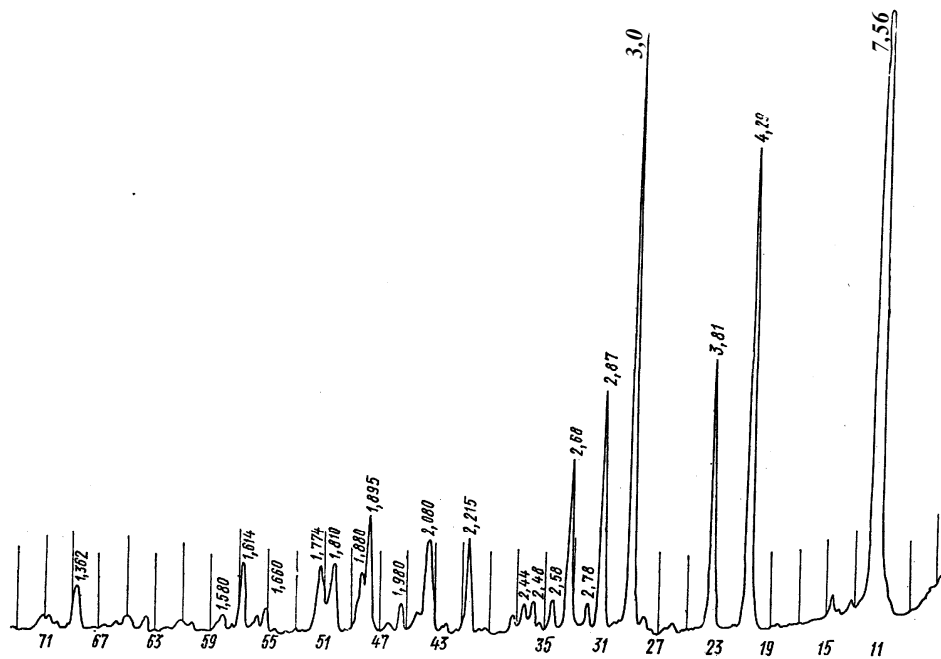


Рис. 2.5. Рентгенограмма двуводного гипса

Двугидрат сульфата кальция характеризуется следующими дифракционными отражениями с межплоскостными расстояниями $d = 0,760; 0,427; 0,379; 0,267; 0,221; 0,189; 0,182; 0,168$ нм. Для кварца $d = 0,424; 0,334; 0,181$; для кальцита $d = 0,303; 0,249; 0,191$; доломита $d = 0,288; 0,2189$ нм [5].

Задание. Пользуясь справочными данными [5, 6], провести анализ дифференциально-термической и термогравиметрической кривых гипсового камня (рис. 2.6) и охарактеризовать процессы, которые протекают при нагревании исследуемого гипсового камня.

По мнению авторов [5], при низких температурах возможно проявление двойного эндотермического эффекта с максимумом 180 °С, обусловленного дегидратацией двуводного гипса до полуводного, а при 220 °С отмечается полное обезвоживание до ангидрита. В интервале температур от 380 до 420 °С происходит экзотермический процесс превращения CaSO_4 , сопровождающийся перестройкой кристаллической решетки нерастворимой формы ангидрита в растворимую. При 1200 °С образуется высокотемпературная форма ангидрита, что сопровождается эндотермической реакцией.

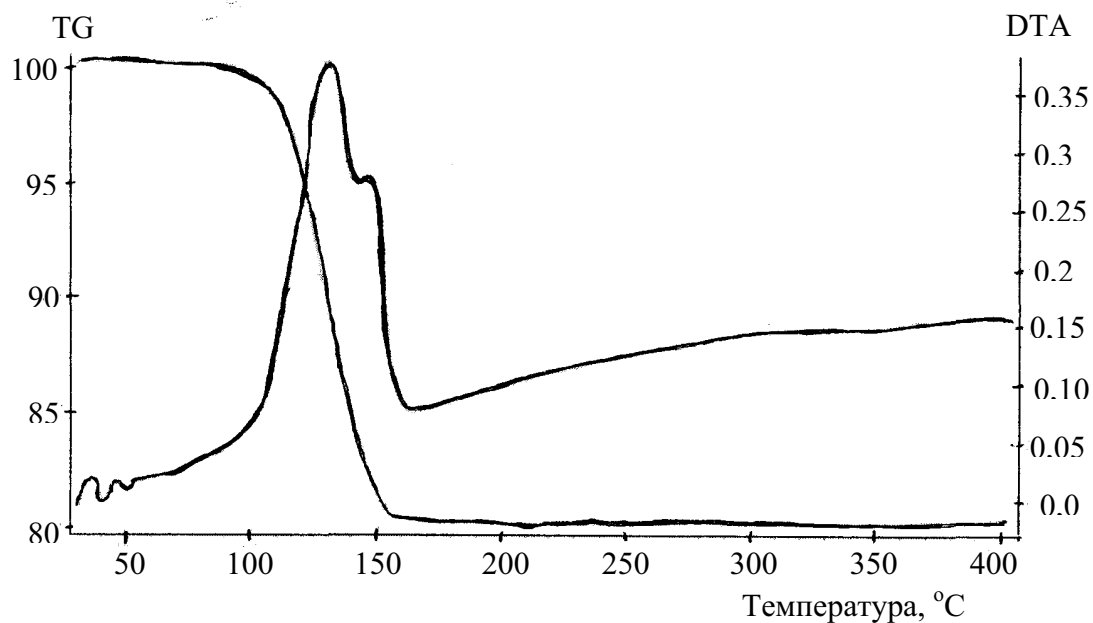


Рис. 2.6. ДТА- и ТГ-кривые гипсового камня

По другим данным [6] на кривой ДТА двухводного гипсового камня фиксируются эффекты: эндотермические эффекты при температурах 100...125 °С и 125...150 °С, связанные со ступенчатой дегидратацией двухводного гипса до ангидрита; экзотермический эффект в области температур 220...360 °С, обусловленный модификационными превращениями CaSO_4 .

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) природный гипсовый камень;
- 2) технические весы;
- 3) линейка;
- 4) щековая дробилка;
- 5) фарфоровая ступка с пестиком;
- 6) сито № 02;
- 7) пикнометр;
- 8) устройство для определения насыпной плотности;
- 9) стеклянный бюкс;
- 10) фарфоровый тигель;
- 11) сушильный шкаф;
- 12) муфельная печь;
- 13) песчаная баня;
- 14) фарфоровая чашка на 250 мл;
- 15) шпатель (ложка) для перемешивания гипсового порошка;
- 16) термометр до 300 °С;
- 17) эксикатор.

Для выполнения дальнейшей работы каждая подгруппа студентов отбирает пробы гипсового камня, отличающиеся по цвету, белая, серая и темная разновидности (это позволит использовать для варки сырье различной степени чистоты), в количестве 200 г. Измеряются размеры (мм) кусочков гипсового камня – максимальный и минимальный, затем гипсовый камень дробится в лабораторной щековой дробилке и опять измеряются размеры (мм) кусочков гипсового, рассчитывается степень дробления ($K_{др}$) камня в щековой дробилке:

$$K_{др} = \frac{d}{d_{исх}},$$

где $d_{исх}$ – диаметр кусочков камня до дробления, мм;

d – диаметр кусочков камня после дробления, мм.

Щебень гипсового камня после дробления дополнительно измельчается в мельнице (или вручную в фарфоровой ступке) до остатка на сите № 02 не более 2 %.

Физико-механические свойства гипсового камня, такие как влажность, истинная, насыпная плотности и др. определяются в лаборатории (или находятся по справочной литературе) и результаты исследований заносятся в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Физико-механические свойства гипсового камня

Вид ГК *	Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность порошка, кг/м ³		Пористость слоя материала, % $\Pi = (1 - \rho_{нас} / \rho_{ист})100$		Естественная влажность, %	Прочность, при сжатии МПа
		Рых. сост.	Упл. сост.	Рых. сост.	Упл. сост.		
Б							
С							
Т							

Примечание. *Б – порода белого цвета, С – серого, Т – темно-серого.

Вывод. Приводится характеристика основных свойств исследуемого сырья и оценивается его пригодность для производства гипсовых вяжущих веществ [4].

Варка гипсового вяжущего вещества. Низкотемпературная обработка порошка гипсового камня осуществляется в муфельной печи (на песчаной бане или электроплитке) при температуре до 250 °С в течение 1,5...2 часов. В процессе варки дигидрат CaSO_4 превращается в полу-гидрат CaSO_4 по реакции



Процесс дегидратации двухводного гипса сопровождается поглощением тепла в количестве 138,6 ккал на 1 кг $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

По расчету реакции (2.1) количество выделяющейся воды составляет 15,76 %, тогда теоретические коэффициенты выхода готового продукта-полугидрата CaSO_4 и расхода дигидрата CaSO_4 составят:

$$K_{\text{вых}}^T = \frac{(1 - 15,76)}{100} = 0,842,$$

$$K_{\text{рас}}^T = \frac{1}{0,842} = 1,188.$$

Практический коэффициент выхода готового продукта-полу-гидрата CaSO_4 можно рассчитать, зная содержание в сырье гигроскопической влаги – $V_{\text{ГГ}}^{\text{С}}$ (естественная влажность) и гидратной влаги в исходном сырье ($V_{\text{ГД}}^{\text{С}}$) и получаемом продукте – гипсовом вяжущем ($V_{\text{ГД}}^{\text{П}}$):

$$K_{\text{вых}}^{\text{П}} = \frac{(1 - 0,01V_{\text{ГД}}^{\text{С}})}{(1 + 0,01V_{\text{ГГ}}^{\text{С}}) \cdot (1 - 0,01V_{\text{ГД}}^{\text{П}})}.$$

Практический коэффициент расхода сырья на единицу массы готового продукта-полугидрата CaSO_4 составит:

$$K_{\text{рас}}^{\text{П}} = \frac{1}{K_{\text{вых}}^{\text{П}}}.$$

Содержание гигроскопической влаги в сырье – $V_{\text{ГГ}}^{\text{С}}$ (естественная влажность гипсового камня) определяется высушиванием навески материала (1 г) в сушильном шкафу (в бюксах) при температуре 60...70 °С, а гидратной влаги – $V_{\text{ГД}}^{\text{С}}$ и $V_{\text{ГД}}^{\text{П}}$ – прокаливанием при температуре 350...400 °С в муфельной печи (в фарфоровых тиглях) навесок по 1 г

исходного порошка гипсового камня и полученного при варке гипсового вяжущего. Расчет гигроскопической и гидратной влаги в материалах производится по формулам:

$$V_{\text{ГГ}} = \frac{(M - M_1) \cdot 100}{M_1},$$

$$V_{\text{ГД}} = \frac{(M - M_1) \cdot 100}{M_1},$$

где $V_{\text{ГГ}}$ – содержание гигроскопической влаги, %;

$V_{\text{ГД}}$ – содержание гидратной влаги, %;

M и M_1 – масса навески до и после высушивания или прокаливания, г.

Навеска порошка гипсового камня (возможно введение технологических добавок различного назначения, см. табл. 2.7), взвешенная на технических весах, помещается в фарфоровую чашку и нагревается в муфельной печи (или на песчаной бане или электроплитке) в течение 2–3 часов до температуры материала 150...170 °С при постоянном перемешивании (через каждые 20–30 мин варки). Температура варки (в муфельной печи) фиксируется по показаниям милливольтметра, а материала измеряется термометром (через каждые 30 мин варки).

По окончании варки гипсовое вяжущее вещество охлаждается в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивается, рассчитываются потери массы навески гипсового порошка в процессе варки:

$$\Delta M = \frac{(M - M_1) \cdot 100}{M},$$

где M и M_1 – масса навески гипсового порошка до и после варки, г.

Порошок гипсового вяжущего сохраняется для выполнения последующих работ в защищенном от воздействия влаги месте (гипсовое вяжущее упаковывается в целлофановый пакет и помещается в закрытый эксикатор).

Вывод. По рассчитанным значениям параметров $K_{\text{рас}}^{\text{П}}$ и $K_{\text{вых}}^{\text{П}}$ (практический коэффициент расхода сырья на единицу массы готового продукта и практический коэффициент выхода готового продукта) и при сравнении их с теоретическими значениями делается вывод о качестве проведенного в лабораторных условиях варки гипсового вяжущего.

2.7.2. Исследование влияния добавок на строительные-технические свойства гипсовых вяжущих веществ

Цель работы: изучение стандартных методов испытаний гипсовых вяжущих; исследование влияния добавок на строительные-технические свойства гипсового вяжущего.

Методика выполнения лабораторной работы

Лабораторная работа включает элементы научных исследований. В процессе выполнения лабораторной работы изучаются свойства гипсового вяжущего заводского изготовления и гипсового вяжущего синтезированного в лабораторных условиях. Изучается влияние различных добавок на строительные-технические свойства гипсового вяжущего: сроки схватывания, предел прочности при сжатии и при изгибе, коэффициент размягчения.

При изучении строительных-технических свойств гипсового вяжущего по стандартным методикам в работе используется гипсовое вяжущее заводского изготовления, т. к. для испытаний необходимы навески вяжущего массой от 200 г до 1,5 кг.

Для исследований гипсового вяжущего лабораторной варки сваренный порошок гипсового вяжущего вещества необходимо разделить примерно на три части: первая часть вяжущего испытывается без добавки; вторая часть используется для изучения влияния различного вида и количества добавки на сроки схватывания гипсового вяжущего (испытания проводят с навеской 5...10 г); третья часть – для определения эффективности применения различных добавок для повышения коэффициента размягчения (водостойкости) гипсового вяжущего (на малых образцах-кубиках размером 1×1×1 см).

Каждая подгруппа студентов выбирает для исследований один вид добавки (табл. 2.7).

Добавки (задания № 8, 12–14) измельчаются до состояния пудры в фарфоровой ступке и вводятся в гипсовое вяжущее при тщательном перемешивании; другие добавки (задания № 1–7) растворяются в дистиллированной воде в соответствии с дозировкой, приведенной в табл. 2.7, и вводятся в гипсовое вяжущее в виде раствора – затворителя.

Таблица 2.7

Виды добавок для исследований гипсовых вяжущих

№ п/п задания	Вид добавки	Дозировка, мас. % от массы гипсового вяжущего
1	NaCl	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
2	CaCl ₂	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
3	Na ₂ SO ₄	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
4	KCl	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
5	MgCl ₂	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
6	ПВА	0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20
7	КМЦ	0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20
8	Силикагель	0,2; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2
9	Жидкое стекло $n = 2,7$	0,5; 1; 1,5; 3
10	Портландцемент	1; 3; 5; 10
11	Зола ТЭЦ	1; 3; 5; 10
12	Шлак	1; 3; 5; 10
13	Цеолит	1; 3; 5; 10
14	Известь	1; 3; 5; 10

2.7.2.1. Определение нормальной плотности гипсового теста

Цель работы: изучение стандартной методики определения нормальной плотности гипсового теста.

Методика выполнения лабораторной работы

При затворении гипсового вяжущего вещества водой образуется гипсовое тесто, представляющее собой пластичную массу.

Водопотребность гипсового вяжущего – минимальное количество воды, необходимое для получения подвижного и удобоукладываемого гипсового теста. Водопотребность гипсового вяжущего характеризуется нормальной плотностью гипсового теста или водотвердым (водогипсовым) отношением – В/Т (В/Г).

Нормальную плотность гипсового теста выражают в процентах как отношение массы воды к массе гипсового вяжущего или в долях единицы при расчете водогипсового отношения.

Сущность метода количественной оценки значения нормальной густоты состоит в измерении диаметра расплыва гипсового теста, вытекающего из цилиндра при его поднятии на вискозиметре Суттарда.

Диаметр расплыва гипсового теста нормальной густоты при испытании на вискозиметре Суттарда равен 180 ± 5 мм.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) вискозиметр Суттарда;
- 2) гипсовое вяжущее заводского изготовления;
- 3) технические весы;
- 4) чашка для приготовления гипсового теста;
- 5) шпатель для перемешивания гипсового теста;
- 6) секундомер;
- 7) мерный цилиндр на 250 мл;
- 8) металлическая линейка.

Вискозиметр Суттарда (рис. 2.7) представляет собой металлический диск-подставку с равномерно нанесенными на него концентрическими окружностями диаметром от 60 до 250 мм и покрытый листом стекла. Полый металлический цилиндр с полированной внутренней поверхностью устанавливается в центр окружностей.

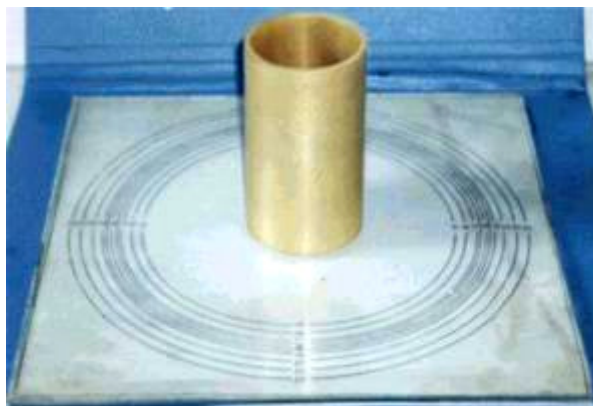


Рис. 2.7. Вискозиметр Суттарда

Перед испытаниями внутренняя поверхность цилиндра и поверхность стекла протирается увлажненной тканью.

На технических весах отвешивается навеска гипсового вяжущего массой 400 г. В чашку для приготовления гипсового теста вливается вода (начинают эксперимент с 55...60 % воды от массы исходной навески гипсового вяжущего), включается секундомер и затем за 2–5 секунд высыпается 400 г

гипсового вяжущего при интенсивном перемешивании гипсового теста в течение 30 секунд.

После окончания перемешивания гипсовое тесто выкладывается в цилиндр, установленный в центре окружностей, поверхность гипсового теста в цилиндре выравнивается линейкой или ножом и удаляются излишки теста. Через 15 с после окончания перемешивания гипсового теста (или 45 с с момента затворения) цилиндр поднимается вертикально вверх на высоту 15...20 см, гипсовое тесто выливается на стекло прибора. Затем проводится измерение диаметра расплыва гипсового теста в двух взаимноперпендикулярных направлениях с погрешностью не более 5 мм и вычисляется его среднеарифметическое значение. Если диаметр расплыва гипсового теста отличается от 180 ± 5 мм, эксперимент повторяется при изменении количества воды затворения.

Нормальная плотность гипсового теста и водогипсовое отношение рассчитываются по формулам:

$$\text{НГ} = \frac{M_{\text{воды}} 100}{M_{\text{гв}}},$$

где НГ – нормальная плотность, %;

$M_{\text{воды}}$ – количество воды затворения гипсового вяжущего при расплыве гипсового теста 180 ± 5 мм, мл;

$M_{\text{гв}}$ – масса навески гипсового вяжущего, г;

$$B/\Gamma = \frac{M_{\text{воды}}}{M_{\text{гв}}}.$$

Вывод. По результатам экспериментальных данных сделать вывод о нормальной плотности гипсового вяжущего вещества заводского изготовления.

2.7.2.2. Определение тонкости помола гипсового вяжущего вещества

Цель работы: изучение стандартной методики определения тонкости помола гипсового вяжущего.

Методика выполнения лабораторной работы

При оценке дисперсности гипсового вяжущего вещества, исследуемого ситовым анализом (контрольное сито № 02 обозначает номер сетки и

соответствует размеру стороны ячейки сита 0,2 мм или 200 мкм), используются термины – *тонина помола*, *тонкость помола* или *степень помола*.

Гипсовое вяжущее представляет собой тонкоизмельченный полидисперсный порошок, состоящий из зерен с размерами от нескольких микрометров до 200 мкм и более.

Обычно тонина помола гипсового вяжущего вещества определяется тонкостью помола исходного сырья – природного гипсового камня (гипсовой муки) – перед термообработкой (редко производится дополнительный помол гипсового вяжущего), оценивается максимальным остатком на сите № 02 и выражается в процентах от массы исходной навески.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) сушильный шкаф;
- 2) металлический бюкс;
- 3) сито № 02 (с крышкой и поддоном);
- 4) гипсовые вяжущие вещества заводского изготовления и полученное при лабораторной варке;
- 5) технические весы.

Навеска гипсового вяжущего (при необходимости высушивается в сушильном шкафу при температуре 50 ± 5 °С в течение 1 часа) массой 10...100 г взвешивается на технических весах с точностью до 0,1 г и помещается на сито для просеивания. Сито закрывается крышкой и помещается в прибор для механического просеивания – «Ротап» или рассеивается вручную в течение 5–7 мин. Просеивание считается законченным, если при контрольном просеивании навески над бумагой (при снятом доньшке) в течение 1 минуты через сито проходит не более 0,05 г гипсового вяжущего. При забивании сетки просеиваемым материалом осторожно с обратной стороны сетки производится ее чистка над бумагой с помощью мягкой кисточки.

Тонкость помола гипсового вяжущего оценивается максимальным остатком на сите № 02 или количеством материала, прошедшего через сито и рассчитывается по формулам:

$$P = \frac{M_{\text{ост}} \cdot 100}{M_{\text{исх}}},$$

$$\Pi = \frac{(M_{\text{исх}} - M_{\text{ост}}) \cdot 100}{M_{\text{исх}}} \text{ или } \Pi = 100 - P,$$

где P – остаток на сите № 02, %;

$M_{\text{ост}}$ – масса остатка на сите № 02, г;

$M_{\text{исх}}$ – масса исходной навески, г;

Π – количество гипсового вяжущего, прошедшего через сито № 02, %.

По максимальному остатку гипсового вяжущего на сите № 02 (P_{02}) проводится определение вида исследуемого вяжущего в соответствии с данными табл. 2.1.

Вывод. По результатам экспериментальных данных проводится определение вида исследуемых гипсовых вяжущих веществ по тонине помола в соответствии с данными табл. 2.1 [5].

2.7.2.3. Определение сроков схватывания гипсового вяжущего

Цель работы: изучение стандартной методики определения сроков схватывания гипсового вяжущего вещества и влияния добавок на их сроки схватывания.

Методика выполнения лабораторной работы

При взаимодействии гипсового вяжущего вещества с водой происходит постепенное уменьшение пластичности гипсового теста, оно загустевает и уплотняется, что соответствует *началу процесса схватывания* гипсового теста. Со временем гипсовая масса теряет свою пластичность полностью, становится практически неподвижной и еще более уплотняется и упрочняется, это соответствует *концу процесса схватывания* гипсового теста.

Сроки схватывания гипсового вяжущего вещества зависят от нескольких факторов, наиболее важные из которых: вид вяжущего вещества, водогипсовое отношение, тонина помола и др.

Сроки схватывания гипсового вяжущего вещества определяются на приборе Вика (рис. 2.8).

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) прибор Вика (с иглой);
- 2) гипсовые вяжущие вещества заводского изготовления и полученное при лабораторной варке;
- 3) технические весы;
- 4) мерный цилиндр на 25 мл (250 мл);
- 5) чашка для приготовления гипсового теста;
- 6) шпатель (лопатка) для перемешивания гипсового теста;
- 7) металлическая линейка;
- 8) секундомер.



Рис. 2.8. Прибор Вика

При определении сроков схватывания гипсового вяжущего вещества масса всей перемещающейся части прибора Вика (подвижного стержня) должна быть равна 120 ± 1 г.

Перед началом испытаний проверяется нулевое показание прибора при опускании подвижного стержня в гипсовое тесто до дна формы-конуса и фиксации нулевого значения на шкале прибора.

Форма перед заполнением гипсовым тестом слегка смазывается машинным маслом.

В металлическую или фарфоровую чашку наливается вода в количестве, необходимом для получения теста нормальной густоты из расчета на 200 г гипсового вяжущего вещества, взвешенного с точностью до 1,0 г. Включается секундомер (начинается отсчет времени от начала затворения гипсового вяжущего вещества) и одновременно всыпается навеска гипсового вяжущего, смесь быстро перемешивается ложкой или лопаточкой.

Всыпать гипс надо по возможности равномерно в течение 30 с. После этого массу немедленно выливают в форму (усеченный конус) прибора Вика, избыток срезают ножом и выравнивают поверхность. Для удаления вовлеченного воздуха гипсовое тесто в форме встряхивается 4-5 раз.

Форма помещается под иглу прибора Вика, затем игла прибора доводится до соприкосновения с поверхностью гипсового теста в форме и закрепляется винтом подвижного стержня.

Испытания проводятся через каждые 30 с – игла опускается в гипсовое тесто каждый раз в новое место. После погружения игла тщательно вытирается.

При этом отмечаются два момента: первый – когда игла не доходит до дна формы и второй – когда игла опускается в тесто не более чем на 1 мм.

За начало схватывания гипсового теста принимается период времени от момента затворения гипсового вяжущего водой до момента, когда свободно опущенная игла после погружения в тесто первый раз не дойдет до поверхности стеклянной пластинки (до дна формы).

За конец схватывания гипсового теста принимается период времени с момента затворения гипсового вяжущего водой до момента, когда свободно опущенная игла погружается в тесто на глубину не более 1 мм от поверхности. Сроки схватывания гипсового вяжущего выражаются в минутах.

Вывод. По результатам экспериментальных данных проводится определение вида гипсового вяжущего по срокам схватывания (табл. 2.2) и анализируется влияние добавок на сроки схватывания.

2.7.2.4. Определение прочностных характеристик и марки гипсового вяжущего вещества

Цель работы: изучение методики определения прочностных характеристик и марки гипсовых вяжущих веществ и влияния добавок на формирование марки вяжущего вещества.

Методика выполнения лабораторной работы

Применение строительного гипса в качестве вяжущего для изготовления строительных деталей и изделий определяет требования к его прочностным характеристикам – пределу прочности при изгибе и пределу прочности при сжатии. По показателям пределов прочности при сжатии и при изгибе строительный гипс разделяется на марки (табл. 2.8) [2].

Испытания прочностных характеристик гипсового вяжущего заводского изготовления проводятся при формовании стандартных образцов из теста нормальной густоты. Стандартные образцы-балочки 40 × 40 × 160 мм испытываются через 1,5–2 ч твердения (или в состоянии будучи высушенными до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре не более 60 °С) для определения предела прочности при изгибе и затем половинки балочек – для определения предела прочности при сжатии с помощью гидравлического пресса. В данной лабо-

раторной работе образцы для ускорения процессов твердения высушиваются в сушильном шкафу.

Таблица 2.8

*Марки гипсового вяжущего при испытании стандартных образцов
40 × 40 × 160 мм после 2 часов твердения*

Марка гипсового вяжущего	Предел прочности, МПа, не менее		Марка гипсового вяжущего	Предел прочности, МПа, не менее	
	При изгибе	При сжатии		При изгибе	При сжатии
Г-2	1,2	2	Г-10	4,5	10
Г-3	1,8	3	Г-13	5,5	13
Г-4	2,0	4	Г-16	6,0	16
Г-5	2,5	5	Г-19	6,5	19
Г-6	3,0	6	Г-22	7,0	22
Г-7	3,5	7	Г-25	8,0	25

При выполнении экспериментальных работ, когда масса синтезируемого материала мала, допускается определение прочностных характеристик вяжущего на малых образцах с последующим пересчетом результатов эксперимента с учетом разницы в размерах испытуемых и стандартных образцов.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) гипсовые вяжущие, заводского изготовления и полученное при лабораторной варке;
- 2) технические весы;
- 3) чашка для приготовления гипсового теста;
- 4) мензурка на 250 мл;
- 5) шпатель или лопатка для перемешивания;
- 6) секундомер;
- 7) формы для образцов кубиков и балочек;
- 8) металлическая линейка или нож;
- 9) сушильный шкаф;
- 10) штангенциркуль или линейка;
- 11) пресс.

Определение прочности образцов, изготовленных из гипсового теста стандартной консистенции, производят через 2 ч после контакта гипсового вяжущего с водой.

Для изготовления образцов берут пробу гипсового вяжущего заводского изготовления массой от 1,0 до 1,6 кг. Гипсовое вяжущее в течение 5...20 с засыпают в чашку с водой, взятой в количестве, необходимом для получения теста нормальной густоты. После засыпания вяжущего смесь интенсивно перемешивают в течение 60 с до получения однородного теста, которым заливают форму. Предварительно внутреннюю поверхность металлических форм слегка смазывают минеральным маслом средней вязкости. Отсеки формы наполняют одновременно, для чего чашку с гипсовым тестом равномерно продвигают над формой. Для удаления вовлеченного воздуха после заливки форму встряхивают 5 раз, для чего ее поднимают за торцевую сторону на высоту от 8 до 10 мм и опускают. После наступления начала схватывания излишки гипсового теста снимают линейкой, передвигая ее по верхним граням формы перпендикулярно к поверхности образцов. Через (15 ± 5) мин после конца схватывания образцы извлекают из формы, маркируют и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы. Образцы-балочки испытывают на прессе для определения предела прочности при изгибе.

Полученные после испытания на изгиб половинки балочек сразу же подвергают испытанию на сжатие. Образцы помещают между двумя пластинами таким образом, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегли к продольным стенкам форм, находились на плоскостях пластин, а упоры пластин плотно прилегли к торцевой гладкой стенке образца. Образец вместе с пластинами подвергают сжатию на прессе. Время от начала равномерного нагружения образца до его разрушения должно составлять от 5 до 30 с, средняя скорость нарастания нагрузки при испытании должна быть (10 ± 5) кгс/см² в секунду.

Предел прочности на сжатие одного образца определяют как частное от деления величины разрушающей нагрузки на рабочую площадь пластины (с размерами $40 \times 62,5$ мм), равную 25 см². Предел прочности на сжатие вычисляют как среднее арифметическое результатов нескольких испытаний без наибольшего и наименьшего результатов [10].

Расчет предела прочности образцов при изгибе и при сжатии производится с точностью до 1 кгс/см² и вычисляется по формулам:

$$R_{\text{изг}} = \frac{3 \cdot P_{\text{ман}} \cdot F_{\text{порш}}}{2 \cdot b \cdot h^2},$$

где $R_{\text{изг}}$ – предел прочности при изгибе, кг/см²;

$P_{\text{ман}}$ – показания манометра, кг/см²;

$F_{\text{порш}}$ – площадь поршня, см²;

b – ширина балочки, см;

h – высота балочки, см;

$$R_{сж} = \frac{P_{ман} \cdot F_{порш}}{S_{обр}},$$

где $R_{сж}$ – предел прочности при сжатии, кг/см²;

$P_{ман}$ – показания манометра, кг/см²;

$F_{порш}$ – площадь поршня, см²;

$S_{обр}$ – площадь образца, см².

Экспериментальные данные определения прочностных характеристик затвердевшего гипсового вяжущего заносятся в рабочую тетрадь.

Примечание. Пример условного обозначения гипсового вяжущего с прочностью 5,2 МПа со сроками схватывания: начало – 5 мин, конец – 9 мин и максимальным остатком на сите № 02 – 9 %. Гипсовое вяжущее марки Г-5, быстротвердеющее, среднего помола - Г-5 А II.

Вывод. По результатам выполненного эксперимента определяется марка исследуемых гипсовых вяжущих веществ, приводится их условное обозначение и возможные области применения по табл. 2.9.

Таблица 2.9

Области применения гипсовых вяжущих веществ

Области применения гипсовых вяжущих	Рекомендуемые марки и виды
Изготовление гипсовых строительных изделий	Г-2÷Г-7, всех сроков твердения и степени помола
Изготовление тонкостенных строительных изделий и декоративных деталей	Г-2÷Г-25, тонкого и среднего помола, быстрого и нормального твердения
Производство ремонтных и штукатурных работ (заделка швов, трещин, специальные цели)	Г-2÷Г-25, тонкого и среднего помола, нормального и медленного твердения
Изготовление форм и моделей в керамической и других промышленности	Г-5÷Г-25, тонкого с нормальными сроками твердения
Для медицинских целей	Г-2÷Г-7, тонкого и среднего помола, быстрого и нормального твердения

2.7.2.5. Определение коэффициента размягчения гипсового вяжущего

Из гипсового вяжущего вещества, «сваренного» в лабораторных условиях, формуют образцы-кубики $1 \times 1 \times 1$ см и часть из них помещают для твердения в воздушно-сухую среду (высушивание в сушильном шкафу), а другую часть образцов – для твердения в условиях воздушно-влажной среды (твердение в эксикаторе над слоем воды). Затем образцы измеряют и испытывают на прессе для определения предела прочности при сжатии (методика работы 2.7.2.4).

Коэффициент размягчения гипсового вяжущего вещества, полученного в лабораторных условиях, рассчитывается по формуле

$$K_{\text{рзм}} = R_{\text{сж}}^{\text{в-вл}} / R_{\text{сж}}^{\text{в-сух}},$$

где $R_{\text{сж}}^{\text{в-вл}}$ – предел прочности при сжатии образцов насыщенных водой, т. е. твердеющих в условиях воздушно-влажной среды, МПа;

$R_{\text{сж}}^{\text{в-сух}}$ – предел прочности при сжатии образцов твердеющих в условиях воздушно-сухой среды, МПа.

Вывод. По результатам проведенных исследований проводится анализ влияния различных добавок на значение коэффициента размягчения гипсового вяжущего вещества.

2.8. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Гипсовые вяжущие вещества»

1. История развития производства гипсовых вяжущих.
2. Современное состояние и перспективы развития промышленности гипсовых вяжущих.
3. Новые аспекты дегидратации двухводного гипсового камня.
4. Современные способы повышения водостойкости гипсовых вяжущих.
5. Новые виды гипсовых вяжущих материалов.
6. Эффективные теплоизоляционные гипсосодержащие материалы.
7. Нетрадиционные сырьевые материалы (основные и вспомогательные) в технологии гипсовых вяжущих.
8. Декоративно-отделочные строительные материалы на основе гипсовых вяжущих.
9. Гипсосодержащие строительные материалы с использованием полимеров.
10. Стоматологические материалы на основе гипсовых вяжущих.
11. Ангидритовые цементы.

12. Использование фосфогипса в технологии автоклавного гипсового вяжущего.
13. Обзор текущей информации на тему «Технология гипсовых вяжущих веществ» (по журналу «Строительные материалы»).

2.9. Вопросы для коллоквиума по теме «Гипсовые вяжущие вещества»

1. Гипсовые вяжущие вещества. Определение.
2. ГОСТ 125–79. Гипсовые вяжущие вещества. Технические требования.
3. Классификация гипсовых вяжущих веществ.
4. Основные свойства низкообжиговых гипсовых вяжущих веществ.
5. Основные свойства высокообжиговых гипсовых вяжущих веществ.
6. Виды природного сырья для производства гипсовых вяжущих веществ.
7. Техногенные сырьевые материалы для производства гипсовых вяжущих веществ.
8. Основные свойства природного двухводного гипсового камня.
9. Основные свойства природного ангидрита.
10. Требования, предъявляемые к природному гипсовому камню для производства строительного гипса.
11. Особенности кристаллической структуры двухводного гипса.
12. Особенности кристаллической структуры ангидрита.
13. Условия дегидратации гипсового камня и образования α - и β -полугидрата CaSO_4 .
14. Дифференциально-термический анализ двухводного гипса.
15. Основные виды модификаций сульфата кальция (CaSO_4).
16. Свойства модификаций сульфата кальция.
17. Физико-химические процессы, протекающие при дегидратации двухводного гипсового камня в условиях ненасыщенного водяного пара.
18. Физико-химические процессы, протекающие при дегидратации двухводного гипсового камня в условиях насыщенного водяного пара.
19. Особенности кристаллической структуры полугидрата сульфата кальция.
20. Основные технологические стадии производства гипсовых вяжущих веществ.
21. Тепловые агрегаты, используемые для дегидратации гипсового камня.

22. Особенности варки гипса в гипсоварочных котлах.
23. Способы интенсификации процесса термообработки гипсового камня.
24. Основные строительно-технические свойства строительного гипса.
25. Тонкость помола гипсового вяжущего вещества, методика определения.
26. Нормальная плотность гипсового вяжущего вещества, методика определения.
27. Сроки схватывания гипсового вяжущего вещества, методика определения.
28. Прочностные характеристики гипсового вяжущего вещества, методика определения.
29. Способы повышения водостойкости гипсовых изделий.
30. Области применения гипсовых вяжущих веществ.

2.10. Используемая и рекомендуемая литература по теме «Гипсовые вяжущие вещества»

1. Бутт Ю.М. и др. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. ГОСТ 125–79. Вяжущие гипсовые. Технические условия. – Введ. 1980-07-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1979. – 6 с.
3. Кузнецова Т.В. и др. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
4. ГОСТ 4013–82. Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия. – Введ. 1983-07-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1982. – 6 с.
5. Бутт Ю.М. и др. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1973. – 504 с.
6. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1981. – 336 с.
7. Балдин В.П. Производство гипсовых вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1988. – 167 с.
8. Вихтер Я.И. Производство гипсовых вяжущих веществ. – М.: Стройиздат, 1974. – 340 с.
9. Колбасов В.М. и др. Технология вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 432 с.
10. Зубарев К.А. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий. – М.: Госстройиздат, 1963. – 67 с.
11. ГОСТ 23789–79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. – Введ. 1980-07-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1979. – 6 с.

3. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

3.1. Состав и свойства магнезиальных вяжущих веществ

Магнезиальными вяжущими веществами называют вяжущие, состоящие в основном из оксида магния и твердеющие в условиях воздушно-сухой среды с относительной влажностью воздуха менее 60 %.

Магнезиальное вяжущее вещество впервые изготовил в 1876 году французский инженер Сорель, и по имени изобретателя вещество называют «цементом Сореля», или магнезиальным цементом.

Отличительной особенностью магнезиальных вяжущих веществ является то, что затворяются эти вяжущие не водой, а растворами солей.

Разновидности магнезиальных вяжущих веществ. К магнезиальным вяжущим веществам относятся *каустический магнезит и каустический доломит*, являющиеся продуктами обжига до полного разложения карбоната магния природного магнезита или доломита, а также *порошок магнезиальный (или магнезитовый) каустический марки ПМК-75*, представляющий собой уловленную пыль-унос при производстве спеченного магнезита [1].

Отдельно выделяется разновидность магнезиального вяжущего вещества – *рапный магнезит*, представляющий собой технический оксид магния, получаемый из рапы соленых озер с последующей обработкой полученного осадка кальциевой известью и обжигом.

Состав магнезиальных вяжущих веществ. Каустический магнезит состоит в основном из оксида магния MgO, каустический доломит содержит в своем составе преимущественно оксид магния MgO и неразложившийся при обжиге доломита карбонат кальция CaCO₃.

Порошок магнезиальный каустический, марка ПМК-75, содержит в основном оксид магния – MgO (не менее 75 %), а остальное – оксиды кальция и кремния не более 4,5 и 3,5 % соответственно, потери при прокаливании не более 18 %, влажность не более 1,5 %.

Классификация. По ГОСТ 1216–87 [2] каустический магнезит марок ПМК (т. е. представляющих собой пыль-унос производства спеченного магнезита, используемого для изготовления огнеупоров) в зависимости от его химического состава (содержания MgO) делится на четыре марки: ПМК-88, ПМК-87, ПМК-83 и ПМК-75, где цифры 88; 87; 83 и 75 обозначают процентное содержание MgO в магнезиальном вяжущем веществе.

Порошки первых трех марок с повышенным содержанием оксида магния используются как химический продукт в энергетической, химической, стекольной и других отраслях промышленности. Порошок мар-

ки ПМК-75 применяется в качестве вяжущего для изготовления огнеупорных изделий.

Свойства магнезиальных вяжущих веществ. Важнейшими строительно-техническими свойствами магнезиальных вяжущих веществ являются: тонкость помола, нормальная густота теста при затворении, сроки схватывания, прочностные характеристики, гигроскопичность, водостойкость и др. специальные свойства.

Каустический магнезит имеет белый или желтоватый цвет [1, 3]. Насыпная плотность каустического магнезита в рыхлом состоянии составляет 600...750 кг/м³, а в уплотненном вибрацией 800...900 кг/м³.

Тонкость помола. Каустический магнезит измельчают до остатка на сите № 02 не более 5 %, а на сите № 008 – не более 25 % и удельной поверхности 2700...3000 см²/г.

Порошок магнезиальный каустический марки ПМК-75 измельчается таким образом, чтобы максимальный (предельный) размер зерен в этом порошке не превышал 2 мм. Порошок магнезиальный каустический первых трех марок (ПМК-88, ПМК-87, ПМК-83) размалывается до остатка на сите № 02 не более 5 % и до прохождения не менее 75 % через сито № 008.

Нормальная густота теста при затворении магнезиального вяжущего вещества определяется на приборе Вика с пестиком Тетмайера.

Начало схватывания каустического магнезита должно быть не ранее 20 мин, а конец – не позднее 6 часов от момента затворения.

Различают марки каустического магнезита 400, 500 и 600. Марка определяется пределом прочности при сжатии стандартных образцов-балочек размерами 4 × 4 × 16 см из жесткого трамбованного раствора состава 1 : 3 – вяжущее : песок через 28 суток воздушно-сухого хранения. Обычно вяжущее вещество при твердении через сутки набирает 30...50 % от марочной прочности, а через 7 суток 60...90 %. Предел прочности при растяжении стандартных образцов (восьмерок) через 24 ± 2 часа с момента изготовления должен быть не менее 1,5 МПа.

Каустический магнезит обладает свойством поглощать влагу и углекислоту из воздуха, в результате чего образуются Mg(OH)₂ и MgCO₃. Поэтому каустический магнезит необходимо упаковывать в плотную тару для предохранения воздействия влаги и углекислоты воздуха, в противном случае гидратационные свойства магнезиального вяжущего ухудшаются и требуется отсев (удаление) скомковавшегося материала.

Водостойкость, или коэффициент размягчения, затвердевшего магнезиального вяжущего вещества определяется как отношение предела прочности при сжатии стандартных образцов, твердеющих в условиях воздушно-влажной среды, к пределу прочности при сжатии образцов,

твердеющих в воздушно-сухой среде. $K_{в/ст}$ (или $K_{разм}$) и изменяется от 0,2 до 0,6. Водостойкость магнезиальных вяжущих веществ невелика, так как образующиеся при твердении продукты (соединения) растворяются в воде, разрушая затвердевшую структуру. Эти процессы называют старением каустического магнезита в процессе эксплуатации.

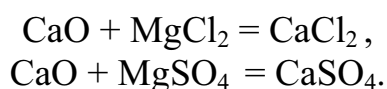
Равномерность изменения объема при твердении проявляется в виде расширения образцов и зависит от содержания в вяжущем CaO и несоответствия отношения MgO и MgCl₂ при затворении. Деформации при твердении магнезиальных вяжущих веществ могут быть снижены за счет введения в вяжущее заполнителей, особенно эффективны при этом органические заполнители – опилки хвойных пород.

Каустический доломит должен содержать в составе не менее 15 % MgO, не более 2,5 % CaO. Потери массы при прокаливании $\Delta m_{пр}$ находятся в пределах 30...35 % и определяют количество карбоната кальция неразложившегося при обжиге доломита. Чем больше в составе вяжущего вещества содержится MgO, тем его качество выше.

Тонкость помола каустического доломита должна быть выше каустического магнезита из-за присутствия инертного CaCO₃.

Марки каустического доломита, т. е. предел прочности при сжатии, кг/см² – 100, 150, 200 и 300. Предел прочности при растяжении затвердевшего каустического доломита составляет через 7 суток 1,0...1,5 МПа, а через 28 суток твердения – 2,5...3,0 МПа.

Плотность каустического доломита находится в пределах 2780...2850 кг/м³. Если плотность вяжущего вещества оказывается больше, то это свидетельствует о присутствии значительного количества CaO, что нежелательно, так как возможно протекание химических реакций с образованием соединений хлористого кальция (или сернокислого кальция при затворении раствором MgSO₄), которые ухудшают свойства вяжущего:



Насыпная плотность каустического доломита в рыхлонасыпанном состоянии изменяется в пределах 1050...1100 кг/м³.

Сроки схватывания каустического доломита: начало – через 3–10 часов, конец схватывания – через 8–20 часов.

Равномерность изменения объема при твердении зависит от избытка содержания (сверх допустимых количеств) в вяжущем CaO и несоответствия выбранного отношения MgO и MgCl₂.

Каустический доломит не водостоек [1].

Затворители магниальных вяжущих веществ

Магниальные вяжущие вещества, в отличие от других вяжущих, веществ затворяются не водой, а растворами хлористых или сернокислых солей [1]. При затворении магниального вяжущего вещества водой получается камень небольшой прочности, а при затворении растворами солей – высокопрочное изделие. Наиболее распространенным затворителем магниальных вяжущих веществ является *раствор хлористого магния $MgCl_2$* . Раствор для затворения магниальных вяжущих веществ может быть приготовлен на основе технического хлорида магния, шестиводного или безводного хлорида магния, табл. 3.1.

Таблица 3.1

Данные для приготовления раствора хлорида магния

Плотность раствора, кг/м ³	Хлорид магния, содержащийся в 100 л раствора, кг			Вода в 100 л раствора
	Технический $MgCl_2$ и др. соли	Шестиводный $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Безводный $MgCl_2$	
1133	34,2	33,5	15,7	79,1
1140	38,2	37,5	17,6	75,8
1150	41,3	40,5	19,0	73,7
1160	44,1	43,3	20,3	71,9
1170	47,1	46,3	21,7	69,9
1180	50,2	49,3	23,1	67,8
1190	53,7	52,7	24,7	65,3
1200	56,7	55,7	26,1	63,3
1210	59,6	58,4	27,4	61,4
1220	62,6	61,4	28,8	59,4

Примечание. Жирным шрифтом выделены данные, традиционно используемые для приготовления раствора хлорида магния.

Бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ получают в промышленности несколькими способами: из рапы, сгущенной испарением озерной воды (это озера Верхнекамского бассейна Волгоградской области, Кулунда и Сиваш); как отход производства хлористого калия из карналлита $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ (промышленные отходы в виде щёлка образуются при производстве калийных солей посредством осаждения известковым молоком и могут быть рекомендованы в качестве затворителя); растворением каустического магнезита в соляной кислоте.

Применяемая на практике концентрация хлористого магния колеблется в пределах от 12 до 30°Бомэ [4]. Значение плотности раствора и его концентрация, выраженная в градусах Боме, определяется выражением:

$$\rho = 144,3 / 144,3 - {}^{\circ}Be,$$

где ${}^{\circ}Be$ – градус Бомэ. Например, $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3 = 20 {}^{\circ}Be$.

Чем выше концентрация затворителя, тем медленнее протекает схватывание и твердение магнезиального вяжущего вещества и тем выше конечная прочность продукта.

Строительные растворы, приготовленные на основе магнезиального вяжущего вещества с применением в качестве затворителя раствора хлористого магния, отличаются повышенной гигроскопичностью, что вынуждает применять другой вид затворителя – сернокислый магний $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ или раствор железного купороса $FeSO_4$.

Сернокислый магний $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ получают, как и хлористый магний, из маточных растворов соляных озер; твердых отложений и путем растворения каустического магнезита в серной кислоте; можно получать сульфат магния и из бисульфата натрия $NaHSO_4$ путем нейтрализации каустическим магнезитом.

Железный купорос $FeSO_4$. Для повышения водостойкости затвердевшего магнезиального вяжущего вместе с хлористым магнием применяется железный купорос. Добавка его ускоряет схватывание магнезиального вяжущего и уменьшает возможность образования выцветов (высолов) на поверхности готовых изделий.

Состав магнезиального цемента. Средняя (по массе) дозировка компонентов магнезиального цемента – каустического магнезита 62...67 % MgO и хлористого магния 33...38 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, причем расчет ведут на шестиводный хлористый магний в твердом виде и на активную часть MgO , составляющую примерно 85...90 % от общей массы каустического магнезита. Состав магнезиального цемента при использовании в качестве затворителя сернокислого магния изменяется в пределах 80...84 % MgO и 16...20 % $MgSO_4$, считая на обезвоженный сульфат магния $MgSO_4$.

3.2. Сырьевые материалы для производства магнезиальных вяжущих веществ

В качестве основного вида сырья для производства магнезиальных вяжущих веществ используются *природный магнезит, доломит*, реже *брусит* (на территории России имеется единственное месторождение брусита промышленного значения – Кульдурское Хабаровского края) и *кизерит* (применяется как местный вид сырья).

Магнезит – горная порода, состоящая преимущественно из углекислой соли магния (карбоната магния – $MgCO_3$). Углекислый магний встречается в природе в виде минерала магнезит, имеющего такое же название, как и порода. Состав химически чистого магнезита: MgO – 47,82 %, CO_2 – 52,18 % [1].

Месторождения магнезита редки, перспективными месторождениями являются Онотское, Савинское Иркутской области, Саткинское Челябинской области, Удерейская группа магнезитов – Киргитейское месторождение Красноярского края.

Магнезит встречается в природе в виде сплошных масс двух разновидностей: аморфной и кристаллической (мелко- и крупнокристаллический). Аморфный магнезит имеет вид фарфоровой массы обычно белого цвета, но встречаются породы и другого цвета в зависимости от вида и количества примесей. Кристаллический магнезит представляет собой минерал, характеризующийся четким кристаллическим строением, имеет стеклянный блеск, цвет белый, серый, желтоватый и коричневатый в зависимости от вида и количества примесей. Обе разновидности магнезита имеют твердость по шкале Мооса 3,5...4,5; плотность 2900...3100 кг/м³. Растворимость магнезита в воде незначительна 22 мг/л при 25 °С и уменьшается с повышением температуры. Растворимость увеличивается в присутствии солей $NaCl$, Na_2SO_4 ; с холодными кислотами (HCl) магнезит реагирует слабо и не вскипает, в отличие от $CaCO_3$; при нагревании магнезит легко растворяется в кислоте.

В магнезите в небольших количествах может присутствовать Ni , плотные разновидности магнезита часто содержат примеси опала ($SiO_2 \cdot nH_2O$) и силикатов магния. Магнезит образует с $FeCO_3$, $ZnCO_3$ непрерывный ряд твердых растворов с неограниченной растворимостью, но с $CaCO_3$ и $MnCO_3$ дает соединения с ограниченной смешиваемостью. Магний в таких соединениях может замещаться кальцием до отношения $Ca : Mg = 1 : 8,9$; марганцем – $Mn : Mg = 1 : 9,3$ и кобальтом – $Co : Mg = 1 : 15$.

Магнезит кристаллизуется в виде ромбоэдрических кристаллов тригональной сингонии. Параметры элементарной кристаллической

ячейки магнезита: $a = 0,158$ нм; $c = 1,492$ нм. Спайность кристалла совершенная по (1011). Кристаллы магнезита одноосны, оптически отрицательны; показатели преломления: $n_o = 1,700$, $n_e = 1,509$.

Дифференциально-термический анализ магнезита показал наличие одного эндотермического эффекта (–) при температурах 540...650 °С, обусловленного диссоциацией магнезита на MgO и CO₂. Дифракционная характеристика магнезита приведена в табл. 3.2 [5].

Доломит – горная порода осадочного происхождения, состоящая в основном из двойной соли кальция и магния (карбоната кальция и магния) – CaCO₃·MgCO₃. Доломит CaMg(CO₃)₂ – минерал класса карбонатов имеет то же название, что и порода. Теоретический состав химически чистой соли, выраженный в оксидах: CaO...30,41 %, MgO...21,87 %, CO₂ 47,72 %, вещественный состав: CaCO₃ 54,27 %, MgCO₃ 45,73 %. Обычно в доломите имеется больший или меньший избыток карбоната кальция.

Доломит более распространен в природе, чем магнезит. Важнейшие месторождения доломита – Щелковское Московской области, Лисьегорское Челябинской области, Большая гора Кемеровской области и др.

Доломит образуется в природе в основном при осаждении из гидротермальных вод или при воздействии на кальцит (CaCO₃) растворов хлористого или серноокислого магния и содержит CaCO₃ в несколько большем количестве, чем MgCO₃, в виде примесей чаще сопутствуют глина, песок, железистые соединения. Доломит встречается в природе в виде зернисто-кристаллических агрегатов и сплошных аморфных масс. Иногда доломит имеет вид мучнистой желтоватой рассыпающейся массы, называемой доломитовой мукой, или доломитовым песком. Цвет породы может изменяться от желтоватого до буроватого из-за наличия примесей железистых соединений и глины.

Доломит образует непрерывный ряд твердых растворов с карбонатами CaFe(CO₃)₂, CaMn(CO₃)₂, причем магний в доломите может замещаться на Co, Mn, Fe.

Доломит кристаллизуется в тригональной сингонии. Параметры элементарной кристаллической ячейки: $a = 0,484$ нм; $c = 1,595$ нм, рис. 3.1. Бесцветные кристаллы доломита ромбоэдрического или призматического габитуса, часто встречаются различные двойниковые образования [5].

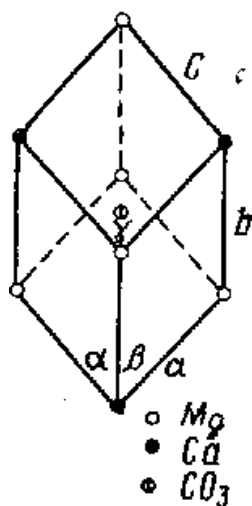


Рис. 3.1. Кристаллическая структура доломита

Кристаллы доломита одноосны, оптически отрицательны; показатели преломления доломита: $n_o = 1,679$, $n_e = 1,502$; спайность кристалла совершенная по (1011). Твердость доломита по шкале Мооса 3,5...4,0; плотность 2850 кг/м³.

Дифференциально-термический анализ чистого образца доломита показывает наличие двух эндотермических эффектов при температурах 600...780 °С, обусловленного диссоциацией магнезита на MgO и CO₂, и при 830...900 °С – диссоциацией карбоната кальция на CaO и CO₂. Дифракционная характеристика доломита приведена в табл. 3.2 [5].

Брусит – порода осадочного происхождения, состоящая из гидроксид магния – Mg(OH)₂, часто содержит примеси доломита. Гидроксид магния встречается в природе в виде минерала брусита, имеющего такое же название, как и порода. Теоретический состав химически чистого брусита MgO...69,11 %, H₂O...30,89 %.

Кристаллы брусита имеют гексагональную сингонию, параметры кристаллической решетки: $a = 0,3147$ нм; $c = 0,4769$ нм. Габитус кристаллов – бесцветные пластинки или волокна, гексагональные чешуйки; кристаллы одноосные, положительные; показатели преломления: $n_o = 1,561$, $n_e = 1,581$; спайность по (0001). Плотность брусита равна 2370 кг/м³, твердость по Моосу – 2,5.

Дифференциально-термический анализ брусита показывает наличие эндотермического эффекта (–) при температурах 400...550 °С – дегидратация брусита с образованием MgO; при наличии примесей доломита фиксируются эндотермические эффекты при температурах 790 и 840 °С. Дифракционная характеристика брусита приведена в табл. 3.2 [5].

Таблица 3.2

Дифракционные характеристики магнезита, доломита и брусита

Дифракционные характеристики минералов					
Магнезит		Доломит		Брусит	
Межплоскостное расстояние, d , нм	Интенсивность отражения, I , %	Межплоскостное расстояние, D , нм	Интенсивность отражения, I , %	Межплоскостное расстояние, d , нм	Интенсивность отражения, I , %
0,2737	100	0,2883	100	0,477	О.с.
0,2101	90	0,2191	50	0,2365	О.о.с.
0,1935	60	0,2015	40	0,1794	С.
0,1697	100	0,1785	60	0,1573	Ср.
0,1352	60	0,1167	40	0,1494	Ср.
0,1336	70	0,1124	40	0,1373	Ср.
0,1065	80	0,1110	50		
0,0967	70				
0,0955	70				

Кизерит – порода осадочного происхождения, состоящая в основном из минерала класса сульфатов $MgSO_4 \cdot H_2O$. Кизерит встречается в природе в виде белых зернистых агрегатов; плотность его равна 2600 кг/м^3 , твердость по шкале Мооса составляет $3 \dots 3,5$. Кизерит может быть получен искусственным путем при дегидратации эпсомита – $Mg(SO_4) \cdot 7H_2O$.

3.3. Физико-химические основы процесса обжига магнезита

Основы процесса декарбонизации магнезита. Процесс декарбонизации (диссоциации) углекислого магния является обратимой реакцией, протекающей при определенных температурах и соответствующих парциальных давлениях углекислого газа с поглощением теплоты (процесс эндотермический) [1]:



Для разложения карбоната магния требуются затраты большого количества тепла – 1440 кДж на 1 кг углекислого магния или 121 кДж на $1 \text{ г} \cdot \text{моль}$ $MgCO_3$.

Карбонат магния – магнезит диссоциирует при более низкой температуре, чем кальцит. Температура начала диссоциации магнезита по данным различных исследователей изменяется в интервале от 402 до 480 °С при давлении CO_2 0,1 МПа (760 мм рт. ст), но с достаточной скоростью разложение магнезита протекает при температурах 600...650 °С.

Эти данные приводят большинство исследователей, различия в значениях температуры диссоциации магнезита, вероятно, определяются различиями в условиях опытов и чистотой применяемого природного магнезита.

Температура разложения углекислого магния зависит от парциального давления углекислоты в окружающем пространстве, рис. 3.2.

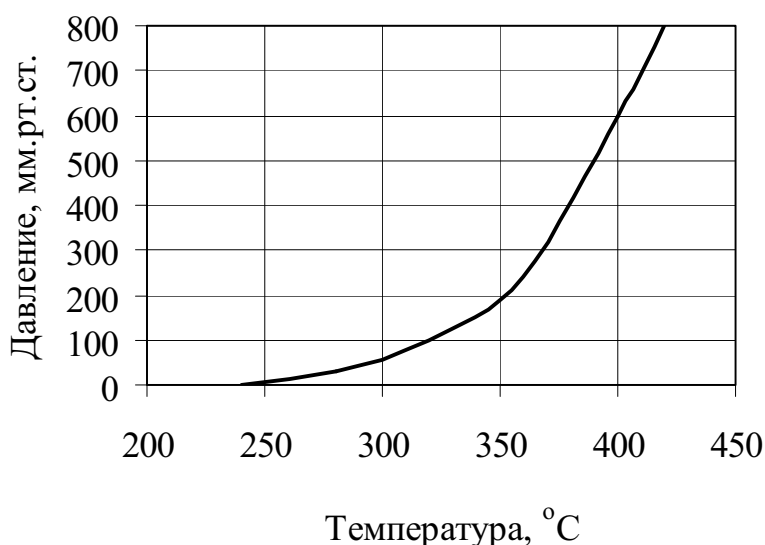


Рис. 3.2. Зависимость температуры диссоциации MgCO_3 от давления CO_2

Давление углекислого газа при диссоциации магнезита с достаточной точностью можно определить по формуле [1]:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 5170 / T + 1,75 \lg T - 1,03,$$

где P_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа, Па;
 T – абсолютная температура, К.

Реакция разложения MgCO_3 обратима, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье для смещения ее в сторону образования конечного продукта – магнезимального вяжущего вещества – необходимо поддерживать температуру обжига выше теоретической, но позволяющей получать конечный продукт высокого качества – оптимальной

плотности, и постоянно удалять углекислый газ CO_2 из реакционного пространства печи для снижения его парциального давления в зоне разложения карбонатного сырья, что достигается естественной или принудительной тягой в печи.

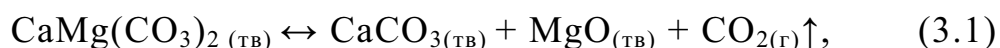
Исследования процесса диссоциации $MgCO_3$ связаны с трудностями [6]. Так, известно, что при осаждении карбоната магния из водных растворов образуется трехводное соединение, обезводить которое весьма сложно – даже многочасовая сушка при $240\text{ }^\circ\text{C}$ не гарантирует полного удаления воды. Вероятно в связи с этим были зафиксированы весьма низкие температуры разложения карбоната магния $373\dots483\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении CO_2 , равном $0,1\text{ МПа}$. Более надежные результаты были установлены при исследовании $MgCO_3$, полученного нагреванием гидроксида магния в автоклаве при давлении CO_2 , равном 2 МПа .

Механизм процесса диссоциации углекислого магния характеризуется следующими основными стадиями, протекающими как в последовательности, указанной ниже, так и одновременно [1, 6]:

- разрушение частиц $MgCO_3$ с образованием пересыщенного твердого раствора MgO в $MgCO_3$;
- распад пересыщенного твердого раствора с образованием кристаллов новой фазы MgO ;
- десорбция и диффузия газа.

Примечание. Основы и механизм процесса диссоциации магнезита $MgCO_3$ аналогичны процессу диссоциации карбоната кальция и более подробно рассмотрены в разделе «Строительная воздушная известь» данного пособия.

Основы процесса декарбонизации доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Доломит разлагается в интервале температур от 700 до $900\text{ }^\circ\text{C}$, причем термограмма доломита характеризуется двумя эндотермическими эффектами: первый эффект образуется в интервале температур от $723\dots780\text{ }^\circ\text{C}$, а второй – от $885\dots910\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. процесс диссоциации доломита происходит в две стадии:



Причем на первой стадии диссоциирует магнезитовая составляющая доломита $MgCO_3$ и образуются MgO и карбонат кальция, а на второй стадии происходит разложение карбоната кальция $CaCO_3$ и образование CaO .

Установлено, что при парциальном давлении CO_2 в реакционной зоне 0,1 МПа температура начала разложения магнезита MgCO_3 будет наименьшей 640 °С, а кальцита CaCO_3 – наивысшей 906 °С, а доломита – промежуточной 730 °С. Это объясняется тем, что ион Mg^{2+} вследствие малого радиуса значительно сильнее деформирует карбонат-ионы CO_3^{2-} , чем ионы Ca^{2+} . Поэтому ион CO_3^{2-} ослабляется и разлагается на CO_2 и O^{2-} в доломите легче, чем в CaCO_3 . В кристаллической решетке доломита, где чередуются слои ионов Mg^{2+} , CO_3^{2-} и Ca^{2+} , первыми распадаются карбонат-ионы CO_3^{2-} , окруженные ионами Mg^{2+} , ионы же CO_3^{2-} , находящиеся в окружении ионов Ca^{2+} , более устойчивы. Температура обжига каустического доломита составляет 650...750 °С. Она изменяется в зависимости от состава сырья и конструкции печи [1].

3.4. Производство каустического магнезита и каустического доломита

Основные технологические стадии при производстве магнезиальных вяжущих веществ – добыча сырья в карьере, транспортирование сырья, дробление и фракционирование сырья, обжиг, дробление и помол вяжущего, складирование готового продукта [1, 3].

Добыча сырья осуществляется в карьере открытым способом, а транспортирование – железнодорожными вагонами или автомашинами. Сырье доставляется на объединенный склад предприятия по производству магнезиального вяжущего.

Дробление магнезита (доломита) может быть организовано как непосредственно в карьере, так и на предприятии. Измельчают сырье в щековых или конусных дробилках до размеров щебня 10...35 мм, максимальный размер кусочков щебня не должен превышать 40 мм.

Фракционирование сырья проводится в вибрационных грохотах. Фракционирование щебня позволяет уменьшить интервал при выборе температур обжига, повысить полноту диссоциации карбонатов и обеспечить их равномерный обжиг, улучшить аэродинамический режим работы печи.

Для получения однородного высокого качества каустического магнезита или каустического доломита необходимо подавать в печь дробленое сырье оптимального узкофракционного состава.

При использовании нефракционированного сырья мелкие частицы магнезита будут прогреваться быстрее, в них пройдет реакция разложе-

ния карбоната магния, кристаллы MgO будут подвергаться пережогу и укрупняться.

За счет перегрева мелких зерен кальцита в доломите начнется реакция разложения карбоната кальция, в то время как исходные куски доломита крупного размера будут недостаточно прогреты и в них еще не пройдет реакция разложения магнезита по всему объему. При этом вяжущее вещество получается неоднородным, и качество его снижается, а обжиг приходится вести, ориентируясь на средний размер поступающего в печь материал.

В шахтных печах, оборудованных выносными топками, обжигают более крупные фракции сырьевого материала, а во вращающихся печах – мелкие, прошедшие через грохот.

Тонкодисперсная пыль магнезитового каустического порошка, образовавшаяся при обжиге мелкой фракции магнезита во вращающихся печах и уловленная в электрофильтрах, представляет собой порошок магнезиальный каустический, применяемый в различных отраслях промышленности.

Обжиг. Магнезитовое и доломитовое сырье обжигают в шахтных или вращающихся печах. Для обжига желательно использовать беззольное топливо (природный газ или топочный мазут), так как за счет присадки золы будут изменяться свойства вяжущего.

Известно, что реакция разложения магнезитового сырья протекает с достаточной скоростью при температуре 600...650 °С.

Температура обжига магнезиального карбонатного сырья зависит от состава сырья, наличия в нем примесей, размера кусочков щебня, типа и особенностей конструкции печи.

При условии полного выделения CO₂ из рабочего пространства печи качество вяжущих веществ – каустического магнезита и каустического доломита – тем выше, чем ниже температура обжига.

В шахтных печах расход условного топлива составляет 10...15 %, производительность печей – до 15 т готового продукта в сутки. В шахтных печах обжиг магнезита и получение каустического магнезита осуществляется при температурах 750...800 °С, а обжиг доломита и получение каустического доломита – при температурах 650...750 °С.

Во вращающихся печах расход условного топлива составляет 20...30 %, а производительность – 40...120 т/сутки готового продукта. Длина вращающейся печи составляет 35...50 м, диаметр – 2...2,5 м. Во вращающихся печах температура обжига магнезита и получение каустического магнезита производится при более высокой температуре около 1000 °С, а обжиг доломита и получение каустического доломита при температуре не более 900 °С. Следует заметить, что при обжиге во

вращающихся печах, несмотря на более высокие температуры обжига, качество магнезиального вяжущего выше.

Дробление и помол вяжущего вещества. После обжига каустический магнезит и каустический доломит размалывают в шаровых барабанных мельницах, причем если величина кусков обожженного материала значительна, то их перед помолом подвергают дроблению в молотковых или других дробилках. В результате измельчения обожженного продукта получается вяжущее вещество – каустический магнезит или каустический доломит.

Каустический магнезит измельчают до остатка на сите № 02 (размер отверстия в свету 200 мкм) не более 5 %, а на сите № 008 (80 мкм) – не более 25 %, каустический доломит рекомендуется измельчать тоньше.

Складирование готового продукта. В связи с повышенной гигроскопичностью каустического магнезита и каустического доломита и довольно интенсивным взаимодействием оксида магния MgO с углекислым газом и влагой окружающего атмосферного воздуха активность вяжущих быстро уменьшается из-за образования на поверхности зерен инертных пленок $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$. Поэтому измельченное вяжущее вещество необходимо транспортировать и хранить до применения в изделиях в закрытых складах в плотной герметичной таре (в многослойных бумажных мешках) не более 3 мес.

Влияние параметров обжига на свойства каустического магнезита. Технологические параметры процесса обжига магнезита, оказывающие влияние на свойства конечного продукта вяжущего – состав, структура и свойства магнезита; температура и длительность обжига; режим обжига и условия эксплуатации печи, наиболее важным из них является температура обжига.

Качество готового продукта – каустического магнезита оценивается его активностью [1, 3].

Активность каустического магнезита определяется его плотностью. Величина плотности обожженного каустического магнезита является одним из показателей качества, позволяющим оперативно контролировать режим обжига: плотность каустического магнезита находится в пределах 3100...3400 кг/м³. При плотности каустического магнезита ниже 3100 кг/м³ магнезитовое сырье не полностью разложилось в результате обжига (получился *недожог*), а при плотности каустического магнезита свыше 3400 кг/м³ – *перержог*, т. е. плотный спек, вяжущие свойства которого ухудшаются.

При повышении температуры обжига магнезита выше 800...1000 °С магнезит начинает спекаться с увеличением плотности, а

при 1500...1600 °С его плотность увеличивается до 3700 кг/м³. Обожженный при такой температуре MgO образует плотноспеченные кристаллы периклаза, это так называемый намертво обожженный магнезит, который применяется для изготовления огнеупорных изделий, набивных и безобжиговых футеровок и для наварки подин металлургических печей.

Полученное путем измельчения намертво обожженного магнезита или боя магнезитового кирпича, вяжущее с тонкостью помола не более 15 % остатка на сите № 008 используется для изготовления высокоогнеупорного бетона, способного выдерживать температуру до 1700 °С. При этом в него в качестве заполнителя добавляют в виде крошки хромит, магнезитохромит и другие огнеупорные материалы на основе периклаза или шпинелей.

Пережженный магнезит после помола не проявляет вяжущих свойств, поэтому с целью его активизации используют воду затворения с температурой 60...80 °С или некоторые добавки – возбудители твердения.

Влияние параметров обжига на свойства каустического доломита. Технологические параметры процесса обжига доломита, оказывающие влияние на свойства конечного продукта вяжущего – состав, структура и свойства доломита; температура и длительность обжига; режим обжига и условия эксплуатации печи, наиболее важным из них является температура обжига. Качество готового продукта – каустического доломита – оценивается его активностью [1, 3].

Температура обжига для получения каустического доломита зависит от качества сырья и типа печи для обжига. Чем больше в доломитовом сырье содержится магнезита и чем меньше кальцита, тем качественнее это сырье.

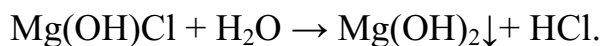
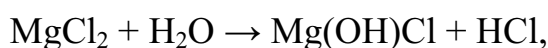
Повышение температуры обжига выше 800 °С в шахтной печи и более 900 °С во вращающейся печи приводит к интенсивному разложению углекислого кальция и получению доломитовой извести, содержащей повышенное количество оксида кальция, способного к быстрому гашению в воде; при этом оксид магния начинает спекаться с образованием кристаллов периклаза, что ухудшает качество магнезиального вяжущего и придает ему свойства доломитизированной извести.

В результате обжига доломита при 1500...1600 °С получают спекшийся металлургический доломит, который применяют для производства огнеупоров аналогично спеченному магнезиту.

3.5. Твердение магниальных вяжущих веществ

Магниальные вяжущие вещества – воздушные вяжущие, при твердении которых в соответствии с кристаллизационной теорией твердения вяжущих А.А. Байкова различают три стадии – растворение вяжущего, образование насыщенного и пересыщенного раствора; коллоидация, кристаллизация. Подробно эти процессы рассмотрены в разделах 1.5 и 2.5 данного пособия.

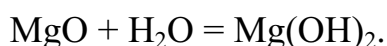
Классические представления о химических процессах, протекающих в магниальных вяжущих вещества при твердении, обобщенные А.А. Байковым, сводятся к тому, что в начальной стадии процесса идет гидролиз хлорида магния с образованием основной соли $Mg(OH)Cl$ и с последующим ее гидролизом до $Mg(OH)_2$:



Растворимость хлорида магния $MgCl_2$ составляет 54,6 г/100мл H_2O при 25 °С или 73,4 г/100мл H_2O при 100 °С; растворимость шестиводного хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – 306 г/100мл H_2O при 25 °С.

Образующийся по реакции гидролиза $Mg(OH)_2$ одновременно с MgO участвует в реакциях синтеза сложных гидроксихлоридных соединений.

Каустический магнезит MgO очень медленно взаимодействует с водой – гидратируется (присоединяет воду) с образованием мало растворимого основания – гидроксида магния $Mg(OH)_2$:



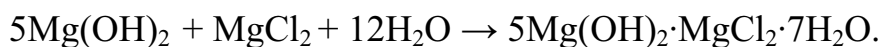
Растворимость оксида магния MgO в воде составляет 0,00062 г/100мл H_2O при 0 °С или 0,0086 г/100мл H_2O при 30 °С; растворимость $Mg(OH)_2$ – 0,000642 при 25 °С или 0,004 г/100мл H_2O при 100 °С. Важно, что растворимость этих соединений увеличивается в присутствии $MgCl_2$ и, что особенно важно, увеличивается различие растворимости MgO и $Mg(OH)_2$.

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ образует в водной среде две формы осадка – первоначально образуется гель-осадок, который превращается затем в аморфный осадок (метастабильная форма осадка), который со временем очень медленно (растворимость $Mg(OH)_2$ в воде очень мала) кристаллизуется в виде гексагональных пластинок брусита (стабильная

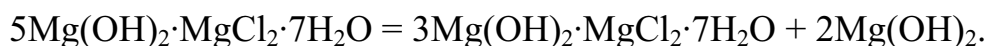
форма осадка) с образованием структуры малой прочности, что объясняется отсутствием у $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вяжущих свойств.

Установлено, что скорость взаимодействия оксида магния с водой в присутствии солей MgCl_2 или MgSO_4 увеличивается вследствие повышенной растворимости MgO в указанных растворах. Ускоряющее действие солей магния на процессы гидратации MgO объясняется следующим: в результате взаимодействия MgO с водой он растворяется с поверхности зерен и переходит в раствор, где соединяясь с водой образует менее растворимый в воде $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В результате чего раствор становится пересыщенным относительно $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и он выпадает из раствора в виде аморфного осадка, покрывающего поверхность зерен MgO , и препятствует дальнейшему их взаимодействию с водой. А в присутствии солей магния в растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$ взаимодействует с солями с образованием комплексных соединений (т. е. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выводится из раствора, и новые порции MgO растворяются в воде).

На заключительной стадии процесса твердения магнезиального вяжущего вещества происходит образование гидроксихлоридов магния по реакциям:



Пентагидроксихлорид магния $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ метастабилен и постепенно превращается в $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и вторичный $\text{Mg}(\text{OH})_2$ по реакции:



Тригидроксихлорид магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде игл и волокон, создавая прочный каркас твердеющей магнезиальной системы.

Выделяющийся при разложении пентагидроксихлорида магния *вторичный гидроксид магния* $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не связан с процессами гидратации зерен MgO , поэтому он не замедляет скорость их гидратации и *вторичный* $\text{Mg}(\text{OH})_2$ активнее кристаллизуется в брусит (при наличии в твердеющей системе большого количества разнообразных кристаллических фаз).

Первоначальные кристаллы брусита и особенно более мелкие кристаллы вторичного брусита уплотняют формирующуюся кристалли-

ческую матрицу обеспечивая более высокие показатели прочностных характеристик затвердевшему магниальному вяжущему.

Свойства гидроксихлоридов магния $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Формула *пентагидроксихлорида магния* $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или выраженного через оксид магния – $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, теоретический состав соединения: MgO содержится в количестве 37,96 %, MgCl_2 – 17,93 % и H_2O – 44,11 %. Соединение устойчиво при концентрации MgCl_2 , изменяющейся в пределах от 1,5 до 3 моль/л. Пентагидроксихлорид магния имеет плотность 1800...1900 кг/м³, он не стоек по отношению к воде и растворяется в соляной кислоте.

Формула *тригидроксихлорида магния* $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или выраженного через оксид магния – $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, теоретический состав соединения: MgO содержится в количестве 29,18 %, MgCl_2 – 22,98 % и H_2O – 47,84 %. Соединение стабильно при концентрации MgCl_2 порядка 1,5 моль/л.

При использовании для затворения магниального вяжущего вещества растворами сульфата магния MgSO_4 образуются комплексные соединения гидроксисульфаты магния – на первой стадии твердения магниального вяжущего – пентагидроксисульфат магния $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и далее на второй – тригидроксисульфат магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Прочность такого вяжущего вещества ниже, чем с использованием раствора хлорида магния, но на готовых изделиях практически не образуются высолы.

Твердение каустического доломита при затворении растворами солей происходит аналогично каустическому магнезиту: магниальная составляющая MgO каустического доломита твердеет с образованием комплексных соединений магния, а имеющийся в системе углекислый кальций CaCO_3 химически инертен в этой системе. Но CaCO_3 повышает плотность возникающего кристаллического каркаса и образует центры кристаллизации, что способствует карбонизации кальциевой извести, образовавшейся при обжиге доломита в небольшом количестве. Присутствующий в каустическом доломите в небольшом (до 2,5 %) количестве оксид кальция CaO не может образовать достаточно плотного камневидного тела в твердеющем каустическом доломите.

Возможно также при твердении каустического доломита взаимодействие между MgO и CaCO_3 в присутствии воды с образованием комплексных соединений.

Гелевый цемент получают на основе каустического магнезита. Твердение такого цемента основано на том, что адсорбированная вода,

содержащаяся в геле-осадке $Mg(OH)_2$, удаляется из твердеющей системы магнезиального вяжущего введением активного оксида магния MgO или прокаленных порошков: Al_2O_3 , BaO , CaO или обожженного доломита, при этом гель уплотняется и кристаллизуется. Затвердевшие гелевые цементы состоят из гидроксидов магния, алюминия, бария, кальция и обладают высокой прочностью.

3.6. Применение магнезиальных вяжущих веществ

В гражданском и промышленном строительстве магнезиальные вяжущие вещества применяются в качестве связующего для изготовления материалов и изделий различного функционального назначения – *теплоизоляционных, конструкционных, огнеупорных и др.* [1, 3, 4].

Применение магнезиальных вяжущих веществ обусловлено высокими технологическими свойствами магнезиальных растворов (пластичностью, эластичностью, хорошей формуемостью); повышенными значениями прочностных показателей затвердевших магнезиальных изделий при сжатии, изгибе, ударе, растяжении; износостойкостью и низкой истираемостью; жаростойкостью, теплоизоляционными и звукоизоляционными свойствами, высокой декоративностью.

Факторами, сдерживающими широкое использование магнезиальных вяжущих веществ, являются: их гигроскопичность, низкая водостойкость, выраженные усадочные явления при твердении, коррозионное воздействие на металлическую арматуру, образование на поверхности затвердевших изделий белых подтеков – высолов.

Главная область применения магнезиальных вяжущих веществ – *магнезиальные растворы*, которые используются как самостоятельные строительные материалы, так и в качестве основы для изготовления изделий широкого ассортимента. Магнезиальные растворы (штукатурные растворы, строительные растворы и другие материалы и изделия на их основе) – это пластичные, хорошо формуемые смеси, состоящие из магнезиального вяжущего, раствора хлорида магния в качестве затворителя и органического или неорганического минерального наполнителя [4].

Штукатурные растворы, приготовленные на основе магнезиального вяжущего вещества, ложатся на поверхность ровным слоем, твердеют быстро, имеют хороший внешний вид и не требуют дополнительных малярных работ.

В магнезиальных растворах в качестве органических наполнителей используются: хвойная древесная мука с размером зерен до 0,25; 0,36 или до 0,5 мм (максимальный размер зерен); резиновый дробленый ма-

териал; пробковая мука; бумажная пыль или льняная костра. Волокнистость наполнителей обуславливает относительно высокую прочность при растяжении, при изгибе затвердевших магниевых растворов и благоприятное соотношение этих прочностных характеристик с пределом прочности при сжатии – примерно 1 : 2. А влияние таких наполнителей на расширение и усадку затвердевшего раствора, обусловленное их водопотребностью, незначительно. Положительно сказывается на процессах твердения магниевых растворов собственная влажность наполнителей до 20 % по массе, что не приводит к снижению концентрации раствора хлорида магния.

Неорганические наполнители применяются для улучшения износостойкости рабочего слоя. Для этого обычно используется кварцевый песок с размером зерен до 3 мм, кварцевая мука, сланцевая мука, каолин и гранулированные доменные шлаки. Большие количества этих наполнителей уменьшают эластичность магниевых растворов и увеличивают опасность трещинообразования.

Рецептуры магниевых растворов в зависимости от консистенции приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Рецептуры магниевых растворов в зависимости от консистенции

Расход сырьевых материалов, мас. %	Консистенция раствора		
	Мягкая	Пластичная	Землисто-влажная
Магниевое вяжущее	38,7	41,1	45,2
Раствор хлорида магния, $\rho = 1160 \text{ кг/м}^3$	51,1	48,1	42,9
Органический сухой наполнитель	10,2	10,8	11,9
$\text{MgCl}_2 : \text{MgO}$, частей по массе	1 : 2,8	1 : 3,4	1 : 4,1

Примечание. Мягкая консистенция раствора характеризуется расплывом стандартного конуса (размерами: диаметр верхнего основания 7 см, нижнего основания – 10 см, высота 5 см) 16,5 см; пластичная – 14,3 см; землисто-влажная – 11 см.

Расширение изделий при твердении 1...3,5 мм/м. Усадка (обратное высыхание) изделий при твердении 1...3 мм/м. Большое влияние на конечные свойства растворов оказывает влажность воздуха при твердении.

Затвердевшие магнезиальные растворы имеют светло-серый цвет и легко поддаются окрашиванию как с поверхности рабочего слоя затвердевшего раствора, так и по всему объему.

Магнезиальные растворы не устойчивы к постоянному увлажнению, повышение водостойкости затвердевших растворов – важнейшая проблема технологии магнезиальных вяжущих веществ и изделий на их основе.

Известно множество способов повышения водостойкости магнезиальных вяжущих веществ и изделий на их основе без снижения их прочностных характеристик. Наиболее эффективные способы на современном этапе развития этой технологии – введение добавок различной природы – органических полимерных соединений, первичных и вторичных фосфатов, природных силикатов и др.

Магнезиальные растворы из-за наличия в них хлорид-ионов вызывают коррозию металлической арматуры, поэтому их применение требует дополнительной защиты поверхности металлической арматуры.

Основные виды материалов и изделий на основе магнезиальных растворов:

- основания под «чистые» полы;
- строительные детали;
- ксилолит;
- фибролит;
- искусственный мрамор;
- литографические камни;
- теплоизоляционные материалы и изделия;
- огнеупорные материалы.

Основания под «чистые» полы изготавливаются на основе магнезиального раствора для использования только в закрытых и сухих помещениях. Покртия (основания) из магнезиального раствора могут выполняться в один или несколько слоев. Рекомендуемая толщина слоя 15...25 мм при однослойном выполнении; при многослойной укладке нижний слой толщиной от 15 до 35 мм должен затвердеть настолько, чтобы быть доступным для ходьбы и затем на него наносится рабочий слой толщиной от 15 до 20 мм. Нижний слой должен обладать тепло- и звукозащитными свойствами, для этого поддерживается соотношение оксида магния (вяжущее) к наполнителю 1 : 5 частям по объему.

Строительные детали-блоки (или другие виды строительных деталей) изготавливаются из мелкозернистых (модуль крупности наполнителя 1,5...1,8) магнезиальных растворов. Магнезиальный бетон

из-за влаго- и морозочувствительности широкого распространения не получил, несмотря на хорошие прочностные характеристики.

Ксилолит (от греческого «дерево-камень») изготавливают из магнезиального вяжущего вещества солевого затворения и органического наполнителя, обычно опилок хвойных пород с размером зерен до 0,26; 0,36 или до 0,5 мм.

Изделия из ксилолита широко применяются для изготовления бесшовных (наливных) полов на вокзалах, в больницах, магазинах, а также для изготовления лестничных ступеней, подоконников и т. д. Промышленностью также выпускаются ксилолитовые плитки квадратной или прямоугольной формы размерами 15 × 15 и 20 × 20 см и более при толщине 10...15 мм.

Ксилолит хорошо работает при изгибе, растяжении, истирании, ударе. Отличительными свойствами ксилолита являются его пониженная теплопроводность (по значениям она приближается к теплопроводности дубового паркета).

Введением различных добавок можно изменять эксплуатационные свойства ксилолита: трепел в составе ксилолитовой массы способствует снижению его теплопроводности; тальк, асбест и др. повышают плотность и прочность при изгибе и растяжении; кварцевый песок понижает истираемость изделия. Критериями выбора добавок является то, чтобы они не усиливали усадочные процессы, вызывая опасность трещинообразования.

Фибролит (от греческого «волоконистый камень») изготавливают из магнезиального вяжущего вещества солевого затворения с заполнителем из костры, древесной шерсти или другого волокнистого органического материала, спрессованных в виде плит. Фибролит не горюч, не тлеет, легко поддается обработке режущими инструментами. В виде фанеры фибролит используется для обшивки под штукатурку стен и полов, при этом перед оштукатуриванием он не требует дополнительной обработки.

Для получения фибролита каустический магнезит затворяют солевым раствором $MgCl_2$ и полученное магнезиальное тесто тщательно перемешивают с волокнистым заполнителем. Фибролитовую массу помещают в металлические или деревянные формы и прессуют под давлением 0,04...0,05 МПа; отформованные изделия-плиты в течение 6–7 часов выдерживают в камере с нагретым до 60...70 °С воздухом, после чего температуру подаваемого воздуха поднимают до 80...90 °С и обрабатывают им изделия в течение 7–8 часов при усиленной вентиляции.

Искусственный мрамор получают смешиванием каустического магнезита (доломита), бишофита, опилок, добавок повышающих водо- и

морозоустойчивость изделий, пигментов. После смешения компонентов осуществляется заливка массы в формы, дно которой имеет гладкую полированную поверхность например, стекло; легкая вибрация, сушка при температуре 40...50 °С, распалубка из форм через 10–12 ч.

Из каустического доломита можно производить высокодекоративные строительные материалы широкого профиля, например, подоконные доски под натуральный камень, детали интерьеров, обрамления окон и арок и т.д.

Теплоизоляционные материалы. Пено-, газомгнезит, пено-газодоломит представляет собой ячеистый бетон на магниальном вяжущем. Для его приготовления в качестве составляющих материалов применяют каустический magnesit или каустический доломит, пенообразователь/газообразователь и раствор солей магнезия. В случае использования каустического magnesita дополнительно вводится тонкомолотый наполнитель (молотый песок, цемянка и др.)

Технология пено-, газомagnesita аналогична технологии пено-, газобетона и включает в себя следующие стадии: приготовление пены в установке высокоскоростного типа при интенсивном перемешивании пенообразователя в растворе солей в течение 1–2 мин до образования устойчивой пены; приготовление теста из магниального вяжущего вещества, наполнителя и растворов солей; приготовление пеномассы путем смешения пены с магниальным вяжущим веществом; разливка пеномассы; распалубка.

Пено-, газомagnesit является хорошим теплоизоляционным материалом. Коэффициент теплопроводности изделий со средней плотностью 350 кг/м³ колеблется от 0,091 до 0,112 Вт/м⁰С. Пеномagnesit на растворе хлорида магнезия выдерживает 15-кратное замораживание и оттаивание без признаков разрушения.

Магниальные пенобетоны со средней плотностью от 600 до 1100 кг/м³ можно использовать в качестве конструктивно-теплоизоляционных материалов в виде стеновых блоков, панелей, плит и др., а также применять для утепления полов и кровли при надлежащей защите от влаги.

Магниальные огнеупорные изделия содержат в качестве основного компонента (более 80 %) оксид магнезия – периклаз, изготавливаются из периклазового (magnesитового) порошка, полученного обжигом magnesita или оксида магнезия до спекания. К магниальным огнеупорным изделиям можно отнести магниальноизвестковые (изготавливаемые из обожжённого доломита или из смесей оксида магнезия и кальция), магниальношпинельные (из периклаза с хромитом или глинозёмом) и магниально-силикатные (из дунита, серпентинита, оливина с

добавлением магнезитового порошка). В этих изделиях содержится обычно 35...75 % MgO.

Технология их производства: измельченные исходные материалы смешивают с клеящей добавкой, формуют на прессах, сушат и обжигают. Выпускают также безобжиговые изделия на различных связках и в стальных кассетах. Магнезиальные огнеупорные изделия отличаются высокой огнеупорностью выше 1900 °С (из чистого периклаза до 2800 °С) и повышенной стойкостью против основных и железистых расплавов. Магнезиальные огнеупорные изделия применяются в металлургических агрегатах (мартеновских и электросталеплавильных печах, миксерах, медеплавильных печах и других), во вращающихся печах для обжига цемента, магнезита, доломита.

3.7. Лабораторный практикум по теме «Магнезиальные вяжущие вещества»

Определение строительно-технических свойств магнезиального вяжущего – каустического магнезита – производится по методикам ГОСТ 22688–77. «Известь строительная. Методы испытаний» – определение активного MgO [8], а оценка его качества – по ГОСТ 1216–87. «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия» [2].

3.7.1. Исследование свойств природного сырья и обжиг магнезита (доломита)

Цель работы: изучение физико-механических и физико-химических свойств природного магнезитового сырья, оценка пригодности сырья для технологии магнезиальной извести, обжиг магнезита и получение магнезиального вяжущего вещества.

Методика выполнения лабораторной работы

Основным сырьем, используемым при производстве каустического магнезита, является магнезитовая порода. Требования, предъявляемые к карбонатным породам для получения магнезиальной извести приведены в табл. 1.2 раздела «Строительная воздушная известь» данного пособия.

Природное магнезитовое сырье содержит в основном минерал магнезит $MgCO_3$ и в небольших количествах примеси кальцита, доломита, глинистых минералов, кварца. Наличие примесей в магнезитовом сырье отражается на процессе получения каустического магнезита, обу-

словливая изменение температуры обжига и производительности печи, а также оказывает влияние на свойства готового продукта – вяжущего.

В качестве сырья для получения магнезимального вяжущего вещества в лабораторных условиях используется магнезит Онотского месторождения Иркутской области.

Физико-механические свойства используемого в работе сырья приводятся студентами в отчете по форме табл. 3.4 и справочным данным.

Таблица 3.4

Физико-механические свойства магнезимального сырья

Вид сырья	Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³		Пористость, % $P=(1-\rho_{\text{нас}}/\rho_{\text{ист}})100$		Естественная влажность породы, %	Предел прочности при сжатии, кг/см ² (МПа)
		Рых.	Упл.	Рых.	Упл.		
М							

Примечание. В таблице М – магнезит.

Химический состав магнезимального Онотского месторождения приведен в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Средний химический состав магнезимального Онотского месторождения, мас. %

Вид сырья	н.о. (SiO ₂)	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	$\Delta m_{\text{пр}}$	Сумма
Магнезит	16,50	1,53	2,38	2,00	37,17	39,80	99,38

Минералогическую основу исследуемой породы составляет магнезит MgCO₃ в количестве 77,96 %, в качестве примесей сопутствуют кварц, тальк, кальцит, хлорит, монтмориллонит.

На дифференциально-термической кривой магнезимального Онотского месторождения в области температур 550...680 °С присутствует глубокий эндотермический эффект, соответствующий диссоциации MgCO₃, что позволяет определить температуру обжига магнезимального для получения вяжущего – каустического магнезимального – в лабораторных условиях.

Технологические расчеты. Магнезит разлагается при более низких температурах (начало разложения возможно от 400 °С). Декарбонизация магнезимального продолжается до тех пор, пока парциальное давление углекис-

слога газа в окружающей среде будет ниже давления (упругости) диссоциации $MgCO_3$. Обычно в промышленных условиях обжига степень декарбонизации сырья достигает 90...98 %.

Материальный баланс процесса диссоциации карбонатной породы может быть охарактеризован теоретическим коэффициентом расхода сырья – $K_{T(рас)}^{MgCO_3}$ и теоретическим коэффициентом выхода готового продукта – магнезиального вяжущего – $K_{T(вых)}$ [7].

При полном разложении 1 кг $MgCO_3$ образуются 0,476 кг MgO и 0,524 кг CO_2 . Следовательно, для получения 1 кг MgO требуется чистого углекислого магния:

$$K_{рас} = \frac{1 \cdot 1}{0,476} = 2,10,$$

где $K_{T(рас)}^{MgCO_3}$ – теоретический коэффициент расхода чистого $MgCO_3$ для получения 1 кг магнезической извести, кг;
0,476 – теоретический коэффициент выхода магнезической извести.

Теоретический коэффициент расхода магнезитового сырья составит:

$$K_{T(рас)} = \frac{1}{(1 - 0,524 \cdot \tau_{MgCO_3})},$$

где $K_{T(рас)}$ – теоретический коэффициент расхода магнезитового сырья, 1 кг сырья на 1 кг извести;
1 – расход сырья – 1 кг;
0,524 – теоретические потери при прокаливании магнезитового сырья, обусловленные удалением CO_2 из карбоната магния;
 τ_{MgCO_3} – доля карбоната магния в породе.

Теоретический коэффициент выхода готового продукта (1 кг магнезиального вяжущего из 1 кг сырья) – магнезиального вяжущего составит:

$$K_{T(вых)} = 1 - 0,524 \cdot \tau_{MgCO_3}$$

Примечание. Для учета влияния примесей кальцита в магнезиальном сырье использовать расчетные формулы (с. 43–44, раздел 1.7.1).

Практические коэффициенты выхода готового продукта (1 кг магнезиального вяжущего из 1 кг сырья) и расхода сырья (1 кг сырья на 1 кг магнезиального вяжущего) рассчитываются по формулам:

$$K_{\text{пр(вых)}} = \frac{(m - \Delta m_{\text{пр}})}{m},$$

$$K_{\text{пр(рас)}} = \frac{m}{(m - \Delta m_{\text{пр}})},$$

где m – расход сырья (в работе принимается расход, равный массе навески породы перед обжигом), г;

$\Delta m_{\text{пр}}$ – потери при обжиге (прокаливании) навески исследуемой породы, г.

Потери массы навески породы при обжиге рассчитываются по формуле

$$\Delta m_{\text{пр}} = \frac{M_1}{M} \cdot 100, \quad (3.2)$$

где $\Delta m_{\text{пр}}$ – потери массы, %;

M_1 – разница в массе навески до и после обжига, г;

M – исходная навеска материала, г.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) природное магнезитовое сырье;
- 2) щековая дробилка;
- 3) металлическая или фарфоровая ступка;
- 4) технические, аналитические весы;
- 5) шамотный или фарфоровый тигель;
- 6) муфельная печь.

Карбонатное сырье измельчается в две стадии: в щековой дробилке и затем в металлической или фарфоровой ступке вручную до кусочков размерами 3...5 мм (или менее). На технических весах взвешивается навеска измельченного материала в количестве 25–100 г (по заданию преподавателя), помещается в шамотный или фарфоровый тигель и обжигается в лабораторной муфельной или силитовой печи. Нагрев печи осуществляется по свободному режиму до температуры обжига, выбранной ранее. Выдержка при конечной температуре составляет 0,5–1 (до 2) час. После обжига тигель с продуктом обжига магнезита помеща-

ется в эксикатор для охлаждения. Охлажденный продукт обжига (магнезиальное вяжущее) взвешивается на технических (аналитических) весах и рассчитываются потери массы навески при обжиге по формуле 3.2. Хранение магнезиального вяжущего – каустического магнезита, полученного в лабораторных условиях, осуществляется в закрытом целлофановом пакете, помещенном в эксикатор.

Вывод. По результатам эксперимента приводятся данные о свойствах исследуемого карбонатного сырья, потерях массы сырья при обжиге и делается вывод о качестве обжига по следующим технологическим параметрам: значениям теоретических и практических коэффициентов расхода магнезитового сырья; значениям теоретических и практических коэффициентов выхода готового продукта – магнезиального вяжущего вещества.

3.7.2. Определение содержания активного оксида магния MgO в магнезиальном вяжущем веществе

Цель работы: изучение стандартизованной методики определения содержания активного оксида магния MgO в магнезиальном вяжущем веществе.

Методика выполнения лабораторной работы

Подготовка магнезиального вяжущего вещества для определения его основных строительно-технических свойств. Полученный в лабораторных условиях продукт обжига магнезитового сырья измельчается с целью получения каустического магнезита (каустического доломита) в лабораторной шаровой мельнице (или вручную в фарфоровой ступке) до удельной поверхности не менее 3000 см²/г (до состояния пудры – при потирании порошка между пальцами не должно быть царапающих крупинок) – магнезиальное вяжущее вещество.

Качество магнезиального вяжущего вещества каустического магнезита (каустического доломита) зависит от содержания в нем активного оксида магния MgO, и чем оно выше, тем качественнее (активнее) магнезиальное вяжущее. Содержание активного оксида магния MgO в составе каустического магнезита должно быть не менее 75 %, содержание CaO не более 4,5 %. Определяют количество активного оксида магния MgO методом титрования – сначала суммарного содержания активных оксидов CaO и MgO, а затем отдельным титрованием активного оксида кальция [8].

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) магнизальное вяжущее вещество полученное при лабораторном обжиге и помоле;
- 2) аналитические весы;
- 3) стеклянный стакан емкостью 250 мл;
- 4) мерная коническая колба емкостью 250 мл;
- 5) соляная кислота, 1 N раствор;
- 6) стеклянная воронка (часовое стекло);
- 7) песчаная баня (или электрическая плитка);
- 8) аммиачный буферный раствор, рН 10;
- 9) индикаторы: хром-темносиний, флуорексон;
- 10) 0,1 N раствор трилона Б;
- 11) триэтаноламин;
- 12) КОН, 20%-ый раствор;
- 13) пипетка, 50 мл, 25 мл;
- 14) бюретка для титрования.

Навеска магнизального вяжущего массой 0,5 г помещается в стакан емкостью 250 мл, смачивается водой и в стакан добавляется 30 мл 1 N раствора HCl. Стакан закрывается часовым стеклом и нагревается в течение 8–10 мин на песчаной бане до температуры кипения, затем часовое стекло ополаскивается дистиллированной водой в стакан, а раствор после охлаждения переливается в мерную колбу на 250 мл. Раствор разбавляется холодной дистиллированной водой до метки и перемешивается [8]. После выдержки (отстаивания) раствора пипеткой отбирается аликвота 50 мл и переносится в коническую колбу на 250 мл. Затем к аликвоте добавляется 50 мл дистиллированной воды, 5–10 мл аммиачного буферного раствора, 5–7 капель (или на кончике шпателя) индикатора хром-темносинего и раствор титруется при постоянном взбалтывании 0,1 N раствором трилона Б до перехода красноватой окраски раствора в сине-зеленую или синюю. Замеряется объем трилона Б, пошедшего на титрование – V_1 , мл.

Из мерной колбы на 250 мл отбирается другая аликвота объемом 25 мл раствора и переносится в коническую колбу на 250 мл. В раствор добавляется 100 мл воды и тщательно перемешивается, затем приливаются 3 мл триэтанолamina, 25 мл 20 % раствора КОН и опять раствор перемешивается. Через 1–2 мин на кончике шпателя добавляется индикатор флуорексон и раствор титруется трилоном Б до перехода розово-зеленой окраски в устойчивую розовую (смотреть на черном фоне), измеряется объем трилона Б, пошедшего на титрование – V_2 . Содержание активного оксида магния рассчитывается по формуле

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T_{\text{MgO}} \cdot K \cdot 100}{G},$$

где A – содержание активного оксида магния, %;

V_1 – объем 0,1 N раствора трилона Б, пошедшего на титрование суммы активных CaO и MgO, мл;

V_2 – объем 0,1 N раствора трилона Б, пошедшего на титрование CaO, мл;

T_{MgO} – титр 0,1 N раствора трилона Б по MgO;

K – коэффициент разбавления. $K = K_1 \cdot K_2$; $K_1 = 250 / 50$;

$K_2 = 250 / 25$;

G – масса исходной навески вяжущего, г.

Вывод. По результатам испытаний магнезиального вяжущего вещества делается вывод о содержании в нем активного оксида магния MgO и оценивается качество вяжущего лабораторного обжига.

Примечание. Далее при выполнении лабораторных работ по изучению строительно-технических свойств магнезиального вяжущего (каустический магнезит или каустический доломит) навески магнезиального вяжущего вещества для определения свойств берутся меньше, чем указывается в стандартизованной методике, так как вначале работы проводился обжиг магнезитового сырья в небольших количествах из-за ограничения времени лабораторных работ.

3.7.3. Определение тонкости помола магнезиального вяжущего вещества

Цель работы: изучение стандартной методики определения тонкости помола магнезиального вяжущего вещества.

Методика выполнения лабораторной работы

Определение тонкости помола магнезиального вяжущего осуществляется его рассевом на стандартном наборе сит [9].

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) магнезиальное вяжущее, полученное при лабораторном обжиге и помоле;
- 2) стеклянный (металлический) бюкс;
- 3) сушильный шкаф;
- 4) технические (аналитические) весы;
- 5) стандартный набор сит № 02 и № 008;
- 6) прибор для рассеивания.

Навеска магниального вяжущего 150...200 г высушивается в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105 ± 5 °С, затем отбирается проба вяжущего не менее 50 г, взвешивается на технических весах с точностью до 0,1 г и просеивается через сито № 02 и № 008. Сито закрывается крышкой и помещается в прибор для механического просеивания – «Ротап» – или рассеивается вручную. Просеивание считается законченным, если при контрольном просеивании навески над бумагой (при снятом доннышке) в течение 1 мин через сито проходит не более 0,05 г магниального вяжущего.

Тонкость помола магниального вяжущего оценивается остатком на ситах № 02 и № 008 или количеством материала, прошедшего через сито, и рассчитывается по формулам:

$$P_i = \frac{M_{\text{ост}}}{M_{\text{исх}}} \cdot 100 \quad \text{или} \quad P = \frac{(M_{\text{исх}} - M_{\text{ост}})}{M_{\text{исх}}} \cdot 100 \quad \text{или} \quad P = 100 - P_i,$$

где P_i – остаток на данном сите (№ 02 или 008), %;

$M_{\text{ост}}$ – масса остатка на данном сите, г;

$M_{\text{исх}}$ – масса исходной навески вяжущего, г. $M_{\text{исх}} = 10$ г;

P – количество магниального вяжущего, прошедшего через данное сито, %.

Примечание. При выполнении данной работы используется навеска магниального вяжущего без высушивания массой 10 г.

Вывод. По результатам экспериментальных данных проводится анализ тонкости помола исследуемого магниального вяжущего вещества на соответствие требованиям ГОСТ 1216–87.

Приготовление раствора затворителя. На практике обычно применяется раствор MgCl_2 концентрацией 12...30 °Бомэ. Расчет количества MgCl_2 для приготовления раствора затворителя проводится с использованием данных табл. 3.1 в зависимости от вида применяемого в данной работе хлорида магния (безводный MgCl_2 , шестиводный $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или технический продукт). Плотность приготовленного раствора затворителя проверяется по ареометру. Для затворения каустического магнезита в данной работе используется раствор затворителя плотностью 1200 кг/м³ (или по заданию преподавателя). Рассчитать значение концентрации раствора затворителя, выраженное в градусах Бомэ по формуле 3.1.

3.7.4. Определение нормальной густоты магнезиального вяжущего вещества

Цель работы: изучение стандартной методики определения нормальной густоты магнезиального вяжущего вещества.

Методика выполнения лабораторной работы

Нормальная густота магнезиального вяжущего является важнейшим показателем, влияющим на формовочные свойства теста и механическую прочность затвердевшего магнезиального камня.

Нормальная густота магнезиального вяжущего зависит от вида и состава вяжущего и затворителя, тонины помола вяжущего.

Нормальная густота магнезиального вяжущего вещества – стандартная консистенция, характеризующаяся таким количеством затворителя (раствора хлорида магния) магнезиального вяжущего, при испытании которого на приборе Вика, пестик опустится в тесто не доходя 4...10 мм до дна пластинки, на которой расположено кольцо.

Нормальную густоту принято выражать количеством затворителя (% по массе), необходимым для получения магнезиального теста нормированной консистенции, обеспечивающей достаточную подвижность теста и удобоукладываемость. Испытания проводятся в соответствии с ГОСТ 1216-87 [2].

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) магнезиальное вяжущее;
- 2) технические, (аналитические) весы;
- 3) затворитель – раствор хлорида магния;
- 4) мерный цилиндр емкостью 250 мл;
- 5) чашка для затворения, шпатель;
- 6) прибор Вика;
- 7) металлическая линейка;
- 8) бюретка для титрования.

Перед определением нормальной густоты теста следует проверить, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также проверить нулевое показание прибора, приводя пестик в соприкосновение с пластинкой, на которой расположено кольцо. При отклонении от нуля шкалу прибора соответствующим образом передвигают. Внутреннюю поверхность кольца и пластинки перед началом испытания смазывают тонким слоем машинного масла или вазелина. После определения нормальной

густоты теста пестик в приборе Вика заменяют иглой с соответствующей корректировкой массы перемешивающейся части прибора до (300 ± 2) г. Следует проверить также чистоту и отсутствие искривления иглы, а также нулевое показание прибора с иглой.

Из каустического порошка и раствора хлористого магния готовят тесто путем смешивания компонентов в мешалке или вручную в течение 3–4 мин. Испытание проводят в помещении температурой не ниже 15 °С. Кольцо прибора Вика заполняют тестом в один прием, 5–6 раз встряхивают его, постукивая пластинкой о стол. Затем поверхность теста выравнивают с краями кольца, срезая избыток теста ножом, протертым влажной тканью. После этого приводят пестик прибора в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют винтом, затем, быстро отвинчивая закрепляющий винт, освобождают стержень и предоставляют пестику свободно погружаться в тесто. Одновременно с освобождением стержня включают секундомер. Через 10 секунд с момента освобождения стержня по шкале проводят отсчет глубины погружения пестика.

Вывод. Приводятся результаты определения нормальной густоты магнезиального вяжущего.

Определение рабочей густоты

В лабораторной работе проводился обжиг небольших (до 100 г) количеств магнезитового сырья, поэтому определить нормальную густоту магнезиального вяжущего вещества по стандартизованной методике, где используется навеска магнезиального вяжущего 400 г не представляется возможным. Определение *рабочей густоты* магнезиального вяжущего вещества можно провести, используя небольшие навески вяжущего по следующей методике.

На технических весах взвешивается навеска каустического магнезита массой 10 г, помещается в сухую фарфоровую чашку и затворяется ранее приготовленным раствором MgCl_2 (MgSO_4) заданной концентрации (плотности) из бюретки до получения пластичного удобоукладываемого теста (определяем визуально). Расчет значения рабочей густоты теста производится по формуле

$$РГ = \frac{100 \cdot V}{10},$$

где РГ – рабочая густота, %;

V – объем раствора MgCl_2 (MgSO_4), пошедший на затворение вяжущего, мл.

Вывод. Приводятся результаты определения рабочей густоты магнезиального вяжущего вещества и сравниваются с традиционными составами магнезиальных вяжущих веществ.

3.7.5. Определение сроков схватывания магнезиального вяжущего вещества

Цель работы: изучение стандартной методики определения сроков схватывания магнезиального вяжущего вещества.

Методика выполнения лабораторной работы

У каустического магнезита сроки схватывания зависят от температуры обжига магнезита и тонкости помола вяжущего. Более тонкий помол и недожог ускоряют процессы схватывания и твердения каустического магнезита.

Каустический доломит имеет более растянутые сроки схватывания. Это объясняется тем, что количество активного MgO в каустическом доломите меньше по сравнению с каустическим магнезитом.

По ГОСТ 1216–87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия» начало схватывания каустического магнезита наступает не ранее 20 мин, а конец схватывания – не позднее 6 часов от начала затворения. Сроки схватывания магнезиального вяжущего определяются на приборе Вика с иглой (рис. 2.8).

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) магнезиальное вяжущее;
- 2) аналитические (технические) весы;
- 3) прибор Вика (с иглой);
- 4) мерный цилиндр на 250 мл (25 мл);
- 5) чашка для приготовления магнезиального теста;
- 6) шпатель для перемешивания магнезиального теста;
- 7) металлическая линейка;
- 8) секундомер.

Стандартная методика определения сроков схватывания приведена в ГОСТ 1216–87 [2]. Кроме этого, возможно определение сроков схватывания магнезиального вяжущего на приборе Вика для малых навесок.

Навеска магнезиального вяжущего массой 10...30 г помещается в сухую чашку и затворяется раствором $MgCl_2$ ($MgSO_4$) заданной концентрации (плотности) в соответствии с нормальной (рабочей) густотой магнезиального теста, определенной ранее. Секундомер включается в момент

начала приливания раствора затворителя. Магнезиальное тесто тщательно перемешивается и выкладывается в кольцо прибора Вика. Через определенные промежутки времени в тесто погружается игла прибора Вика: для определения начала схватывания – каждые 5 мин, для определения конца схватывания – каждые 15 мин.

За начало схватывания принимается время с момента затворения вяжущего вещества затворителем до момента, когда игла погрузится в тесто и не дойдет до дна кольца прибора Вика на 0,5...1 мм. За конец схватывания принимается время с момента затворения вяжущего затворителем до момента, когда игла погружается в тесто на 0,5...1 мм от поверхности.

Вывод. Приводятся данные о результатах определения сроков схватывания магнезиального вяжущего вещества и сравниваются с требованиями ГОСТ 1216–87 «Порошки магнезиальные каустические».

3.7.6. Определение предела прочности при растяжении магнезиального вяжущего вещества

Цель работы: изучение стандартизированной методики определения прочности при растяжении магнезиального вяжущего.

Методика выполнения лабораторной работы

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) металлические разъемные формы для изготовления образцов-восьмерок;
- 2) машина разрывная Р-0,5 с предельной нагрузкой 5 кН (500 кгс), с погрешностью измерения $\pm 1\%$, с захватами для образцов. Допускается применять другие нагружающие устройства, обеспечивающие заданную точность измерения.

Для изготовления образцов-восьмерок используют тесто нормальной густоты. Формы перед заполнением тестом смазывают тонким слоем машинного масла и помещают на стеклянную или металлическую пластинку, смазанную машинным маслом.

Заполнение форм тестом проводят при периодическом встряхивании постукиванием пластинкой о стол. Поверхность теста выравнивают с краями формы, срезая избыток его ножом.

Одновременно изготавливают четыре образца-восьмерки. Образцы хранятся в формах до момента испытания. Испытание образцов на растяжение проводят через (24 ± 2) ч после их изготовления.

Образцы-восьмерки, на которых имеются трещины, испытанию не подвергают.

Захваты крепят к подвижной и неподвижной траверсам. На подвижной траверсе дополнительно укрепляют рамку, чтобы испытуемый образец находился в области перемещения захватов. Подвижная траверса с укрепленной рамкой и захватом перемещается в одной плоскости с неподвижной траверсой.

Образец устанавливают таким образом, чтобы плоские грани его совпали с плоскими поверхностями захватов. После установки образца включают машину. Регулятором скорости перемещения подвижной траверсы устанавливают скорость 15...20 мм/мин. Нагружают образец равномерно и непрерывно до разрушения, регистрируют максимальную нагрузку.

Предел прочности при растяжении образцов $\sigma_{\text{раст}}$, МПа, вычисляют по формуле

$$\sigma_{\text{раст}} = \frac{F_{\text{max}}}{S},$$

где F_{max} – максимальная нагрузка, Н;

S – площадь поперечного сечения шейки образца, мм², которая для образца-восьмерки стандартных размеров равна 500 мм².

За результат измерения принимают среднеарифметическое значение четырех результатов измерения при условии, что расхождение между максимальным и минимальным результатами параллельных измерений, отнесенное к среднему значению (результату испытания) при доверительной вероятности 0,95, не превышает 25 %.

Для марки ПМК-75 предел прочности при растяжении должен быть не менее 1,5 МПа.

Вывод. Приводятся данные о результатах определения предела прочности при растяжении магниального вяжущего вещества.

3.7.7 Определение предела прочности при сжатии и изгибе магниального вяжущего вещества

Цель работы: изучение определения предела прочности при сжатии и изгибе магниального вяжущего вещества.

Методика выполнения лабораторной работы

Магнезиальные вяжущие вещества имеют высокую механическую прочность при сжатии при быстром ее нарастании в начальный период времени твердения и повышенные показатели прочности при изгибе. В первые сутки твердения магнезиальный камень набирает до 60 % от своей конечной (марочной) прочности при затворении раствором $MgCl_2$ и до 30 % при затворении раствором $MgSO_4$ или рапой.

Предел прочности при сжатии магнезиального вяжущего вещества можно определить на образцах из жесткого трамбованного раствора состава 1 : 3 (магнезиальное вяжущее : песок) через 28 суток твердения в условиях воздушно-сухой среды.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) магнезиальное вяжущее вещество полученное при лабораторном обжиге и помоле;
- 2) аналитические (технические) весы;
- 3) раствор затворителя заданной плотности;
- 4) заполнитель магнезиального вяжущего;
- 5) мерный цилиндр на 250 мл (25 мл) ;
- 6) чашка для приготовления магнезиального теста;
- 7) шпатель для перемешивания магнезиального теста;
- 8) металлическая линейка;
- 9) стандартные форма-балочка $4 \times 4 \times 16$ см.

Испытания каустического магнезита для определения предела прочности при сжатии и при изгибе выполняются в данной лабораторной работе в малых образцах и определяются значения предела прочности при сжатии и предела прочности при изгибе через (1, 3, 7 и 14) 28 суток твердения.

Навеска каустического магнезита массой 100 г помещается в сухую чашку для приготовления магнезиального теста, смешивается всухую с заполнителем при их соотношении 1 : 3 по массе и смесь затворяется раствором $MgCl_2$ ($MgSO_4$) заданной концентрации (плотности) при соотношении раствор-затворитель : вяжущее от 1 : 2,8 до 1 : 4,1. Раствор (тесто) тщательно перемешивается лопаткой и выкладывается в предварительно смазанную машинным маслом металлическую форму, где уплотняется трамбованием жесткого раствора. Образцы оставляются в формах для предварительного твердения на 24 ч. в условиях воздушно-сухой среды, затем образцы подвергаются распалубке и помещаются для окончательного твердения в воздушно-сухую среду.

Через 1, 3, 7, 14 и 28 суток твердения образцов измеряются линейные размеры и кубики испытываются на прессе для определения предела прочности при сжатии, а образцы-балочки – предела прочности при изгибе. Расчет предела прочности при сжатии и при изгибе производится по формуле

$$R_{\text{сж}} = \frac{P_{\text{ман}} \cdot F_{\text{порш}}}{S_{\text{обр}}},$$

где $R_{\text{сж}}$ – предел прочности при сжатии, кг/см²;
 $P_{\text{ман}}$ – показания манометра, кг/см²;
 $F_{\text{порш}}$ – площадь рабочего поршня пресса, см².
 $S_{\text{обр}}$ – площадь образца, см².

$$R_{\text{изг}} = \frac{3 \cdot P_{\text{ман}} \cdot F_{\text{порш}}}{2 \cdot b \cdot h^2},$$

где $R_{\text{изг}}$ – предел прочности при изгибе, кг/см²;
 $P_{\text{ман}}$ – показания манометра, кг/см²;
 $F_{\text{порш}}$ – площадь рабочего поршня пресса, см²;
 b – ширина балочки, см;
 h – высота балочки, см.

Примечание. При выполнении данной работы часть сформованных образцов-кубиков помещается для твердения в ванну с гидравлическим затвором на 28 суток твердения и определения водостойкости магниезильных изделий.

Вывод. Приводятся данные о результатах определения пределов прочности при сжатии и при изгибе образцов.

3.7.7. Определение водостойкости магниезильного вяжущего вещества

Цель работы: определение коэффициента водостойкости магниезильного вяжущего вещества.

Одним из главных недостатков магниезильных вяжущих является их низкая водостойкость, что связано с вымыванием из них растворимых гидроксихлоридов магния. Магниезильные вяжущие можно использовать только при относительной влажности воздуха не более 60 %.

Основными путями повышения водостойкости магниезильных вяжущих веществ является введение различных добавок, создание смешанных

вяжущих, а также пропитка изделий веществами, образующими защитные пленки на поверхности материала.

Водостойкость материала оценивается по коэффициенту водостойкости (размягчения), определяемого как отношение среднего арифметического значения предела прочности при сжатии образцов, твердеющих в насыщенном водой состоянии (в воздушно-влажной среде) – $R_{сж}^{нас}$ к пределу прочности при сжатии образцов, твердеющих в стандартных для магнезиальных вяжущих условиях в сухом состоянии (в воздушно-сухой среде) – $R_{сж}^{сух}$ и рассчитывается по формуле, приведенной в разделе 2.7.2.5.

Вывод. Приводятся данные о результатах определения водостойкости магнезиальных изделий.

3.8. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Магнезиальные вяжущие вещества»

1. История развития производства магнезиальных вяжущих веществ.
2. Современное состояние и перспективы развития промышленности по производству магнезиальных вяжущих веществ в России и за рубежом.
3. Эффективные строительные материалы на основе магнезиальных вяжущих веществ.
4. Нетрадиционные сырьевые материалы в технологии магнезиальных вяжущих веществ.
5. Декоративно-отделочные строительные материалы на основе магнезиальных вяжущих веществ.
6. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих веществ.
7. Строительные магнезиальные вяжущие вещества с использованием полимеров.
8. Обзор текущей информации по технологии магнезиальных вяжущих веществ по журналам «Цемент», «Строительные материалы».
9. Природные цеолиты – перспективное сырье в технологии магнезиальных вяжущих веществ.
10. Эффективные теплоизоляционные материалы на основе магнезиальных вяжущих веществ.
11. Термодинамический анализ процесса декарбонизации магнезитового сырья.
12. Твердение магнезиальных вяжущих веществ.
13. Конструкции современных печей при обжиге магнезиальных вяжущих веществ.
14. Смешанные магнезиальные вяжущие вещества.

3.9. Вопросы для коллоквиума по теме «Магнезиальные вяжущие вещества»

1. Магнезиальные вяжущие вещества. Определение.
2. Области применения магнезиальных вяжущих веществ.
3. ГОСТ 1216–87. Порошки магнезитовые каустические. Технические требования.
4. Классификация и разновидности магнезиальных вяжущих веществ.
5. Основные свойства магнезиальных вяжущих веществ.
6. Свойства каустического магнезита.
7. Свойства каустического доломита.
8. Разновидности природного сырья для производства магнезиальных вяжущих веществ.
9. Основные свойства природного магнезитового сырья.
10. Основные свойства магнезита.
11. Основные свойства доломита.
12. Основные свойства брусита.
13. Особенности кристаллической структуры доломита.
14. Основные технологические операции при производстве магнезиальных вяжущих веществ.
15. Дифференциально-термический анализ магнийсодержащих карбонатных пород.
16. Химические процессы, протекающие при декарбонизации сырья в производстве каустического магнезита.
17. Химические процессы, протекающие при декарбонизации сырья в производстве каустического доломита.
18. Физико-химические процессы диссоциации углекислого магния.
19. Влияние технологических параметров на процессы обжиг магниевых карбонатных пород и качество магнезиальных вяжущих веществ.
20. Особенности обжига доломита.
21. Способы интенсификации процесса обжига магнезитового сырья.
22. Параметры, используемые для оценки эффективности процесса обжига магнезитового сырья.
23. Технологические расчеты при производстве магнезиальных вяжущих веществ.
24. Затворители магнезиальных вяжущих веществ.
25. Физико-химические процессы, протекающие при твердении магнезиальных вяжущих веществ.
26. Свойства гидроксида магния.

27. Свойства пентагидроксихлорида магния.
28. Свойства тригидроксихлорида магния.
29. Ксилолит.
30. Фибролит.
31. Магнезиальные растворы.
32. Понятие «активный MgO», факторы, определяющие его содержание в магнезиальном вяжущем веществе.
33. Методика определения активного MgO.
34. Прочностные характеристики магнезиальных вяжущих веществ, методика определения.
35. Строительно-технические свойства магнезиальных вяжущих веществ.
36. Водостойкость магнезиальных вяжущих веществ.

3.10. Используемая и рекомендуемая литература по теме «Магнезиальные вяжущие вещества»

1. Бутт Ю.М. и др. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. ГОСТ 1216–87. Порошки магнезитовые каустические. Технические условия. Взамен ГОСТ 1216–75 – Введ. 1988-07-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1988. – 20 с.
3. Колбасов В.М. и др. Технология вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 432 с.
4. Шульце В., Тишер В., Эттель В.-П.. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих. – М.: Стройиздат, 1990. – 240 с.
5. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1981. – 336 с.
6. Кузнецова Т.В. и др. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
7. Монастырев А.В. Производство извести. – М.: Высшая школа, 1971. – 270 с.
8. ГОСТ 22688–77. Известь строительная. Методы испытаний. – Введ. 1979-01-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1977. – 7 с.
9. ГОСТ 30744–2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – Введ. 2001–08–20. – М.: Изд-во Стандартов, 2001. – 20 с.

4. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

4.1. Химический и минералогический состав цемента

Портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера с гипсом, а иногда и со специальными добавками.

Клинкер – это продукт обжига до спекания тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины или других сырьевых материалов (мергеля, доменного шлака и др.) [1].

Портландцементный клинкер обычно получают в виде спекшихся мелких и более крупных гранул и кусков размером до 10...20 или до 50...60 мм в зависимости от типа печи.

По микроструктуре клинкер, получаемый спеканием, представляет собой сложную тонкозернистую смесь многих кристаллических фаз и небольшого количества стекловидной фазы.

Химический состав клинкера колеблется в сравнительно широких пределах. Главными оксидами цементного клинкера являются: оксид кальция CaO , двуоксид кремния SiO_2 , оксиды алюминия Al_2O_3 и железа Fe_2O_3 , суммарное содержание которых достигает обычно 95...97 %. Кроме них, в состав клинкера в виде различных соединений в небольших количествах могут входить оксид магния MgO , серный ангидрид SO_3 , двуоксид титана TiO_2 , оксид хрома Cr_2O_3 , оксид марганца Mn_2O_3 , щелочи Na_2O и K_2O , фосфорный ангидрид P_2O_5 и др.

Обычно содержание этих оксидов в клинкере колеблется в следующих пределах (мас. %): CaO – 63...66; SiO_2 – 21...24; Al_2O_3 – 4...8; Fe_2O_3 – 2...4; MgO – 0,5...5; SO_3 – 0,3...1; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,4...1; $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ – 0,2...0,5; P_2O_5 – 0,2...0,5.

Химический анализ клинкера проводят по методике, регламентированной ГОСТ 5382–91. При этом определяют обычно общее процентное содержание оксидов кальция, как связанного, так и находящегося в свободном состоянии; кремния SiO_2 ; полуторных оксидов Fe_2O_3 и Al_2O_3 ; оксида магния MgO ; серного ангидрида SO_3 ; оксидов щелочных металлов Na_2O и K_2O , а также нерастворимого остатка и потерь при прокаливании.

Повышенное содержание *оксида кальция* (при условии обязательного его связывания в химические соединения с кислотными окислами) обуславливает обычно повышенную скорость твердения портландцемента, его высокую конечную прочность, но несколько пониженную водостойкость. Цементы с повышенным содержанием кремне-

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

При повышенном количестве Al_2O_3 а, следовательно, и алюминатов в составе цементов, последние приобретают способность к ускоренному твердению в начальные сроки. Цемент при повышенном содержании глинозема характеризуется меньшими водостойкостью, сульфатостойкостью и морозостойкостью.

Соединения *оксида железа* способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые оксидом железа, при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым. Они, относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, в дальнейшем достигают высокой прочности. Цементы с повышенным количеством оксида железа отличаются высокой стойкостью по отношению к действию сульфатных вод.

Повышенное содержание в клинкере *оксида магния* вызывает неравномерность изменения объема цемента при твердении. По стандарту MgO в клинкере должно быть не больше 5 %.

Ангидрид серной кислоты SO_3 в виде гипса необходим для регулирования сроков схватывания портландцемента. По ГОСТ 10178–85 его содержание ограничивается пределами 1,5...3,5 %. Более высокое содержание SO_3 может вызвать неравномерное изменение объема цемента вследствие образования гидросульфатоалюмината кальция.

Двуоксид титана TiO_2 входит в клинкер с глинистым компонентом сырьевой смеси в количестве 0,1...0,5 % . При таком его содержании он способствует лучшей кристаллизации клинкерных минералов; при содержании 2...4 % TiO_2 , замещая часть кремнезема, способствует повышению прочности цемента, а при большем содержании снижает ее.

Количество *оксида марганца* Mn_2O_3 в цементном клинкере обычно не превышает 1...2 % и существенно не влияет на физико-механические свойства цемента.

Фосфорный ангидрид P_2O_5 и *оксид хрома* Cr_2O_3 в небольшом количестве (0,1...0,3 %) оказывают легирующее действие на клинкер, увеличивая интенсивность твердения цемента в первые сроки и повышая его конечную прочность. При большем их количестве (1...2 %) скорость твердения цементов замедляется, а прочность снижается.

Щелочные оксиды $K_2O + Na_2O$ обычно присутствуют в клинкерах в количестве до 0,5...1 %, причем содержание K_2O , как правило, в несколько раз больше, чем Na_2O . Если щелочей более 1 %, то они вызывают непостоянство сроков схватывания цемента и образование выцвет-

тов на поверхности растворов или бетонов. Щелочные соединения могут явиться также причиной опасных деформаций в гидротехнических бетонах, изготовляемых на заполнителях, содержащих кремнистые сланцы, опаловидные и другие аморфные видоизменения кремнезема. Поэтому для изготовления таких бетонов рекомендуется применять цементы, содержащие не более 0,6 % щелочей (в пересчете на оксид натрия).

В клинкерах заводского изготовления при химическом анализе может обнаруживаться так называемый нерастворимый (в HCl) остаток, который состоит обычно из кварцевых частичек, не вступивших в реакцию с CaO во время обжига.

Прокаливанием проб цементов при 1000...1200 °С в процессе химического анализа определяют потери при прокаливании. Они имеют большее практическое значение для характеристики готового портландцемента, чем клинкера, так как свидетельствуют о сроке хранения вяжущего, вызвавшем частичную гидратацию клинкерных минералов и переход свободной CaO в Ca(OH)₂.

Минералогический состав клинкера. В клинкере рядового состава главные оксиды образуют силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция в виде минералов кристаллической структуры, часть их входит в стекловидную фазу. Основными минералами цементного клинкера являются алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ или C_3S и белит $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ или C_2S .

Алит – важнейший клинкерный минерал-силикат, определяющий высокую прочность, быстроту твердения и ряд других свойств портландцемента. В клинкере он содержится обычно в количестве 45...60 % [1].

По современным данным алит рассматривают как твердый раствор трехкальциевого силиката и небольшого количества MgO, Al₂O₃, P₂O₅, Cr₂O₃ и др. Хотя содержание этих примесей в трехкальциевом силикате и небольшое (обычно 2...4 %), но они определенным образом влияют на его структуру и свойства. Таким образом, следует различать *трехкальциевый силикат*, получаемый (синтезируемый) в лабораторных условиях из химически чистых компонентов, и алит, образующийся в цементном клинкере.

Трехкальциевый силикат встречается в трех полиморфных модификациях. При этом чистый C_3S обычно кристаллизуется в триклинной форме, примеси переводят структуру в моноклинную (в цементах), иногда – в тригональную. Кристаллы алита имеют обычно шестигранную или прямоугольную форму, которая хорошо просматривается в полированных шлифах клинкера и отраженном свете. В проходящем свете кристаллы алита бесцветны и имеют слабое двухпреломление с показа-

телями светопреломления $N_g = 1,723$ и $N_p = 1,1717$ и неясно выраженную спайность в одном направлении. Истинная плотность алита – 3150 кг/м^3 .

Чистый C_3S устойчив в интервале температур от $1200\dots1250$ до $1900\dots2070$ °С. Ниже указанных температур C_3S разлагается на C_2S и CaO , а при температуре выше 2070 °С – плавится. Практическое значение имеет нижняя температурная область, так как после обжига клинкера, охлаждаясь, находится некоторое время при температуре $1200\dots1250$ °С, что может вызвать его разложение и, следовательно, ухудшение качества. При обычных температурах возможность его разложения резко уменьшается вследствие большего переохлаждения [1].

На прочность и другие свойства портландцемента значительно влияет форма кристаллов алита в клинкере, их размеры, распределение по величине, степень закристаллизованности и др. Петрографические исследования показали, что клинкеры, используемые для изготовления цемента марок $600\dots700$, характеризуются разными размерами кристаллов алита с преимущественным содержанием мелких кристаллов величиной $3\dots20$ мкм. При этом важно преобладание кристаллов правильной призматической или гексагональной формы. По данным Гжимека, цементы приобретают тем большую прочность и скорость твердения, чем выше отношение длинной оси шестигранных кристаллов алита к короткой. Н.А. Торопов, Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев, М.М. Сычев, С.Д. Окороков, Л.Д. Ершов и др. установили положительное влияние на прочность портландцементов малых количеств CaSO_4 , CaF_2 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , содержащихся в сырье или специально вводимых в сырьевые смеси соединений. Присутствие их в обжигаемых смесях в количестве $0,1\dots0,5$ % оказывает легирующее действие на алит и позволяет получать цементы с повышенной активностью. Механизм их действия изучен недостаточно. Можно полагать, что эти вещества в процессе обжига способствуют образованию в клинкере кристаллов алита с наиболее благоприятной структурой и размерами и одновременно затрудняют возникновение, например C_3A , отличающегося пониженной прочностью.

Белит – второй основной минерал портландцементного клинкера, отличается медленным твердением, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении портландцемента.

Белит, как и алит, представляет собой твердый раствор β -двухкальциевого силиката ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и небольшого количества ($1\dots3$ %) таких примесей, как Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др. Он содержится в клинкерах обычных портландцементов в количестве $15\dots30$ % и обозначается формулой $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (т. е. без учета примесей) [1].

Важным свойством белита является его полиморфизм. Установлено существование четырёх полиморфных форм двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$: $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. По Н.А. Торопову, имеется еще пятая модификация – $\beta'\text{-C}_2\text{S}$. Полиморфная α -модификация устойчива в пределах температур от 2130 (температура плавления) до 1425 °С, ниже которой переходит в α' -форму.

В промышленных клинкерах вследствие трудности стабилизации $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ практически не обнаруживается. $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ стабилен в области 1425...830 °С (по Персу). При более низкой температуре в условиях медленного охлаждения кристаллическая решетка чистого $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ перестраивается в решетку стабильного при низких температурах $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. При быстром охлаждении $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ переходит при 670 °С в $\beta\text{-C}_2\text{S}$, нестабильный при всех температурах и склонный к переходу в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, особенно при 525 °С и ниже. Однако этому переходу препятствуют некоторые примеси, внедряющиеся в кристаллическую решетку $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в количестве 1...3 %. Роль примесей-стабилизаторов могут выполнять Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O и K_2O , Cr_2O_3 и др. Вместе с тем стабильность значительно возрастает и вследствие резкого охлаждения белита до обычных температур [1].

Переход $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ сопровождается увеличением абсолютного объема примерно на 10 %; в результате зерна материала растрескиваются и он рассыпается в порошок, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ при температурах до 100 °С практически не взаимодействует с водой и, следовательно, не обладает вяжущими свойствами. Лишь при тепловлажностной обработке при 150...200 °С в автоклавах он проявляет слабые вяжущие свойства. Плотность $\beta\text{-C}_2\text{S}$ равна 3,28, а $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ – 2970 кг/м³.

Таким образом, C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ термодинамически неустойчивы при обычных температурах, что является причиной их активности при взаимодействии с водой.

Гидравлическая активность белита зависит от строения кристаллов (их величины, плотности, наличия трещин и включений). Цементы, в которых белит представлен округлыми плотными кристаллами с зазубренными краями со средним размером 20...50 мкм, характеризуются повышенной прочностью. Расщепление кристаллов, приводящее к развитию удельной поверхности системы, способствует повышению ее гидравлической активности.

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

Алюмоферритная фаза промежуточного вещества клинкера (называемая иногда целитом), как впервые показал Н.А. Торопов, представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция разного состава, который в свою очередь зависит от состава сырьевых смесей, условий обжига и т. п. При этом возможно образование серии твердых растворов между C_6A_2F , C_4AF , C_6AF_2 и C_2F .

В клинкерах обычных портландцементов алюмоферритная фаза по своему составу близка к четырехкальциевому алюмоферриту. Поэтому C_4AF при расчетах минералогического состава цементного клинкера по химическому составу с известной условностью считают индивидуальным минералом. Плотность C_4AF равна 3770 кг/м^3 . В этой фазе часто содержится около 1 % MgO и TiO_2 [1].

Алюминаты кальция могут встречаться в промежуточном веществе клинкера в виде двух соединений: трехкальциевого алюмината C_3A и пятикальциевого трехалюмината C_5A_3 , который, по уточненным данным, имеет состав $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Однако в обычных клинкерах с высоким содержанием оксида кальция в сырьевой смеси C_5A_3 обычно отсутствует. C_3A кристаллизуется в кубической системе в виде очень мелких шестиугольников и прямоугольников; показатель его светопреломления 1,710 близок к показателям преломления алита и белита, что затрудняет его определение. Плотность C_3A равна 3040 кг/м^3 .

Клинкерное стекло обычно присутствует в промежуточном веществе в количестве 5...15 %. Такие значительные пределы колебаний определяются условиями охлаждения клинкера после выхода его из зоны спекания в печи. Стекло состоит преимущественно из CaO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В нем также присутствуют обычно MgO и щелочи.

Помимо этих основных составляющих, в клинкере содержатся также и некоторые другие кристаллические образования и, в частности, CaO и MgO в свободном состоянии. $CaO_{своб}$ обнаруживается в свежемобожженном клинкере в виде бесцветных изотропных зерен с показателем светопреломления 1,836. $CaO_{своб}$ должно быть не больше 0,5...1 %. При более высоком содержании $CaO_{своб}$ снижает качество цемента и может вызвать неравномерное изменение его объема при твердении вследствие перехода в $Ca(OH)_2$. *Оксид магния* находится в клинкере в виде минерала периклаза; в твердом растворе в алюмоферритной фазе или в трехкальциевом силикате; в клинкерном стекле. Вредное влияние MgO при содержании более 5 % на равномерность изменения объема цемента проявляется в том случае, когда он присутствует в виде кристаллов периклаза размером более 10 мкм, медленно реагирующих с водой в уже затвердевшем цементе и дающих $Mg(OH)_2$, характеризующегося увеличенной плотностью.

Щелочи (Na_2O и K_2O) присутствуют в клинкере обычно в виде сульфатов, а также входят в алюминатную и алюмоферритную фазы.

В.Ф. Журавлев показал наличие вяжущих свойств не только у силикатов, алюминатов и ферритов кальция, но также и у хромитов, марганатов, титанатов и др. По его данным, вяжущие свойства присущи соединениям, в которые вместо кальция входят другие элементы второй группы периодической системы Д.И. Менделеева, стоящие в четных рядах, т. е. Sr и Ba (кроме Be). Цементы на этих соединениях характеризуются рядом специальных свойств, ценных в практическом отношении [1].

4.2. Сырьевые материалы для производства портландцемента

Состав сырьевой смеси для производства портландцемента должен обеспечить возможность синтеза силикатов, алюминатов и алюмоферритов с заданными соотношениями между минералами. Так как все эти клинкерные минералы – кальциевые соли, то и преобладающим компонентом сырьевой смеси должны являться также соединения кальция. В природе наиболее распространены карбонаты кальция. Они являются основным сырьем цементной промышленности. Кислотные оксиды в состав сырьевой смеси вносятся с глинистыми породами. Примерное соотношение карбонатов кальция и глинистых пород чаще всего составляет 75...80 и 20...25 мас. % [2].

Карбонатные породы. Из них в цементной промышленности используют известняк, мел, известняк-ракушечник, мрамор, известковый туф и др. Эти породы состоят в основном из углекислого кальция CaCO_3 , чаще применяют известняки и мел, осадочное происхождение которых обуславливает разнообразие химического состава и физических свойств. Качество карбонатных пород зависит от структуры, количества примесей, равномерности распределения их в массе сырья. По величине зерен известняки подразделяют на грубозернистые, крупнозернистые, среднезернистые, мелкозернистые, тонкозернистые. Размеры их зерен соответственно составляют: 2...1; 1...0,5; 0,5...0,25; 0,25...0,1; 0,1...0,01 мм. Особым видом карбонатного сырья является *мергель* – осадочного происхождения переходная горная порода от известняков к глинам. Мергель представляет собой природную тонкодисперсную, равномерную смесь глинисто-песчаных веществ (20...50 %) и мельчайших частиц углекислого кальция (80...50 %). В зависимости от содержания CaCO_3 и глинисто-песчаного вещества мергели подразделяют на песчаные, глинистые и известковые. Наиболее ценное сырье – известковый мергель, содержащий 75...80 % CaCO_3 и 20...25 % глины. По хи-

мическому составу он близок к готовой портландцементной сырьевой смеси, и его использование упрощает технологию производства портландцемента. Такие мергели, в которых содержание CaCO_3 соответствует составу портландцементной сырьевой смеси, называют натуральными. По физическим свойствам мергели могут резко отличаться: одни имеют плотную структуру и высокую прочность, другие – мягкие, рыхлые.

Глинистые породы – второй основной компонент портландцементных сырьевых смесей – представляют собой осадочные землистые породы, сложенные из тонких частиц (менее 0,001 мм). Основой глин являются водные алюмосиликатные минералы. Глинистые породы подразделяют на группу каолинитов с преобладанием минерала каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; группу монтмориллонитов, включающую минералы: монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$, бейделит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нонтронит $(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; группу глинистых гидрослюдов – минералов; близких по составу и структуре к монтмориллонитам, однако в состав этой группы входят до 4...10 % щелочных ионов.

Характерный признак кристаллических решеток всех глинистых минералов – слоистое строение. Внутри слоев между ионами существует прочная ионная и ковалентная связь, а между ионами пакетов – слабая связь за счет остаточных сил. Это обуславливает способность глин расщепляться на тонкие частицы, самопроизвольно диспергироваться в воде, набухать, поглощая между пакетами молекулы воды.

Глинистое сырье имеет разнообразный минералогический и гранулометрический состав даже в пределах одного месторождения. Химический состав легкоплавких глин характеризуется наличием трех оксидов (мас. %): SiO_2 60...80, Al_2O_3 5...20 и Fe_2O_3 3...15. В небольших количествах в глинах могут содержаться CaO и MgO в виде углекислых солей. Присутствуют и растворимые соли, содержащие Na_2O и K_2O . Эти примеси, а также MgO нежелательны. Их содержание в глинах должно быть по возможности минимальным. При обжиге труднее всего вступают во взаимодействие крупный кристаллический кварцевый песок, крупные частицы полевых шпатов и слюды. В связи с этим количество крупных фракций более 0,2 мм не должно превышать 10 % [3].

Глинистые породы существенно отличаются по структуре и физическим свойствам. Основная их разновидность – *глина* – осадочная горная порода, образующая с водой пластичное тесто и сохраняющая после высыхания приданную ему форму. Глина содержит не менее 50 % частиц размером меньше 0,01 мм, в том числе не менее 25...30 % частиц меньше 0,001 мм. Плотность глины 1,7...2,1 г/см³, естественная влажность 50...30 %.

Наряду с глиной в цементной промышленности используют суглинки, лесс, глинистый сланец. *Суглинки* – глинистые породы, содержащие повышенное количество кварца. Они включают 30...40 % частиц менее 0,01 мм, в том числе 10...30 % частиц менее 0,001 мм.

Корректирующие добавки. Только при особо благоприятном химическом составе сырьевых материалов портландцементная сырьевая смесь заданного состава может быть приготовлена из двух компонентов – карбонатного и глинистого. В большинстве случаев требуемую смесь из двух компонентов получить практически не удастся, и поэтому применяют третий или даже четвертый компонент – корректирующие добавки, содержащие значительное количество одного из оксидов, недостающих в сырьевой смеси. В качестве железистых добавок обычно используют пиритные огарки с сернокислотных заводов, реже – колошниковую пыль доменных печей. Глиноземистыми добавками являются богатые глиноземом маложелезистые глины, боксит. Кремнеземистыми добавками являются кварцевые пески, опока, трепел. Содержание оксидов в корректирующих добавках должно быть: железистых Fe_2O_3 не менее 40 %; кремнеземистых SiO_2 не менее 70 %; глиноземистых Al_2O_3 не менее 30 %. Железистые добавки применяют на большинстве цементных заводов, кремнеземистые добавки – значительно реже, а глиноземистые – только в единичных случаях при использовании в качестве сырьевого компонента белитового шлама.

Побочные продукты и отходы других отраслей промышленности, используемые в качестве сырья в цементном производстве. Ряд побочных продуктов других отраслей промышленности достаточно близок по химическому составу цементной сырьевой смеси. Они могут заменять в ее составе глинистый и частично карбонатный компоненты. Как правило, такие побочные продукты проходят тепловую обработку в основном производстве, не содержат $CaCO_3$ и могут даже включать ряд клинкерных минералов. Поэтому введение их в состав сырьевых смесей позволяет снизить температуру обжига и повысить производительность печей. Наибольшее применение в цементной промышленности нашли доменные шлаки, топливные золы, нефелиновый (белитовый) шлам.

Доменные шлаки образуются при полном расплавлении в домне исходных компонентов шихты: руды и флюса – в восстановительной среде. Выход доменных шлаков составляет 40...60 % массы чугуна. Минералогический состав доменных шлаков представлен в основном силикатами и алюмосиликатами кальция.

Топливные золы образуются при сжигании топлива. Термическое воздействие на неорганическую (минеральную) часть топлива приводит к образованию твердых зерен различных соединений. Мелкие и легкие

частицы с удельной поверхностью 150...300 м²/кг уносятся из топки газами. По химическому составу 85...90 % золы состоят из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния.

Нефелиновый (белитовый) шлак – отход комплексной переработки апатито-нефелиновых пород в глинозем, соду, поташ. Химический состав шлама, мас. %: SiO₂ 26...30; Al₂O₃ 2,2...6,5; Fe₂O₃ 2,1...5,5; CaO 52...59; MgO 2...2,5; Na₂O 1...2,5. Поскольку этот шлак прошел термообработку, он состоит в основном из двухкальцевого силиката – минерала, входящего в состав цементного клинкера.

Использование в цементной промышленности побочных продуктов и отходов других отраслей – крупный шаг в разработке безотходной технологии, способствующий экологической защите и охране окружающей среды. Пригодность промышленных отходов как компонента сырьевой смеси в каждом конкретном случае определяется на основании специальных исследований. Их использование связано с рядом сложностей. Молотые шлаки и нефелиновый шлак вызывают загустевание сырьевых цементных шламов, оседание крупных частиц. Повышенное содержание щелочей в нефелиновом шламе может вызывать снижение качества цемента.

В конечном счете, выбор компонентов сырьевой смеси и их соотношения определяется заданным составом портландцементного клинкера и содержанием в исходном сырье вредных примесей. Требования по ограничению их содержания в сырьевой смеси должны строго соблюдаться. Содержание P₂O₅ в сырьевой смеси не должно превышать 0,3 %, TiO₂ – 1,3 %. Содержание MgO, SO₃ и щелочей ограничивается с учетом вида используемого топлива [3].

В соответствии с ГОСТ 31108–2003 для производства цемента применяют портландцементный клинкер, минеральные добавки, указанные в табл. 4.2, гипс или другие материалы, содержащие сульфат кальция, для регулирования сроков схватывания. В цемент могут быть введены специальные добавки для регулирования отдельных строительно-технических свойств цемента и технологические добавки для улучшения процесса помола и (или) облегчения транспортирования цемента по трубопроводам.

Суммарное содержание трехкальцевого и двухкальцевого силикатов (3CaO·SiO₂ + 2CaO·SiO₂) в клинкере должно быть не менее 67 % массы клинкера, а массовое отношение оксида кальция к оксиду кремния (CaO/SiO₂) – не менее 2,0. Содержание оксида магния MgO в клинкере не должно быть более 5,0 % массы клинкера.

В качестве минеральных добавок – основных компонентов цемента – применяют гранулированный шлак, активные минеральные добавки –

пуццоланы (природные или искусственные пуццоланы, топливные золы, в том числе кислые или основные золы-уноса, микрокремнезем, глиеж и обожженные сланцы) и добавку-наполнитель – известняк по соответствующей нормативной документации.

Содержание карбоната кальция CaCO_3 в известняке, рассчитанное по содержанию оксида кальция CaO , должно быть не менее 75 % массы известняка, содержание илестых и глинистых примесей не должно быть более 1 %.

Потери массы при прокаливании ($\Delta m_{\text{пр}}$) золы-уноса в течение одного часа не должна быть более 5 %. Золо-уноса, характеризующиеся $\Delta m_{\text{пр}}$ свыше 5 % до 7 %, применяют при условии, если выполняются требования к долговечности, особенно морозостойкости цемента, и сочетаемости с добавками, с помощью которых обеспечиваются требования к бетонам и растворам, установленные нормативами, учитывающими климатические факторы района использования. Для цементов, содержащих золы-уноса с $\Delta m_{\text{пр}}$ свыше 5 % до 7 %, предельное значение 7 % указывают на упаковке и в товаросопроводительной документации. Активные минеральные добавки при испытаниях по ГОСТ 25094–94 должны удовлетворять требованиям табл. 4.1.

Таблица 4.1
Требования к активным минеральным добавкам по ГОСТ 25094-94

Наименование показателя	Значение показателя
Значимость различия между прочностью на сжатие цемента с активной минеральной добавкой и с песком (значение t-критерия), более	2,07
Конец схватывания, сут, не позднее	7
Водостойкость, сут, не менее	3

В качестве вспомогательных компонентов цемента могут применяться любые минеральные добавки. Вспомогательные компоненты не должны существенно повышать водопотребность цемента, а также снижать долговечность бетона или защиту арматуры от коррозии.

В качестве регулятора сроков схватывания применяют камень гипсовый или гипсоангидритовый или другие материалы, содержащие в основном сульфат кальция, по соответствующей нормативной документации. В качестве специальных и технологических добавок применяют органические или неорганические материалы по соответствующей нормативной документации.

Суммарное количество этих добавок не должно превышать 1,0 % массы цемента. Количество органических добавок в сухом состоянии не должно превышать 0,5 % массы цемента. Добавки не должны вызывать коррозию арматуры или ухудшать свойства цемента или изготовленного на его основе бетона или раствора [4].

4.3. Производство портландцемента

Производство портландцемента включает ряд технологических операций, которые можно разделить на две основные группы. Первая – это операции по производству клинкера, вторая – измельчение клинкера совместно с гипсом, а в ряде случаев и с другими добавками, т. е. приготовление портландцемента. Получение клинкера – наиболее сложный и энергоемкий процесс, требующий больших капитальных и эксплуатационных затрат. Доля клинкера в стоимости портландцемента достигает 70...80 %. Производство клинкера состоит из *добычи* сырьевых материалов, *дробления*, *помола* и *смешивания* их в определенном соотношении, *обжига* сырьевой смеси и *магазинирования* клинкера.

Комплекс операций по получению из клинкера портландцемента включает следующие технологические процессы: *дробление* клинкера, *сушку* минеральных добавок, *дробление* гипсового камня, *тонкое измельчение клинкера* совместно с активными минеральными добавками и гипсом, *складирование*, *упаковку* и *отправку* цемента потребителю. Даже в пределах одного месторождения химико-минералогический состав сырья меняется в широких пределах. Поэтому получение сырьевой смеси постоянного состава – сложная задача. С другой стороны, перерабатываемое цементной промышленностью сырье отличается не только составом, но и физико-техническими свойствами (влажностью, прочностью и т. д.). Для каждого вида сырья должен быть выбран такой способ подготовки, который обеспечивал бы тонкое измельчение и равномерное перемешивание компонентов шихты с минимальными энергетическими затратами. Это послужило причиной появления в цементной промышленности трех способов производства, отличающихся технологическими приемами подготовки сырьевых смесей – мокрого, сухого и комбинированного.

При *мокрой* способе тонкое измельчение сырьевой смеси производят в водной среде с получением шихты и в виде водной суспензии – шлама влажностью 38...50 %.

При *сухом* способе сырьевую шихту готовят в виде тонкоизмельченного сухого порошка, поэтому перед помолом или в процессе его сырьевые материалы высушивают.

Комбинированный способ может базироваться как на мокром, так и на сухом способе приготовления шихты. В первом случае сырьевую смесь готовят по мокрому способу в виде шлама, а затем обезвоживают на фильтрах до влажности 16...18 % и подают на обжиг в печи в виде полусухой массы. Во втором варианте сырьевую смесь готовят по сухому способу, а затем гранулируют с добавкой 10...14 % воды и подают на обжиг в виде гранул диаметром 10...15 мм. Каждый способ производства может быть реализован в виде нескольких технологических схем, отличающихся как последовательностью операций, так и видом используемого оборудования. Выбор конкретной технологической схемы определяется свойствами перерабатываемого сырья (твердостью, однородностью, влажностью) [3].

Мокрый способ производства. На цементных предприятиях при подготовке сырьевой смеси по мокрому способу в большинстве случаев используют твердый карбонатный (известняк) и мягкий глинистый (глина) компоненты. Принципиальная технологическая схема получения портландцемента представлена на рис. 4.1.

Известняк как более твердый материал предварительно подвергается дроблению, а пластичная глина измельчается в присутствии воды в специальных аппаратах (болтушках или мельницах-мешалках). Окончательное тонкое измельчение с получением однородной смеси известняка, глиняного шлама и корректирующих добавок происходит в шаровых трубных мельницах. Хотя компоненты дозируют в мельницы в заданном соотношении, из-за колебаний их химико-минералогических характеристик не удается получить в мельнице шлам состава, отвечающего установленным параметрам. Поэтому необходима специальная технологическая операция по корректировке его состава. После проверки соответствия состава шлама заданным показателям его подают на обжиг во вращающуюся печь, где завершаются химические реакции, приводящие к получению клинкера. Затем клинкер охлаждается в холодильнике и поступает на склад, где также хранятся гипс и активные минеральные добавки. Эти компоненты предварительно должны быть подготовлены к помолу. Активные минеральные добавки высушивают до влажности не более 1 %, гипс подвергают дроблению. Совместный тонкий размол клинкера, гипса и активных минеральных добавок в шаровых трубных мельницах обеспечивает получение цемента высокого качества. Из мельниц цемент поступает в склады силосного типа. Отгружают его либо навалом (в автомобильных и железнодорожных цементовозах), либо упакованным в многослойные бумажные мешки.

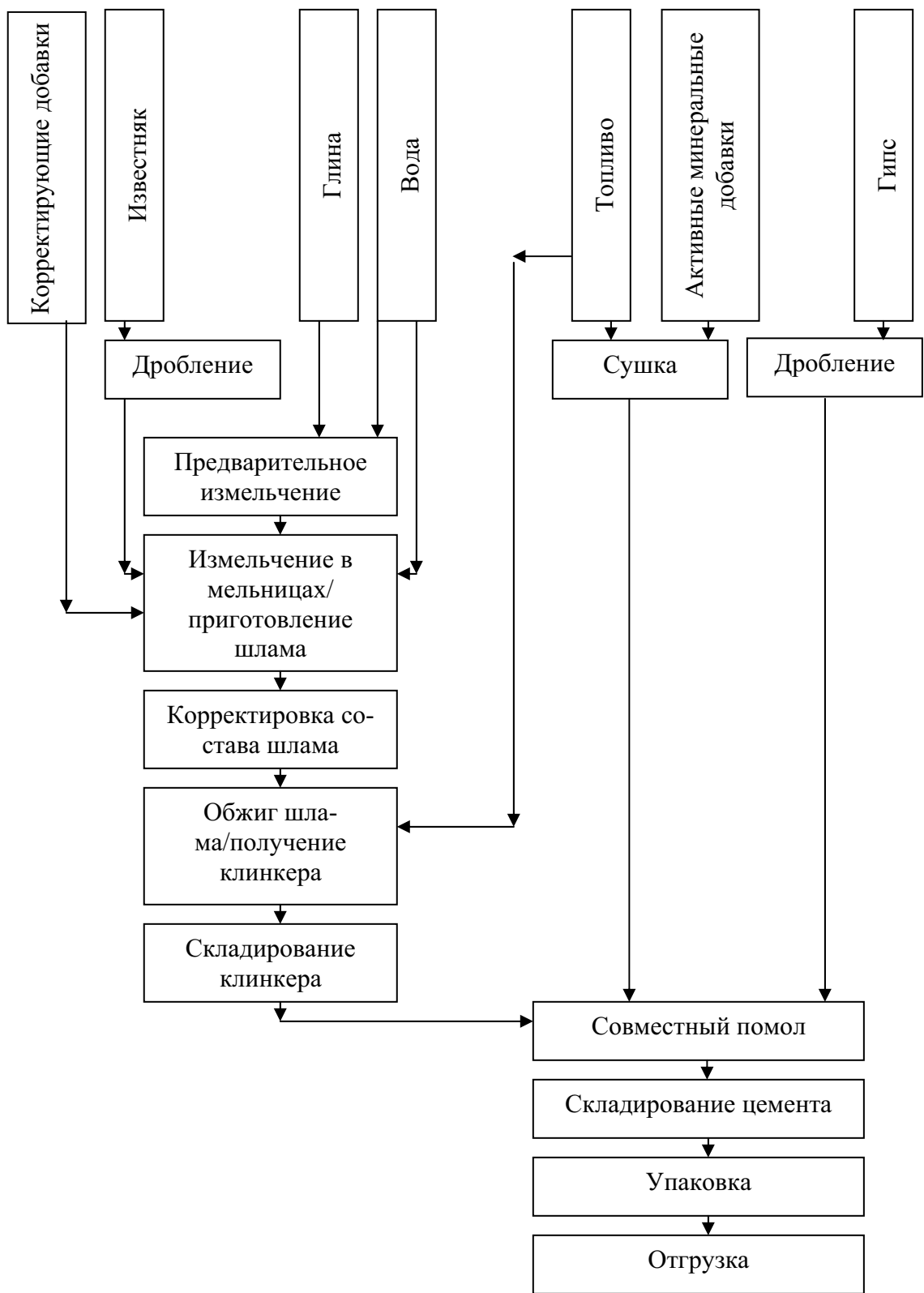


Рис. 4.1. Принципиальная технологическая схема получения портландцемента по мокрому способу

При приготовлении шлама из двух мягких (мела и глины) и двух твердых компонентов (известняка и глинистого мергеля) последовательность основных технологических операций не меняется. Однако особенности свойств измельченного сырья и стремление к выбору наименее энергоемких технических решений обуславливают существенные отличия способов измельчения компонентов.

В водной среде облегчается измельчение материалов и улучшается их перемешивание. Кроме того, при мокром способе упрощается транспортировка шлама и улучшаются санитарно-гигиенические условия труда. В настоящее время этим способом выпускается около 85 % клинкера в России. В то же время введение в шлам значительного количества воды (30...50 % массы шлама) обуславливает резкое повышение расхода теплоты на ее испарение. В результате расход теплоты при мокром способе на 30...40 % выше, чем при сухом способе. Кроме того, при мокром способе возрастают габариты и соответственно металлоемкость печей [3].

Сухой способ производства. Последовательность технологических операций производства портландцемента сухим способом такая же, как и при мокром, однако при подготовке сырьевых смесей имеются существенные отличия, зависящие от влажности и твердости сырья. При переработке сырья повышенной твердости и умеренной влажности принципиальная технологическая схема имеет вид, представленный на рис. 4.2.

Высокая твердость измельчаемых материалов требует предварительного их дробления. Тонкое измельчение материалов может производиться при влажности не более 1 %. В природе такое сырье практически не встречается, поэтому обязательная операция сухого способа производства – сушка. Желательно совмещать ее с размолотом сырьевых компонентов.

На большинстве предприятий, работающих по сухому способу производства, в шаровой трубной мельнице совмещаются процессы сушки, тонкого измельчения и перемешивания всех компонентов сырьевой смеси. Из мельницы сырьевая смесь выходит в виде тонко дисперсного порошка – сырьевой муки, в железобетонных силосах производятся корректировка ее состава до заданных параметров и гомогенизация перемешиванием сжатым воздухом. Готовая сырьевая смесь поступает на обжиг. Вращающиеся печи сухого способа производства оборудованы запечными теплообменными устройствами. В них за несколько десятков секунд сырьевая смесь нагревается до 700...800 °С, дегидратируется и частично декарбонизируется. Завершается обжиг клинкера во вращающейся печи.

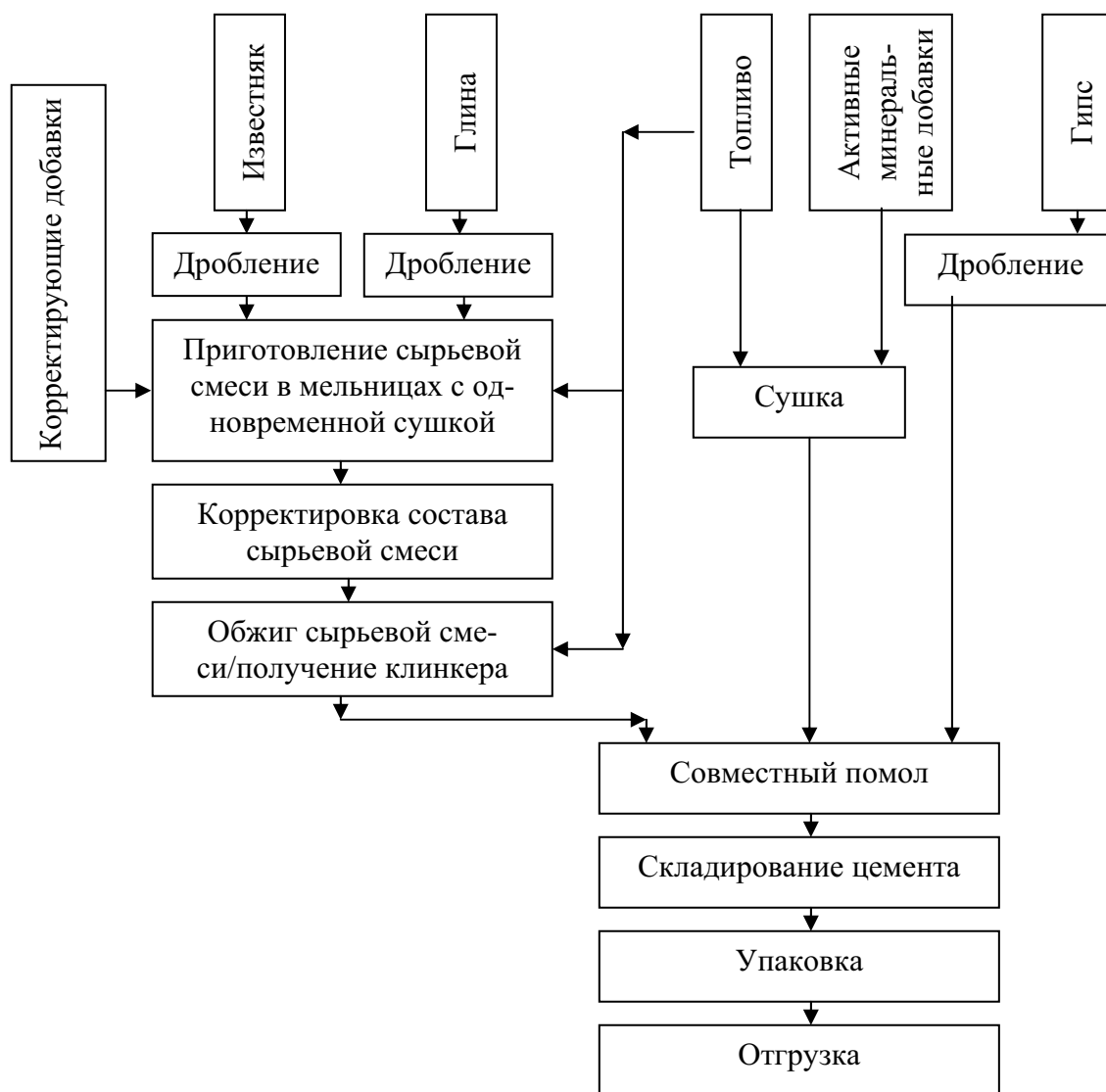


Рис. 4.2. Принципиальная технологическая схема получения портландцемента по сухому способу

Приготовление сырьевой смеси в виде порошка усложняет технологическую схему. Увеличивается число энергоемкого оборудования, более «капризного» при эксплуатации. Сложнее при сухом способе обеспечить санитарные условия и охрану окружающей среды. Но решающим его преимуществом является снижение расхода теплоты на обжиг клинкера. Кроме того, на 35...40 % уменьшается объем печных газов, что соответственно снижает стоимость обеспыливания и дает больше возможностей по использованию теплоты отходящих газов для сушки сырья.

Важнейшее преимущество сухого способа – более высокий съем клинкера с 1 м³ печного агрегата. Это позволяет проектировать и строить печи по сухому способу в 2–3 раза более мощные, чем по мокрому. При использовании мощных печей он обеспечивает снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера примерно вдвое, уменьшение себестоимости продукции на 10 %, сокращение капиталовложений при строительстве предприятий на 50 %. Это обусловило интенсивное его распространение в мировой цементной промышленности. Однако надо учитывать, что возможности применения сухого способа ограничены влажностью перерабатываемого сырья. Переработка сырья с влажностью более 20...25 % по сухому способу связана с высокими расходами теплоты на сушку, и этот способ становится неэкономичным [3].

Комбинированный способ производства. Перспективна технологическая схема комбинированного способа производства, представленная на рис. 4.3.

Такая схема позволяет использовать преимущества подготовки сырьевой смеси по мокрому способу и одновременно снизить расход теплоты на обжиг. При этом почти на 30 % уменьшается расход топлива и примерно на 10 % – капитальные затраты по сравнению с мокрым способом, но на 15...20 % повышается расход электроэнергии. Такая схема – наиболее реальный путь снижения расхода топлива предприятиями, работающими на сырье высокой влажности. Принципиальное отличие этой схемы от схемы сухого способа – это появление дополнительной технологической операции – грануляции сырьевой смеси, осуществляемой с добавкой 10...14 % воды. Гранулированную смесь с размером зерен 10...15 мм обжигают в шахтных печах или печах с конвейерными кальцинаторами.

Этот способ требует несколько больше, чем сухой, расхода теплоты, необходимой на испарение введенной во время грануляции воды; не всякая сырьевая смесь способна давать прочные гранулы, не разрушающиеся при обжиге; сложна конструкция используемых печных агрегатов. В то же время обжиг гранулированного сырья позволяет стабилизировать режим работы печей, улучшить теплообмен, повысить качество клинкера. Таким образом, каждый способ производства портландцемента имеет свои достоинства и недостатки. Преобладание того или иного способа в разных странах определяется технико-экономическими особенностями развития цементной промышленности [3].

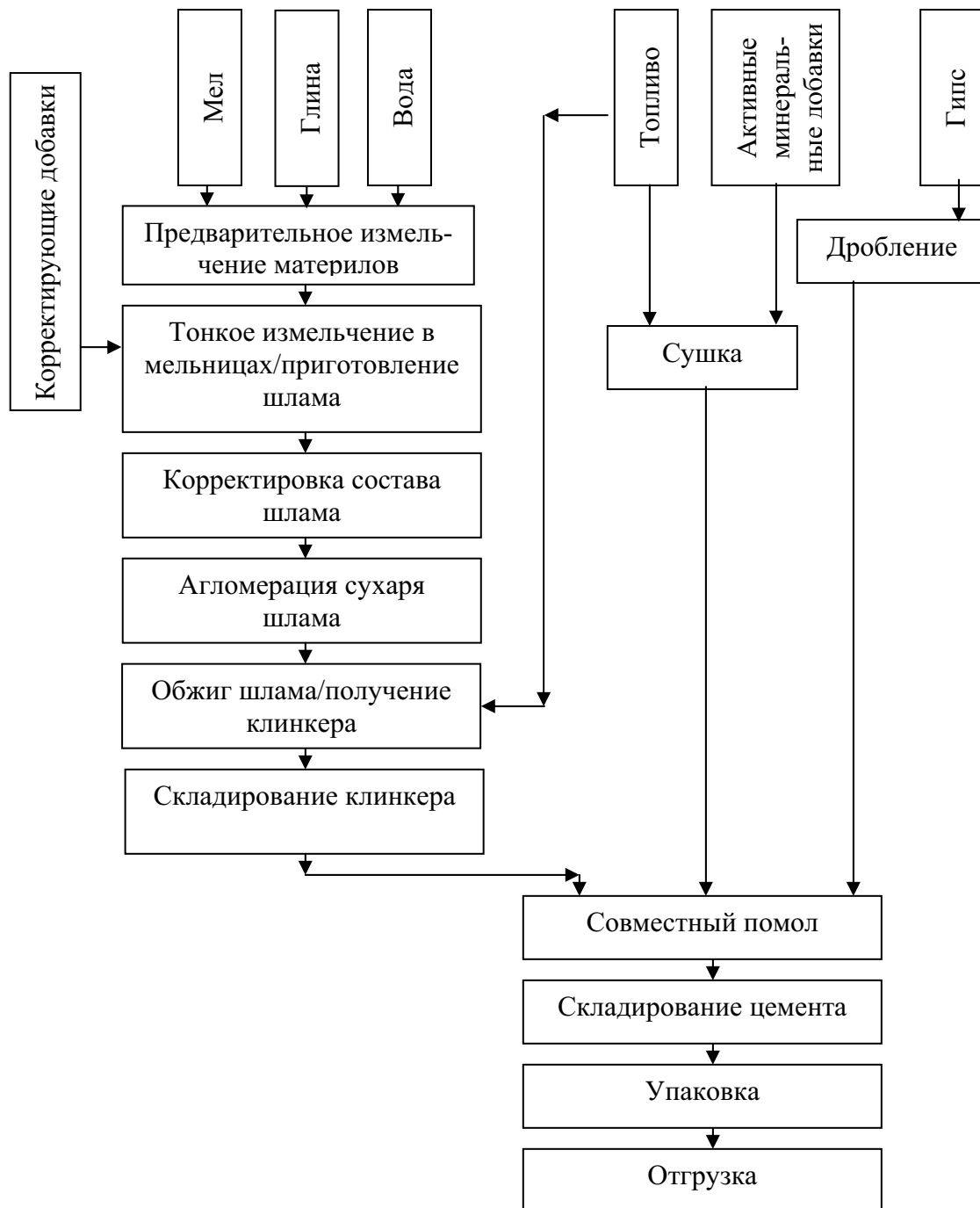


Рис. 4.3. Принципиальная технологическая схема получения портландцемента комбинированным способом

4.3. Гидратация и твердение портландцемента

Портландцемент аналогично большинству вяжущих веществ активно вступает во взаимодействие с водой. В результате гидратации и

гидролиза исходного зерна вяжущего протекают очень сложные превращения: появление новых гидратных фаз, их взаимодействие с образованием первичного каркаса из новообразований, дальнейшее формирование цементного камня, рост его прочности. *Основными стадиями процесса гидратации и твердения портландцемента* являются: растворение с поверхности зерна кристаллов минералов клинкера в воде с образованием пересыщенных водных растворов, кристаллизация из таких растворов новых соединений, содержащих воду (кристаллогидратов), перекристаллизация образовавшихся кристаллогидратов во времени в более стабильные для данных температурно-влажностных условий соединения, формирование физической структуры цементного камня.

Гидратация клинкерных минералов. Механизм и скорость протекания химических реакций гидратации клинкерных минералов, состав кристаллов новообразований, кинетика формирования физической структуры твердеющего цементного камня зависят от целого ряда факторов: дисперсности исходного вяжущего, соотношения между твердой и жидкой фазой твердеющей системы, ее химического состава, температуры, давления и др. Физико-химические свойства затвердевшего цементного камня зависят от вида и количества различных составляющих его кристаллогидратов, размера и формы образовавшихся кристаллов новообразований, количества и размера пор, степени гидратации исходного цемента и других факторов.

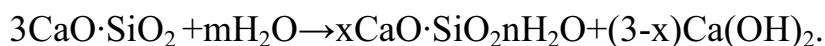
В момент затворения порошка портландцемента водой все имеющиеся в нем клинкерные минералы, а также гипс начинают активно взаимодействовать с водой независимо друг от друга, причем наиболее активны поверхности кристаллов, имеющих дефекты структуры (за счет образования ненасыщенных связей при резком охлаждении клинкера, дефектов, приобретенных кристаллом при помоле, и т. д.) [3].

Вводимый при помолу двуводный гипс, как уже отмечалось, может при повышении температуры цемента частично или полностью дегидратироваться, переходя в β -полугидрат или даже в обезвоженный полугидрат. При затворении водой эти формы гипса будут интенсивно растворяться в воде, образуя насыщенный по отношению к полуводной форме и пересыщенный по отношению к двуводной форме раствор, из которого CaSO_4 будет активно реагировать с C_3A , образуя трехсульфатную форму гидросульфатоалюмината кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$) и снижая скорость гидратации C_3A , улучшая этим сроки схватывания цемента. При определенных условиях двуводный гипс может перекристаллизовываться из пересыщенных растворов в твердеющей системе.

Раствор постепенно насыщается катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , анионами SO_4^{2-} , OH^- и т. д., при этом он пересыщается относи-

тельно некоторых растворенных в нем соединений, которые, присоединяя диполи воды, образуют первичные зародыши гидратированных соединений – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_xH_x , $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_2$ и др.; наличие в растворе гидратированных ионов $\text{Ca}(\text{OH})^+$, H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ и т. д. ускоряет пересыщение водных растворов некоторыми из них, в результате чего они кристаллизуются из таких растворов на первичных зародышах.

Процесс твердения портландцемента в основном зависит от скорости гидратации составляющих его минералов: силикатов, алюминатов и ферритов кальция и образования первичного каркаса цементного камня из гидратных новообразований. Сразу после затворения водой при нормальной температуре (20 ± 3 °С) трехкальциевый силикат (C_3S) подвергается гидролитической диссоциации по уравнению



Коэффициенты в этом уравнении, как и состав конечных продуктов, зависят от состава исходного C_3S , водотвердого отношения (В/Т), температуры и продолжительности твердения, причем при длительном твердении состав и физико-химические показатели (структура, оптические, термографические, рентгеноструктурные т. д.), прочность, микротвердость новообразований могут меняться в значительных пределах.

Установлено, что продукты гидратации C_3S при нормальной температуре имеют переменный состав, условно отвечающий формуле C_2SH_2 , который колеблется в пределах $(1,7 \dots 2)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \cdot (2 \dots 4)\text{H}_2\text{O}$, причем он устойчив только в растворах, насыщенных и пересыщенных по отношению к гидроксиду кальция [3].

При повышении температуры твердения до $80 \dots 120$ °С (пропаривание в атмосфере насыщенного пара с температурой до 100 °С при атмосферном давлении или запаривание в автоклаве при давлении до $0,2$ МПа) C_3S гидратируется с образованием гидрасиликата $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$; в интервале температур $120 \dots 175$ °С образуется $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, при $175 \dots 200$ °С возникает смесь $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$, C_3SH_2 , в которой преобладает одно из указанных соединений, а выше 200 °С смесь в основном состоит из C_2SH_2 .

Гидролиз и гидратация зерна C_3S протекают по мере проникания воды под образующуюся пленку из продуктов гидратации, которая из-за образования большего количества (по объёму) продуктов гидратации периодически отслаивается, облегчая доступ воды к новым, непрореагировавшим слоям материала. Первичные кристаллы гидросиликатов уже через 1 ч после начала гидратации и образования гелеобразной пленки на поверхности кристаллов C_3S достигают около $0,1$ мкм. Уста-

новлено, что при нормальной температуре через 1 сут степень гидратации C_3S обычно составляет 25...35 %, через 10 сут – 55...65 %, через 28 сут – 75...80 %; при этом размер образующихся кристаллов гидросиликатов кальция составляет менее 1 мкм, а их общая удельная поверхность достигает 350...450 м²/г (при удельной поверхности исходного порошка C_3S 3000...3500 см²/г). Взаимодействуя с водой при нормальной температуре, C_2S гидратируется практически без гидролиза с образованием гидросиликатов кальция C_2SH_2 и $CSH(B)$, аналогичных образующимся при гидратации (гидролизе) C_2S , но при этом не наблюдается существенного выделения $Ca(OH)_2$. При повышенных температурах гидратации образуются в основном $C_2SH(A)$ и $C_2SH(C)$.

Продукты гидратации образуют на поверхности зерен исходного C_2S плотные пленки, препятствующие прониканию воды в глубь реагирующей частицы. В зависимости от условий твердения, строения исходных кристаллов и ряда других причин степень гидратации зерен C_2S через 1 сут может составлять 5...10 %, через 10 сут – 10...20 %, через 28 суток – 30...50 %. Полная гидратация частиц размером 40...60 мкм при нормальных условиях наступает через 5–6 лет. Иногда наблюдаются частично или полностью непрореагировавшие кристаллы белита в клинкерных зернах цемента, твердевшего в воздушно-влажной (реже водной) среде в течение 30–50 лет и более.

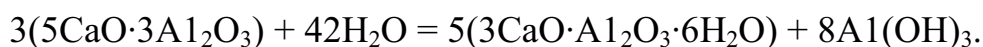
Взаимодействие C_3A с водой протекает очень активно, и в зависимости от условий гидратации (водо-твердое отношение, концентрация $Ca(OH)_2$ в растворе, температура и др.) образуются гидроалюминаты кальция различного состава; начальную стадию гидратации C_3A при температуре ниже 20 °С можно описать уравнением



В зависимости от состава конечных продуктов тепловой эффект реакции образования гидроалюминатов кальция изменяется от 840 до 1000 кДж/кг. Образовавшиеся кристаллы гексагональной формы гидроалюминатов C_2AH_8 и C_4AH_{19} неустойчивы и с течением времени постепенно перекристаллизуются в кубический C_3AH_6 . Этот процесс значительно ускоряется при повышении температуры твердеющей массы выше 25 °С [3].

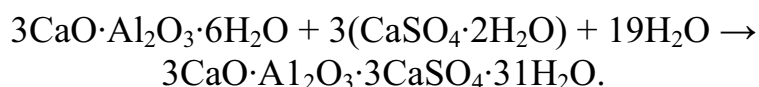
Имеющийся в портландцементном клинкере в небольшом количестве минерал C_5A_3 при взаимодействии с водой подвергается гидролизу, образуя сначала гидроалюминат состава C_2AH_8 , переходящий в устойчивый кубический C_3AH_6 , причем в процессе реакции в твердую фазу

выделяется гель гидроксида алюминия. Реакцию можно записать в следующем виде:



Образующиеся в процессе гидратации алюминатов кальция гексагональные новообразования типа $\text{C}_2\text{АН}_8$ и $\text{C}_4\text{АН}_{19}$ или кубический $\text{C}_3\text{АН}_6$ представляют собой очень рыхлую пленку на поверхности зерна гидратирующегося $\text{C}_3\text{А}$, которая не препятствует прониканию вглубь него воды к непрореагировавшим с водой поверхностям. В результате интенсивного протекания реакции гидратации возможно местное повышение температуры до значительных величин (50°C и выше), что способствует образованию наиболее устойчивой формы кубического $\text{C}_3\text{АН}_6$, минуя промежуточные стадии гидратации. Установлено, что за 1 сутки гидратации может прореагировать с образованием гидроалюминатов кальция 70...80 % исходного $\text{C}_3\text{А}$.

Образующиеся гидроалюминаты кальция взаимодействуют с находящимся в растворе гипсом с образованием кристаллов этtringита игольчатой или призматической формы, при этом взаимодействие трехкальциевого гидроалюмината $\text{C}_3\text{АН}_6$ с гипсом можно описать уравнением



После полного усвоения из раствора сульфата кальция этtringит в присутствии $\text{C}_3\text{АН}_6$ и других гидроалюминатов кальция перекристаллизовывается, переходя в низкосульфатную форму состава $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, образуя при этом кристаллогидраты в виде гексагональных пластинок. При увеличении в растворе концентрации ионов SO_4^{-2} процесс может идти в обратном направлении. Наличие в растворе ионов SO_4^{-2} в начальный период гидратации снижает скорость гидратации $\text{C}_3\text{А}$, замедляя тем самым сроки схватывания цемента.

Четырехкальциевый алюмоферрит $\text{C}_4\text{АФ}$ при взаимодействии с водой подвергается гидролизу с образованием в среде, насыщенной гидроксидом кальция, трех- или четырехкальциевого гидроалюмината и гидроферрита кальция. Взаимодействие $\text{C}_4\text{АФ}$ с водой при нормальной температуре можно описать уравнением



причем образующийся гидроалюминат может содержать некоторое количество оксида железа, замещающего оксид алюминия, и соответствовать формуле $C_3(AF)H_6$. При этом состав гидратного новообразования может соответствовать одному из соединений, лежащих в пределах ряда твердых растворов $C_3AH_6 - C_3FH_6$. Продуктом гидратации может также быть гель $Fe(OH)_3$. Образовавшийся в результате гидролиза алюмоферрита CFH_n , поглощая из раствора дополнительное количество извести, может переходить в более высокоосновное соединение [3].

В твердеющем цементе возможно также образование трехсульфатной формы гидросульфоферрита $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ и его твердых растворов с трехсульфатной формой гидросульфоалюмината кальция.

Стекловидная фаза цемента активно гидратируется с образованием твердых растворов алюмоферритов кальция состава $C_3(AF)H_6$ и гидрогранатов с общей формулой $C_3(A,F)S_xH_{(6-2x)}$. Эти соединения образуются при обычных условиях, но достаточно отчетливая их кристаллизация наблюдается при термовлажностной обработке цемента в автоклаве при $100 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Содержащаяся в клинкере до 1,5 % пережженная «свободная» известь может образовывать плотные кристаллы и гидратироваться в $Ca(OH)_2$ – портландит очень медленно (иногда через несколько лет после изготовления изделия) 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 при гидратации в $Mg(OH)_2$ (брусит) даже через десяти одной из основных причин разрушения сооружения. Содержание MgO в клинкере должно быть не более 5 %. При содержании MgO в клинкере менее 5 % и быстром охлаждении клинкера он в основном входит в виде включений или твердых растворов в состав белита, промежуточной фазы и клинкерного стекла, не образуя крупных кристаллов самостоятельной фазы и не представляя опасности для сооружений.

Теории твердения портландцемента. В 1882 г. французский ученый Ле Шателье предложил для объяснения физических процессов, протекающих при твердении вяжущих веществ, так называемую *кристаллизационную теорию твердения*, согласно которой все безводные минералы портландцементного клинкера, обладая большей по сравне-

нию с продуктами их гидратации растворимостью в воде затворения, образуют насыщенные растворы исходных безводных веществ. Эти минералы, присоединяя к себе воду (гидратируясь), пересыщают этот раствор гидратированной фазой и выпадают из него в виде кристаллогидратов, которые образуют первичные кристаллы (зародыши), а на них происходит выделение кристаллогидратов данного состава и рост этих кристаллов. При гидратации растворенных в воде безводных кристаллов снижается их концентрация в растворе, благодаря чему в него переходят новые порции безводного вещества с поверхности гидратирующихся кристаллов. В зависимости от условий среды, образовавшиеся в растворе кристаллогидраты, выделяясь из нее, участвуют в росте ранее образовавшихся кристаллов или выпадают в виде новых зародышей данной фазы. Переплетаясь между собой в процессе роста, они образуют первичный каркас, придающий твердеющему тесту начальную прочность, которая увеличивается по мере растворения в виде исходных безводных минералов, гидратации их в растворе и кристаллизации на растущих кристаллах за счет уплотнения первичного каркаса новообразований. Эта теория во многом объясняла появление вяжущих свойств и рост прочности гипсового камня, но не могла удовлетворительно раскрыть механизм возникновения и роста прочности твердеющего цементного теста.

В построение современной теории гидратации и твердения вяжущих веществ большой вклад внесли ученые: Ю.М. Бутт, О.П. Мчедлов-Петросян, В.В. Тимашев, Д. Джеффри, П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова, В.Б. Ратинов, Ю.С. Малинин и др.

Процесс гидратации и твердения портландцемента без добавок можно представить в такой последовательности. При затворении цементного порошка водой начинают идти реакции растворения кристаллов безводных минералов, в результате вода затворения быстро насыщается ионами Ca^{2+} , SO_4^{2-} , OH^- , K^+ , Na^+ , в раствор переходит небольшое количество ионов алюминия, железа и кремния. За счет интенсивной гидратации и гидролиза C_3S раствор быстро насыщается и пересыщается $\text{Ca}(\text{OH})_2$, такое пересыщение наблюдается в течение первых 10–20 мин гидратации, после чего концентрация гидроксида кальция постепенно уменьшается до состояния насыщения или слабого пересыщения. Снижение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в этот период можно объяснить появлением в растворе зародышей гидроксида кальция в виде тонких гексагональных пластин, способных быстро вырастать до значительных размеров.

Повышенная концентрация ионов SO_4^{2-} объясняется более высокой растворимостью безводного и полуводного гипса, образовавшегося в

результате дегидратации двуводного гипса при помоле цемента. Присутствие этих модификаций гипса может приводить к пересыщению водных растворов двуводным гипсом и явлению «ложного схватывания» цемента, вызываемого быстрой кристаллизацией двуводного гипса из раствора (растворимость полугидрата составляет 7 г, а двуводного гипса – только 2 г на 1 л воды в пересчете на CaSO_4) с образованием легко разрушаемого при дополнительном перемешивании первичного каркаса в еще подвижном цементном тесте без снижения качества будущего изделия. Перекристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из растворов слабо пересыщенных концентраций не вызывает побочных нежелательных явлений при твердении цемента.

Одновременно с C_3S и гипсом с момента приливания воды начинает гидратироваться C_3A , образуя гидроалюминаты типа C_2AH_8 и C_4AH_{19} , причем в присутствии в растворе повышенной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуются преимущественно высокоосновные гидроалюминаты. Появление в растворе трехвалентных ионов Al^{3+} и Fe^{3+} способствует увеличению скорости коагуляции образующихся коллоидных растворов, ускоряя процесс схватывания. В присутствии в растворе повышенных концентраций CaSO_4 , C_3A будет образовывать плохо растворимую высокосульфатную форму гидросульфоалюмината кальция (эттрингита), кристаллизующегося в виде длинных игл или коротких призм, растущих по направлению к гидратирующимся зернам трехкальциевого алюмината. Выведение из раствора трехвалентных ионов замедляет процесс коагуляции и схватывания.

Этот период гидратации характеризуется некоторым повышением температуры цементного теста и, как следствие, скорости реакций гидратации в системе в результате увеличения растворимости и концентрации реагирующих веществ.

По мере гидратации клинкерных зерен из их состава выделяются ионы щелочных металлов K^+ и Na^+ , присутствие которых повышает общую щелочную реакцию раствора до pH 11...12 и резко снижает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе, в итоге ускоряется кристаллизация гидроксида кальция из раствора.

В процессе гидратации и гидролиза C_3S на поверхности зерен алита возникает плотная гелевидная пленка новообразований, состоящих из первичных гидросиликатов кальция размером до 0,1 мкм, которые наблюдаются в системе уже через 1 ч после начала твердения в виде волокон или трубок, причем трубчатые кристаллы имеют более рыхлую структуру. Образовавшаяся пленка препятствует доступу молекул воды к реагирующей поверхности. Эттрингит в виде призматических кристаллов и частично кристаллы двуводного гипса также способствуют

затуханию процесса гидратации C_3S , причем кристаллы гидроксида кальция из-за пресыщения ими зоны реакций вблизи поверхности C_3S способны расти непосредственно в толще образующейся пленки новообразований.

В присутствии $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в растворе активность взаимодействия C_3A с водой снижается. На поверхности кристаллов, алюминатов и алюмоферритов кальция также образуются пленки из новообразований, препятствующие прониканию воды к поверхности непрореагировавших кристаллов.

Наступает период заторможенных реакций (индукционный), когда тепловыделение в системе снижается. Этот период продолжается 1–3 ч, иногда больше. В твердеющем цементном тесте за счет роста этtringита, портландита и других кристаллических новообразований создается первичный каркас, который по мере выделения из пересыщенного раствора гидратных соединений упрочняется из-за укрупнения кристаллов каркаса и образования новых контактов между ними. Концу этого периода обычно соответствует *начало схватывания* твердеющей среды.

В результате медленно протекающих под оболочками новообразований реакций клинкерных минералов с ранее проникшей под них водой и подсосом ее сквозь неплотности в оболочке, на поверхности гидратирующихся зерен возникают напряжения, вызванные накоплением новообразований, выделения большого количества извести из C_3S , значительные местные разогревы, в результате чего оболочки отшелушиваются с поверхности зерен, крошатся. При этом вода получает доступ к незащищенным поверхностям клинкерных минералов, вновь наступает стадия ускоренных реакций. Ее обычно наблюдают через 4–6 ч с момента начала гидратации.

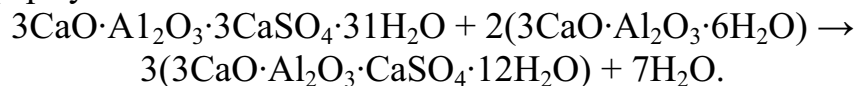
Тепловыделение в это время вновь увеличивается. Этот период продолжается до насыщения раствора продуктами гидратации и интенсивного образования кристаллогидратов новообразований, которые «залечивают» поверхность гидратирующихся зерен, задерживая поступление к ним новых порций раствора.

Процесс гидратации и гидролиза при этом не прекращается благодаря одновременности образования и отслаивания пленок на гидратирующихся зернах и активному выделению теплоты. Тепловыделение системы продолжает возрастать и достигает максимума через 8–15 ч твердения в зависимости от минералогического состава клинкера, тонкости помола цемента, водоцементного отношения системы и других факторов. Первые часы этой стадии твердений (через 6–10 ч с момента затворения) соответствуют *концу схватывания* цементного теста.

Протекающие в цементном тесте процессы гидратации вызывают уменьшение объема образцов (усадку), происходящую из-за химического связывания части межзерновой воды и уменьшения общего объема твердеющей системы – контракции (увеличения плотности теста). Если бы не происходило процесса уменьшения объема, то в твердеющей системе увеличился бы объем пор. Общая контракция при полной гидратации цементного теста составляет 8...10 % его первоначального объема. Относительная усадка цементного теста за первый час гидратации может достигать 8...10 % общей ее величины, а за 10–12 ч с начала затворения может составить 30...40 % усадки при 100 % гидратации цемента.

Интенсивное взаимодействие гипса с гидратирующимся C_3A и продуктами его гидратации обедняет раствор ионами SO_4^{2-} , в связи с чем выделившиеся ранее из раствора кристаллы двуводного гипса и кристаллогидраты гидроалюмината кальция переходят в раствор, при этом несколько нарушаются образовавшиеся в каркасе связи. Отрицательное влияние этого явления компенсируется быстрым ростом кристаллов этtringита и гидроксида кальция. В этот период продолжают гидратироваться C_2S и клинкерное стекло, из которого выделяются растворенные включения, вступающие, в свою очередь, в реакции гидратации и гидролиза. Реакции взаимодействия гипса с C_3A , C_4AF и продуктами их гидратации с образованием этtringита и твердых растворов типа $C_4(A_{1-3}F_x)H_{19}$ и $C_3(A_{1-x}F_x)H_6$ способствуют увеличению кристаллических компонентов в виде гексагональных или игольчатых кристаллов гидросульфогерррита кальция $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ в твердеющей системе.

Реакции образования этtringита в твердеющем цементном камне заканчиваются в основном в течение 24–48 ч твердения цемента после практически полного усвоения имеющегося в системе гипса, причем образование и кристаллизация этtringита в этот период положительно сказываются на формировании кристаллического каркаса и начальной прочности цемента. При этом в твердой фазе находится еще большее количество гидроалюминатов, гидроалюмоферритов и гидроферритов кальция, не принимавших участия в образовании трехсульфатной формы гидросульфогерррита кальция, а также непрореагировавшие с водой кристаллы C_3A и алюмоферриты кальция. Отсутствие $CaSO_4$ в растворе при наличии в системе C_3AH_6 приводит к перекристаллизации высокосульфатной формы гидросульфогерррита кальция в моносульфатную форму:



В результате этой реакции количество трехсульфатной формы снижается. В системе в этот период увеличивается количество $C_4(A,F)H_{13}$ за счет гидратации алюмоферритов и клинкерного стекла, который, в свою очередь, будет вступать во взаимодействие с высокосульфатной формой гидросульфоалюмината кальция.

На этой стадии твердения образуются длинноволкнистые кристаллы гидросиликатов кальция, которые прорастают в поровое пространство, причем чем дальше от гидратирующегося зерна они удалены, тем более отчетливую игольчатую форму кристаллов они имеют. Вблизи гидратирующейся поверхности C_3S и C_2S масса новообразований представлена в основном большим количеством тоберморитового геля, близкого по составу к $C_5S_6H_5$, с включением очень мелких кристаллов новообразований.

В результате гидратации и твердения цементного теста нормальной густоты (без песка) в течение 1 сут его прочность на сжатие составляет 20...40 МПа, а на изгиб – 5...8 МПа.

Дальнейшее твердение цементного камня протекает за счет гидратации клинкерных минералов. Этот процесс лимитируется скоростью диффузии молекул воды с поверхности негидратированных зерен клинкера сквозь все более уплотняющиеся оболочки новообразований и сопровождается уплотнением геля, усилением каркаса за счет кристаллизации гелеобразных новообразований, контракцией твердеющего теста. В результате прочность цементного камня из теста нормальной густоты в 28-суточном возрасте и более поздние сроки твердения достигает на сжатие 150...180 МПа, а на изгиб – 15...17 МПа.

Твердение портландцемента можно *ускорить* за счет более тонкого помола клинкера. При этом реакции гидратации и твердения будут протекать быстрее благодаря увеличению реакционной поверхности минералов с водой. Для *замедления* сроков схватывания такого цемента необходимо вводить в него максимально возможное количество гипса (но не более 4 % SO_3 по массе). Нередко увеличение тонкости помола приводит к увеличению водопотребности цемента, что неблагоприятно сказывается на прочности и других свойствах цемента и изделий на его основе.

Тепловлажностная обработка (пропаривание при 85...100 °С) ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, при этом продукты гидратации минералов аналогичны описанным, но процессы гидратации протекают глубже, образуется более закристаллизованная структура цементного камня, гидросиликаты приобретают отчетливо кристаллическую форму. Прочность изделия на основе цемента, подвергнувшегося пропариванию, на 15...20 % ниже прочности аналогичных

изделий, твердевших в нормальных температурно-влажностных условиях в течение 28 сут и более, и практически не изменяется во времени.

Портландцемент может твердеть при низких положительных температурах, но при этом скорость его гидратации и рост прочности значительно замедляются. При производстве работ в зимнее время необходимо проводить максимально возможное утепление твердеющего бетона, осуществлять его электропрогрев, повышающее способность портландцемента твердеть при температуре ниже 0 °С [3].

4.4. Строительно-технические свойства портландцементов

В соответствии с ГОСТ 31108–2003 и ГОСТ 30515 цементы классифицируются: по вещественному составу, приведенному в табл. 4.2, цементы подразделяют на пять типов:

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

Примечание. Цемент типа ЦЕМ I не содержит минеральных добавок в качестве основного компонента.

По содержанию портландцементного клинкера и добавок цементы типов ЦЕМ II–ЦЕМ V подразделяют на подтипы А и В. По прочности на сжатие в возрасте 28 сут цементы подразделяют на классы: 22,5; 32,5; 42,5; 52,5.

Примечание. В табл. 4.2. приведен вещественный состав портландцемента со шлаком подтипов А и В; для остальных цементов типа ЦЕМ II и цементов типов ЦЕМ III – ЦЕМ V приведен вещественный состав подтипа А.

Условное обозначение цементов должно состоять:

- из наименования цемента по табл. 4.2;
- сокращенного обозначения цемента, включающего обозначение типа и подтипа цемента и вида добавки, по табл. 4.2;
- класса прочности;
- обозначения подкласса.

Таблица 4.2

Вещественный состав цементов

Тип массы цемента	Наименование цемента	Сокращенное обозначение цемента	Вещественный состав цемента, %					Зола уноса			
			Вспомогательные компоненты	Основные компоненты	Глиез или обожженный сланец	Микрокремнез	Известняк		Портландцементный клинкер	Доменный или электро-термо-фосфорный гра-нулированный шлак	Пуд-цолан
ЦЕМ I	Портландцемент	ЦЕМ I 0-5	Г	МК	И	Кл	Ш	П	3		
ЦЕМ II	Портландцемент с минеральными добавками * Шлаком	ЦЕМ II/A-Ш 0-5 ЦЕМ II/B-Ш 0-5 ЦЕМ II/A-П 0-5 ЦЕМ II/A-3 0-5 ЦЕМ II/A-Г 0-5				80...94	6...20				
						65...79	21...35				
						80...94				6...20	
						80...94					6...20
					6...20			80...94			
	с микрокремнеземом	ЦЕМ II/A-МК 0-5		6...10		90...94					
					6...20	80...94					
						80...94			6...20		
ЦЕМ III	Шлакопортландцемент	ЦЕМ III/A 0-5				35...64	36...65				
ЦЕМ IV	Пуцолановый цемент	ЦЕМ IV/A 0-5				65...79		21...35			
ЦЕМ V	Композиционный цемент	ЦЕМ V/A 0-5				40...78	11...30	11...30			

Примечание. *В наименовании цементов типа ЦЕМ II (кроме композиционного портландцемента) вместо слов «с минеральными добавками» указывают наименование минеральных добавок - основных компонентов.

1. Композиционный портландцемент с суммарным содержанием доменного гранулированного шлака (Ш), золы-уноса (З) и известняка (И) от 6 % до 20 %, класса прочности 32,5, быстротвердеющий: *Композиционный портландцемент ЦЕМ II/A-K(Ш-З-И) 32,5Б ГОСТ 31108–2003.*
2. Шлакопортландцемент с содержанием доменного гранулированного шлака от 36 % до 65 %, класса прочности 32,5, нормально-твердеющий: *Шлакопортландцемент ЦЕМ III/A 32,5Н ГОСТ 31108–2003.*
3. Пуццолановый цемент с суммарным содержанием пуццоланы (П), золы-уноса (З) и микрокремнезема (МК) от 21 % до 35 %, класса прочности 32,5, нормальнотвердеющий: *Пуццолановый цемент ЦЕМ IV/A (П-З-МК) 32,5Н ГОСТ 31108–2003.*
4. Композиционный цемент с содержанием доменного гранулированного шлака (Ш) от 11 % до 30 % и золы-уноса (З) от 11 % до 30 %, класса прочности 32,5, нормальнотвердеющий: *Композиционный цемент ЦЕМ V/A(Ш-З) 32,5Н ГОСТ 31108–2003.*

По прочности на сжатие в возрасте 2 (7) сут (скорости твердения) каждый класс цементов, кроме класса 22,5, подразделяют на два подкласса: Н (нормальнотвердеющий) и Б (быстротвердеющий) в соответствии с табл. 4.3.

Таблица 4.3

Классы прочности цемента

Класс прочности цемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте			
	2 сут, не менее	7 сут, не менее	28 сут	
			не менее	не более
22,5 Н	-	11	22,5	42,5
32,5 Н	-	16	32,5	52,5
32,5 Б	10	-	32,5	52,5
42,5 Н	10	-	42,5	62,5
42,5 Б	20	-	42,5	62,5
52,5 Н	20	-	52,5	-
52,5 Б	30	-	52,5	-

Свойства. *Истинная плотность* портландцемента без добавок в зависимости от его химико-минералогического состава составляет 3000...3200 кг/м³. Другой технической характеристикой цемента служит его *насыпная плотность*, которая в рыхлом состоянии колеблется от

900 до 1000 кг/м³, в уплотненном – от 1400 до 1700 кг/м³. В практике часто пользуются для расчета объема хранилищ средней цифрой – 1200 кг/м³.

Цементы и другие вяжущие вещества, используемые при изготовлении бетонов, обычно дозируют по массе (например, кг/м³). При этом частички вяжущего размещаются в промежутках между частичками мелкого и крупного заполнителя бетона. И чем больше промежутки заполнены частичками вяжущего, тем меньше пористость и выше прочность, и показатели других свойств (при прочих равных условиях). В этом отношении цементы и другие вяжущие оказываются неравноценными.

Цементы с пониженной плотностью оказываются более экономичными по сравнению с цементами с повышенной плотностью, так как при одинаковом расходе по массе дают более пластичные бетонные смеси с меньшей пористостью. Например, портландцемент с плотностью 3150 кг/м³ при его расходе в бетоне 300 кг/м³ займет в нем пустоты объемом 300/3,15 ~ 95 литров. Если же используется шлакопортландцемент с плотностью 2800 кг/м³, то при том же расходе он займет пустоты объемом 300/2,8 ~ 107 литров. Таким образом, шлакопортландцемент по данному свойству окажется эффективнее портландцемента на $(107...95) \cdot 100/95 = 12,7 \%$.

Цементы с повышенной плотностью используют при возведении защитных устройств от ядерных излучений. Их применяют также при тампонировании нефтяных и газовых скважин. Такие цементы получают за счет увеличения в их составе железистых фаз C₄AF и C₂F. В необходимых случаях в состав цементов при изготовлении вводят окись бария BaO, которая реагирует с кремнеземом с образованием 2BaO·SiO₂ (плотность 5400 кг/м³).

Шлаковые и пуццолановые портландцемента характеризуются более низкой плотностью (2700...2900 кг/м³), чем обычный портландцемент.

К технологическим свойствам цемента следует отнести *тонкость помола* цемента и его *гранулометрический состав*, что предопределяется ГОСТ 10178–85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы при просеивании пробы цемента сквозь сито с сеткой № 008 проходило не менее 85 % массы просеиваемой пробы. Рядовой портландцемент имеет тонкость помола, характеризующуюся удельной поверхностью 300...350 м²/кг.

Увеличение тонкости помола до 400...450 м²/кг приводит к ускорению набора прочности, что используется в технологии изготовления

быстротвердеющих цементов. Однако при увеличении тонкости помола возрастает водопотребность, поэтому на кривой активности цемента как функции его удельной поверхности имеется максимум. Чем выше тонкость помола цемента, тем быстрее он снижает свою активность при хранении на воздухе (более тонкий цемент имеет меньшее водоотделение). Увеличение тонкости цемента требует повышенного количества гипса как регулятора сроков схватывания. Технологические возможности размольного оборудования позволяют выпускать цементы с удельной поверхностью, не превышающей 400...450 м²/кг.

Нормальная густота, характеризующая реологические свойства цементной пасты – это такая консистенция цементного теста, при которой пестик Тетмайера (прибор Вика) погружается в тесто на глубину, нормированную ГОСТ 310.3–76 (и ГОСТ 30744–2001), и используется для определения рационального значения водоцементного (В/Ц) отношения.

Водопотребность цементного теста представляет собой количество воды, которое нужно для получения теста нормальной густоты. Водопотребность портландцементов колеблется в пределах 24...28 % (количество воды, рассчитанное в процентах от массы цемента).

Следует отметить, что иногда при приготовлении цементного теста воды добавляется больше необходимого для протекания химических реакций гидратации клинкерных минералов, в результате вводимая в тесто избыточная вода повышает пористость цементного камня, что отрицательно сказывается на его прочности. Поэтому при прочих равных условиях чем меньше водопотребность вяжущего вещества, тем выше его качество. Портландцемент относится к вяжущим веществам с наиболее низкой водопотребностью. Водопотребность строительного гипса достигает, например 50...70 %, а пуццоланового портландцемента – 35...40 % (при добавках осадочного происхождения).

Водопотребность зависит от многих факторов – *минералогического состава, тонкости помола, присутствия добавок*. Чем больше в цементе алюминатов кальция, тем она выше. Этому способствует также введение таких материалов, как трепел, диатомит и других активных добавок осадочного происхождения, даже в малых количествах (10...15 %). Водопотребность возрастает с увеличением тонкости помола, содержания алюминатов, активных добавок осадочного происхождения. Водопотребность цементов можно регулировать в значительных пределах с помощью добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). Они оказывают разжижающее действие. В качестве ПАВ чаще всего применяют сульфитно-спиртовую барду и сульфитно-дрожжевую бражку (а также их производные), абиетат натрия и многие другие ма-

териалы. ПАВ в количестве 0,1...0,3 % вводят в цементы при помоле, причем получают так называемые пластифицированные портландцементы. Добавки можно добавлять и при изготовлении растворов и бетонных смесей.

Схватывание цементного теста – это процесс, при котором относительно подвижная смесь цемента с водой постепенно густеет с потерями цементной пастой подвижности и приобретает такую начальную прочность, при которой ее механическая переработка становится практически затруднительной и даже невозможной (в конце схватывания). Поэтому вяжущие вещества, в том числе и цементы, должны характеризоваться такими сроками схватывания, которые дают возможность готовить растворные и бетонные смеси и использовать их в деле.

Различают начало и конец схватывания цементного теста. Условно в соответствии со стандартами сроки схватывания определяют на тесте нормальной густоты при температуре 20 ± 2 °С по глубине погружения в него иглы прибора Вика.

Одним из наиболее важных технических свойств цемента является *быстрота схватывания*. Вяжущее тем ценнее, чем быстрее нарастает его прочность после начала схватывания и, следовательно, чем меньше разрыв во времени между его началом и концом.

Из схватившегося теста формование изделия становится затруднительным (начало схватывания) или невозможным (конец).

Сроки схватывания должны быть такими, чтобы приготовленный раствор или бетонную смесь можно было использовать по назначению, т. е. до того, как они потеряют подвижность.

До начала схватывания тесто обладает *тиксотропными свойствами*. По мере приближения к концу схватывания цементное тесто или бетонная смесь становятся все более трудно обрабатываемыми. Необходимо, чтобы смеси в это время твердели в спокойном состоянии. Однако и в этот промежуток времени (до конца схватывания) допускается иногда механическое воздействие на бетонную смесь, если только оно приводит к уплотнению и упрочнению бетона, хотя и вызывает нарушение начальной структуры схватившегося цемента.

Сроки схватывания цементов зависят от многих факторов и подчиняются регулированию в довольно широких пределах с учетом требований, предъявляемых к вяжущим, применяемым в строительстве.

В значительной мере отражается на скорости схватывания *минералогический состав* цементов. Так, цементы с повышенным содержанием алюминатов кальция характеризуются более короткими сроками схватывания. Белитовые цементы схватываются медленнее.

Сроки схватывания цемента можно регулировать *введением различных добавок*. Важнейший регулятор скорости схватывания портландцементов – двуводный гипс, который вводится в них при помоле в количестве 3...6 % по массе или из расчета содержания серного ангидрида в вяжущем не более 3,5 % (ГОСТ 10178–85, ГОСТ 30744–2001). Клинкер, измельченный без гипса, характеризуется очень короткими сроками схватывания, препятствующими его использованию.

Чем больше алюминатов кальция и щелочных соединений в цементе, чем выше тонкость помола, тем больше гипса следует вводить в него. Оптимальное количество последнего в зависимости от свойств цемента устанавливают специальными опытами.

Необходимо отметить, что *от количества гипса* в цементе зависят не только сроки его схватывания, но и такие важнейшие свойства, как прочность, скорость твердения, усадочные деформации, морозостойкость и др. Поэтому оптимальное количество гипса в портландцементе следует устанавливать с учетом тех требований, какие предъявляют к свойствам цемента при его использовании в различных конструкциях и сооружениях.

Хлористый кальций иногда в смеси с азотистокислым натрием (нитрит натрия NaNO_2) часто используют в качестве ускорителя схватывания и твердения бетонов.

Нитрит натрия предотвращает коррозирующее влияние хлорида на стальную арматуру. Хлористый кальций вводится в количестве 0,5...1,5 % массы цемента. Он реагирует с C_3A , образуя малорастворимое соединение – хлоралюминат кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Сода, действуя ускоряющее на процессы схватывания цемента, часто вызывает снижение прочности.

Следует отметить, что при очень небольших добавках CaCl_2 может действовать как замедлитель скорости схватывания. Примерно так же действуют $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , полуводный гипс и др. Наконец, имеется группа веществ (Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, уксуснокислый кальций, сахар и др.), резко замедляющих скорость схватывания цементов. Некоторые из них, вводимые в соответствующем количестве (1...3 %), отодвигают схватывание цемента на неопределенно долгое время. Замедляют схватывание также бура, фосфат натрия, сахар.

На скорость схватывания цементов значительно влияют и такие факторы, как водоцементное отношение и температура. С увеличением В/Ц и понижением температуры скорости схватывания и твердения уменьшаются, и наоборот.

Увеличение тонкости помола цемента также способствует увеличению скорости его схватывания.

При хранении цементов на складах на них воздействуют пары воды и CO_2 , содержащиеся в воздухе. При этом на поверхности цементных частичек образуются пленки гидратных новообразований, а также карбоната кальция, способствующие замедлению реакций цемента с водой и скорости его схватывания.

По ГОСТ 10178–85 начало схватывания для цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец схватывания – не позднее 12 час от момента смешения цемента с водой. По ГОСТ 30744–2001 начало сроков схватывания портландцемента нормируется с учетом его класса по прочности. Ложное схватывание – практически мгновенное схватывание цемента, который после перемешивания дает тесто с нормальными сроками схватывания и без потерь прочности. Причина этого явления заключается в активной гидратации обезвоженных кристаллогидратов гипса (например, полуводный гипс), которые образуются в мельнице в результате повышенной температуры помола.

Равномерность изменения объема при твердении – признак, обуславливающий целостность изделия из цементной пасты, поскольку цементы с неравномерным расширением объема приводят к снижению или полному разрушению изделия. Причина неравномерного расширения объема – присутствие в цементе свободного (пережженного) оксида кальция более 1,5...2 %; оксида магния в виде высокотемпературной медленно гасящейся формы-периклаза более 5 % (по ГОСТ 10178–85), т. е. соединений, реакции гидратации которых начинаются позднее гидратации основных клинкерных минералов и идут медленнее, кроме того, образованием в твердеющем цементе этtringита при повышенном содержании в клинкере C_3A и при избыточном введении гипса в портландцемент.

Содержание свободной CaO в цементе должно быть не более 1 %; при повышенном содержании свободной CaO (в результате испытания на равномерность изменения объема) цемент должен быть выдержан в хранилищах до тех пор, пока новое испытание не покажет полную пригодность цемента.

По ГОСТ 10178–85 и ГОСТ 31108–2003 [5, 6] в исходном клинкере всех разновидностей портландцемента допускается содержание MgO не более 5 %.

Повышенное количество сернокислых соединений в цементах (в том числе и гипса) можно установить достаточно быстро химическим анализом. Иногда цементы, характеризующиеся равномерным изменением объема и содержащие значительное количество щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ более 0,5 %), могут явиться причиной разрушения бетонов, изготовленных из заполнителей, содержащих реакционноспособный крем-

незем (опал, халцедон и др.). При длительном твердении во влажных условиях подобные заполнители способны вступать во взаимодействие с щелочными соединениями цемента и давать водные щелочные силикаты. Последние образуются на поверхности зерен в виде объемистых гелевидных масс, вызывающие набухание бетона и его разрушение. Для предотвращения таких явлений применяют цементы с пониженным количеством щелочных соединений (менее 0,5...0,6 % в расчете на Na_2O), пуццолановые портландцементы, а также заполнители, не содержащие реакционноспособного кремнезема. При использовании цемента в бетоне с реакционноспособными заполнителями содержание в нем щелочей устанавливают по согласованию с потребителем (ГОСТ 10178–85 и ГОСТ 31108–2003).

Прочность цементного камня. Механическая прочность цементного камня является важнейшей характеристикой и оценивается пределом прочности при сжатии, изгибе, растяжении и скалывании образцов различной формы. Чем выше механическая прочность затвердевшего камневидного тела (цемента, раствора, бетона) и чем скорее она достигнута, тем выше качество цемента или иного вяжущего вещества.

Факторы, влияющие на прочность (активность) цемента, могут быть разделены на *химико-минералогические, технологические, технические.*

Минералогический состав портландцемента оказывает чрезвычайно большое влияние на его прочность. При этом следует отличать конечную, максимально достигаемую прочность (получение высокопрочных цементов) и скорость ее нарастания (быстротвердеющие цементы). На прочность к 28 суткам и на скорость твердения наибольшее влияние оказывает трехкальциевый силикат. Двухкальциевый силикат твердеет медленно, набирая высокую прочность, примерно к году. Трехкальциевый алюминат в сочетании с другими составляющими клинкера способствует быстрому росту прочности в первые сутки твердения. Довольно активно при твердении ведет себя четырехкальциевый алюмоферрит. Если принять 28-суточную прочность за 1 для обычного портландцемента, то коэффициент набора прочности четырехкальциевого алюмоферрита к 3 суткам составит 0,36, к 7 суткам – 0,65, к 1 году – 1,5, к 25 годам – 2,25 (по данным С.Д. Миронова и Л.А. Малининой).

Помимо химико-минералогических факторов, на прочность влияют технологические факторы. Сюда в первую очередь следует отнести водоцементное отношение – чем меньше эта величина, тем интенсивнее рост прочности и выше ее конечная величина. Такой рост происходит потому, что избыточное по сравнению с нужным количеством воды

увеличивает пористость цементного камня или бетона, таким путем снижая их плотность и пористость.

Активность цемента связана не только с его тонкостью помола – чем она выше до определенного предела, тем выше активность цемента, – но и его гранулометрией. Цемент полидисперсного гранулометрического состава позволяет получить более плотный цементный камень. Повышенное содержание тонких фракций в цементе обеспечивает быстрое нарастание прочности. Повышенное содержание частиц «средних» размеров 30...50 мкм положительно сказывается на прочностных показателях на 28 суток твердения. Чем тоньше измельчен цемент, тем интенсивнее он гидратируется и твердеет. Так, образцы из частиц цемента размером 0...5 мкм через 24 ч достигают прочности, равной 75...80 % от максимальной. Однако абсолютная прочность цементного камня, полученного из такой тонкой фракции, не является относительно самой высокой. Цементный камень, получаемый из фракций соответственно 5...10, 10...20, 20...60 мкм (или других диапазонов), твердеет медленнее, чем из фракции 0...5 мкм, но достигает в поздние сроки большей прочности. При этом чем грубее фракция, тем медленнее твердеет цементный камень и тем позднее он достигает высокой прочности.

Роль отдельных фракций цемента в формировании прочности цементного камня следующая: фракция 0...5 мкм способствует росту прочности в первые 24 ч твердения; фракция 7...30 мкм – основная фракция, определяющая качество цемента в целом; фракция – 30...60 мкм способствует росту прочности после 28 суток твердения; фракция 60...200 мкм и более – медленно гидратируется в течение длительного времени, уплотняя цементный камень.

Причинами высокой гидратационной активности тонких фракций цемента являются их большая удельная поверхность, механохимически активированный поверхностный слой (вплоть до изменения кристаллической структуры) и небольшая толщина защитных оболочек, возникающих на зернах в процессе гидратации.

Тот факт, что прочность цементного камня, полученного на основе тонких фракций, относительно невысока, объясняется рыхлостью его физической структуры, слабой закристаллизованностью цементного геля и меньшей площадью контактов между частицами гидратов. В цементном камне на основе более грубых частиц цемента реакции гидратации протекают медленнее и при меньших пересыщениях жидкой фазы, что способствует образованию игольчатых и волокнистых кристаллов CSH, которые совместно с цементным гелем складывают плотную и прочную структуру твердения. Следовательно, не всегда быстро гидратирующийся цемент образует высокопрочный, цементный камень,

поэтому для получения быстротвердеющего и одновременно высокопрочного цементного камня необходимо подбирать оптимальный гранулометрический состав портландцемента с учетом, конечно, и минералогического состава клинкера.

Кривая зависимости прочности портландцемента от его удельной поверхности имеет оптимум, чаще всего приходящийся на значения удельной поверхности в пределах 350...450 м²/кг. При этом количество фракции 0...30 мкм в цементе составляет не ниже 70 %.

Температура оказывает на прочность цементного камня большое влияние, ускоряя процессы его схватывания и твердения.

С увеличением температуры твердеющей цементной массы в пределах от 25 до 100 °С и более скорость гидратации цемента возрастает. При этом увеличивается и скорость выделения собственного тепла гидратации цемента. Следствием ускоренного процесса гидратации вяжущего является более интенсивный рост прочности цементного камня, чем в случае твердения его при нормальных условиях. Это обстоятельство широко используется на практике для интенсификации твердения бетонов при применении методов пропаривания и автоклавирования изделий.

При повышенных температурах механизм гидратации минералов остается таким же, как и при 25 °С. Минералогический состав высокотемпературных гидратов также не претерпевает больших изменений: в большем объеме внедряются Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} в структуру гидросиликатов кальция, возрастает доля моногидросульфатоалюмината кальция за счет убывания этtringита, увеличивается количество $CaCO_3$ в системе.

Весьма значительно изменяется кристаллическая структура твердевшего при повышенной температуре цементного камня: с повышением температуры возрастает степень закристаллизованности продуктов реакции. Так, в интервале температур от 25 до 95 °С тоберморитовый гель постепенно превращается в хорошо закристаллизованные соединения тоберморитоподобных фаз и образуются крупные кристаллы $Ca(OH)_2$. В кристаллической форме выделяются моногидросульфатоалюминат и гидроалюминаты кальция.

Укрупнение кристаллогидратов, а также процессы перекристаллизации метастабильных продуктов приводят к развитию различного рода деструктивных процессов в твердеющем цементном камне (кристаллизационное давление, напряжения, трещины и т. п.), что снижает абсолютные значения достигаемой им прочности по сравнению с цементным камнем, длительно твердевшим при нормальных условиях.

При низких положительных (+10, +5, +1 °С) и отрицательных (-1, -20 °С) температурах портландцемент гидратируется медленнее: на

18...26 % при $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (по сравнению со степенью его гидратации при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$), на 5...8 % при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и всего лишь на 1...2 % при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Минералогический состав гидратов, образующихся при низких температурах твердения, в основном такой же, как и при гидратации вяжущего в нормальных условиях.

Химические добавки оказывают существенное влияние на процессы твердения (главным образом на интенсивность набора прочности). Существуют добавки, которые могут интенсифицировать процессы твердения при пониженных температурах (например, смесь хлористого натрия и хлористого кальция), или антикоррозионная и ускоряющая твердение комплексная добавка из нитрита и нитрата кальция в отношении 1 : 1 в количестве 1...3 % от массы цемента (В.Б.Ратинов, В.М. Колбасов и др.). В целом добавки – большая и важная область науки о бетоне, рассматриваемая в специальных руководствах и технической литературе [1].

К технологическим факторам, влияющим на активность цемента, можно отнести *условия и продолжительность хранения* на складе, поскольку на цемент воздействуют пары H_2O и CO_2 , образуя на поверхности частичек новообразования, которые значительно снижают активность цемента. Так, хранение в течение месяца быстротвердеющего тонкоизмельченного цемента переводит его в разряд обычных.

Увеличивают *устойчивость цементов* при хранении введением гидрофобных веществ (добавки асидол-мылонафта, мылонафта, аминокислоты и других в количестве до 0,25 %). Во все виды портландцемента (без добавок и с минеральными добавками) допускается по согласованию с потребителем введение при помоле пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок в количестве не более 0,3 % массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки.

К техническим параметрам относятся также и *условия твердения*, поскольку быстрее всего цемент твердеет в воде или атмосфере, насыщенной водяными парами. Если относительная влажность воздуха падает до 40 %, то твердение практически прекращается.

Существующие ГОСТ 10178–85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия», Межгосударственный стандарт ГОСТ 31108–2003 «Цементы общестроительные. Технические условия», ГОСТ 30515–97 Межгосударственный стандарт «Цементы. Общие технические условия» и ГОСТ 310.1–76, ГОСТ 310.2–76, ГОСТ 310.5–88, ГОСТ 310.6–85, ГОСТ 310.4–81, ГОСТ 310.2–76 «Цементы. Методы испытаний», Межгосударственный стандарт ГОСТ 30744–2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка» регламентируют испытание цементов и определение их свойств. В соответст-

вии с этими стандартами прочность цементов определяют по показателям прочности при изгибе балочек размером 40×40×160 мм и при сжатии половинок тех же образцов. В соответствии с ГОСТ 30744–2001 образцы изготавливают из стандартного цементного раствора, состоящего из цемента и стандартного полифракционного песка в соотношении 1 : 3 по массе при водоцементном отношении, равном 0,50. В соответствии с ГОСТ 6139–2003 песок должен соответствовать требованиям, приведенным в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Требования к песку по ГОСТ 6139–2003

Наименование показателя	Значение показателя, %
Содержание оксида кремния SiO ₂ , не менее	98*
Влажность, не более	0,2
Потеря массы при прокаливании, не более	0,5
Содержание глинистых и илистых примесей, не более	1
* Для стандартного песка содержание SiO ₂ допускается менее 98 %, но не менее 96 %.	

Отношение прочности насыщенных водой образцов к прочности высушенных, одинаковых по составу и условиям твердения, называется *коэффициентом размягчения*. Для цементных образцов это отношение обычно колеблется в пределах 0,8...0,9, а для гипсовых – 0,3...0,4. Значение этого отношения характеризует водостойкость материала.

Коэффициент размягчения зависит от вида материала и от плотности испытываемых образцов. Требования к зерновому составу песка приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5

Требования к зерновому составу песка

Вид песка	Полный остаток на контрольных ситах с размером стороны ячейки, мм						
	2,00	1,60	1,00	0,90	0,50	0,16	0,08
Полифракционный	-	2...12	28...38	-	62...72	82...92	98...100
Монофракционный	-		Не более 1	Не менее 92	-		
Для эталонного монофракционного песка - не менее 96 %							

Тепловыделение при твердении. Поскольку гидратация клинкерных минералов – экзотермический процесс, то при формировании цементного камня или бетона на его основе происходит выделение тепла. Тепловыделение приводит к разогреву всей массы бетона, что в зависимости от условий строительства может играть положительную и отрицательную роль. При зимнем бетонировании высокое тепловыделение замедляет охлаждение уложенного бетона, способствует развитию процессов гидратации и твердения и, таким образом, полезно. В других условиях тепловыделение приводит к появлению термонапряжений в массе бетона, в результате чего могут возникнуть и развиваться трещины, приводящие к разрушению. Тепловыделение зависит в основном от минералогического состава цемента. Эта зависимость связана, во-первых, с суммарным термохимическим эффектом различных клинкерных минералов при гидратации и, во-вторых, со скоростью взаимодействия этих минералов с водой. Установлено, что C_3S и C_3A отличаются не только большим суммарным, но и быстрым тепловыделением, в то время как C_2S и C_4AF низкотермичны и выделяют тепло медленно. Увеличивают тепловыделение цемента повышение содержания в клинкере стеклофазы, усиление тонкости помола, различные добавки, ускоряющие гидратацию и твердение.

Усадка и набухание цементного камня. Если цементный образец поместить в среду, относительная влажность которой ниже равновесной влажности образца, то последний со временем уменьшит свои линейные размеры – дает усадку. Это явление происходит вследствие высыхания изделия – испарения свободной воды из пор и капилляров, адсорбционной и цеолитно-связанной воды. С высыханием воды связано проявление капиллярных сил – сил сжатия, которые могут быть столь значительными, что вызовут появление напряжений в материале и трещин.

Существуют и другие представления о природе сил, ведущих к усадке. Если же влажность окружающей среды выше равновесной влажности образца, то его водосодержание начинает расти и сопровождается увеличением объема образца – его набуханием. Набухание тоже вызывает появление внутренних напряжений, но менее интенсивных, чем усадка. Суть процессов набухания заключается в проявлении осмотических сил в гелевых слоях образца, помещенного в воду. Деформации набухания и усадки относятся к физическим самопроизвольным деформациям. Усадка может происходить и за счет, химических процессов – тогда она называется *контракцией*, например при уплотнении геля цементного камня вследствие гидратации клинкерных минералов.

На величину усадки цементного камня влияет много факторов. Так, алитовые и более грубомолотые цементы меньше склонны к усадке.

Снижение водоцементного отношения, при прочих равных условиях введение порошкообразных заполнителей также приводят к снижению усадки.

Повышают усадку добавка хлористого кальция, обработка цементного камня паром под давлением в автоклавах. Если речь идет о бетоне, то усадку понижает введение крупного и мелкого *заполнителей*. Количественно величина деформации усадки составляет 3...5 мм/м и к двум годам практически исчезает. Существует еще ряд факторов, влияющих в конечном итоге на стойкость цементного изделия, которые можно было бы назвать внутренними причинами стойкости цементного камня [3].

Трещиностойкость. Трещины возникают в результате напряжений и деформаций в цементном камне или бетоне в результате механических нагрузок, температурных, влажностных и объемных перепадов. Трещиностойкость бетонов можно повысить, снижая усадку, ползучесть цементного камня, а также вводя добавки поверхностно-активных веществ.

Ползучесть цементного камня или изделия из него – способность необратимо деформироваться под действием механических и других факторов. Ползучесть зависит от достигнутой прочности цементного камня или бетона перед нагрузкой и тем меньше, чем выше прочность перед нагружением. Она практически затухает к двум годам после нагружения конструкции. Оказывает влияние на ползучесть *минералогический состав* цемента. По мнению исследователей, суть этого явления заключается в поведении гелевой части цементного камня. А.В. Волженский считает, что линейная ползучесть является следствием упруговязкого течения цементного камня в результате длительно действующих напряжений и что она в первую очередь зависит *от размеров частичек новообразований* [3].

4.5. Разновидности цементов и их применение

Существует несколько разновидностей портландцемента отличающиеся от обычного специальными свойствами, химическим составом, особенностями применяемого сырья или технологии производства.

Разновидности портландцемента: глиноземистые, расширяющиеся, пуццолановые, шлаковые цементы и др.

Глиноземистый цемент представляет собой быстротвердеющее и высокопрочное гидравлическое вяжущее вещество, являющееся про-

дуктом тонкого измельчения обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси, состоящей из бокситов и известняков [1].

Глиноземистый цемент применяют при различных восстановительных работах: при прорывах плотин, труб и других аварийных работах, для ремонта дорог и мостов, при срочном возведении фундаментов и т.п. Повышенная химическая стойкость позволяет применять глиноземистые цементы для тампонирувания нефтяных и газовых скважин. На основе глиноземистого цемента производится огнеупорный бетон. Применяется он при зимнем бетонировании.

Имеется целый ряд вяжущих веществ, в состав которых входит глиноземистый цемент: шлакоглиноземистый, песчано-глиноземистый, ангидрито-глиноземистый и расширяющийся цементы.

Расширяющиеся цементы. Обычные цементы дают, как правило, усадку при твердении и не могут обеспечить водонепроницаемости при заполнении швов между панелями, заделке трещин, гидроизоляции туннелей и стволов шахт и других работах. Для этих целей создаются безусадочные или расширяющиеся цементы. Физико-химические процессы при их твердении, создающие некоторое увеличение объема, связаны с образованием гидросульфоалюминатов кальция при взаимодействии исходных компонентов, объединенных при помоле. Различают следующие виды расширяющихся цементов: *водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВЦР)* состоит из совместно измельченных 70...76 % глиноземистого цемента, 20...22 % полуводного гипса и 10...11 % высокоосновного гидроалюмината кальция. Он имеет марку 500 через 28 суток, хотя уже через 6 ч твердения набирает прочность не менее 7,5 МПа. Отличается пониженной морозостойкостью и может применяться только при положительных температурах; *водонепроницаемый безусадочный цемент (ВБЦ)*, состоящий из тех же компонентов, но в несколько иных соотношениях; *гипсоглиноземистый расширяющийся цемент (ГГРЦ)* получают путем совместного помола высокоглиноземистого клинкера (70 %) и природного двуводного гипса (30 %), чем создаются условия для кристаллизации этtringита. Он имеет удобные для производства сроки схватывания: начало – не ранее 20 минут, конец – не позднее 4 ч. Через сутки должен быть водонепроницаемым при давлении не ниже 1,0 МПа. Расширение у образцов проявляется только при твердении в воде. Термовлажностная обработка производится при температуре не выше 100 °С. ГГРЦ применяют для получения безусадочных и расширяющихся растворов, бетонов, штукатурок, для гидроизоляции шахт, подвалов, зачеканки труб, заделки различных швов и т. п.; *расширяющийся портландцемент (РПЦ)* получают путем совместного помола портландцементного алитового клинкера. Меха-

низм расширения также обусловлен образованием кристаллов эттрингита (гидросульфо-алюмината кальция). Применение добавки позволяет ускорить образование этого соединения до схватывания цемента, что обеспечивает расширение цементного теста и растворов в пластическом состоянии без напряжений в кристаллической структуре. По прочности РПЦ делится на марки: 400, 500 и 600. Начало схватывания – не ранее 30 мин, конец – не позднее 12 ч после затвердевания. Расширение в суточном возрасте составляет 0,15...1,0 %. Использование его примерно то же, что и ГГРЦ – для высокопрочных бетонных и железобетонных конструкций; *напрягающий цемент (НЦ)* предназначен для изготовления специальных так называемых преднапряженных железобетонных изделий, в которых натяжение арматуры должно быть осуществлено в нескольких направлениях. Силы натяжения арматуры возникают при расширении самого цементного камня – это явление называют самонапряжением бетона. Расширение в бетоне без арматуры достигает 4 %, а сдерживаемое арматурой оно составляет не более 0,25...0,75 %. Пропаривание интенсифицирует расширение, а жесткость бетона увеличивает степень расширения цементного теста. Применяют НЦ для изготовления железобетонных напорных труб и тонкостенных железобетонных изделий.

Пуццолановый портландцемент. Его получают путем совместного помола клинкера, активной минеральной добавки (вулканический пепел, диатомит, опока, пемза, вулканический туф, доменные и топливные шлаки, нефелиновый шлам, зола-унос и др.) в количестве 20...40 % от массы цемента и двуводного гипса (до 3...5 %).

Учитывая особенности пуццоланового портландцемента, рекомендуется применять его для подводных и подземных частей гидротехнических сооружений, для массивных сооружений в летнее время года. Не рекомендуется использовать его в зимних условиях, особенно для сооружений, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию.

Известьсодержащие гидравлические вяжущие вещества изготавливают путем измельчения негашеной кальциевой или гидравлической извести совместно с гранулированным шлаком или активными минеральными добавками, подразделяются на *известково-пуццолановое, известково-глинитное, известково-зольное вяжущие*. Известьсодержащие вяжущие применяют для приготовления строительных растворов и бетонов низких классов по прочности.

Шлаковые цементы. Для производства шлаковых цементов преимущественное применение получили основные и кислые доменные шлаки и шлаки электротермофосфорного производства. В качестве

сырьевых материалов при производстве клинкера в ограниченном количестве используют также и некоторые другие виды металлургических и топливных шлаков. Гранулированные доменные шлаки не используют в качестве самостоятельно твердеющих при обычных температурах вяжущих веществ. Для ускорения твердения шлаков в их состав вводят активизаторы – гидрооксида кальция или магнезия и сульфаты кальция или натрия – и производят смешанные вяжущие вещества. Из смешанных шлаковых цементов наиболее широкое распространение получил *шлакопортландцемент*, известны также *известково-шлаковый*, *сульфатно-шлаковый* и *шлакощелочной цемент*.

Шлакопортландцемент получают путем совместного помола клинкера портландцемента, добавки гипса и доменного гранулированного шлака в количестве 21...80 % от массы цемента.

Доменный шлак по своему химическому составу близок к портландцементному клинкеру, поэтому его можно вводить в большем количестве, чем другие активные минеральные добавки, что дает снижение стоимости шлакопортландцемента на 20...25 %. Добавка доменного гранулированного шлака не снижает морозостойкости бетонов и растворов, изготавливаемых на нем.

Шлакопортландцемент можно использовать для подводных частей сооружений, но нежелательно при попеременном замораживании и оттаивании, увлажнении и высыхании, хотя его морозостойкость несколько выше, чем пуццоланового портландцемента.

Шлакощелочные цементы отличаются высокой активностью, в 1,5...2 раза превышающей активность портландцемента и достигающей 120 МПа. Шлакощелочные цементы на щелочных силикатах (жидком стекле) характеризуются особенно быстрым набором прочности, уже в суточном возрасте она составляет 20...35 МПа.

Шлакощелочные бетоны имеют высокую морозостойкость, высокую коррозионную стойкость, водонепроницаемость и низкое тепловыделение. Их можно использовать для изготовления сборных бетонных и железобетонных изделий, а также в гидротехническом и дорожном строительстве.

Кислотоупорный цемент применяют для кислотоупорных замазок, растворов и бетонов. Изделия из них устойчивы в среде минеральных и органических кислот (за исключением фтористоводородной и кремнефтористоводородной) повышенной концентрации.

4.6. Лабораторный практикум по теме «Портландцемент»

Определение строительно-технических свойств цемента в соответствии с ГОСТ 31108–2003 «Цементы общестроительные. Технические условия», ГОСТ 30744–2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка», ГОСТ 10178–85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».

4.6.1. Определение тонкости помола цемента

Цель работы: изучение стандартной методики определения тонкости помола цемента.

Степень дисперсности вяжущих веществ характеризуется: тонкостью помола, определяемой ситовым анализом; удельной поверхностью и зерновым составом, определяемыми при помощи поверхностемеров, сепарационных и седиментационных приборов и других аппаратов.

4.6.1.1. Определение тонкости помола по остатку на сите

Методика выполнения лабораторной работы

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) сито с контрольной сеткой №009 по ГОСТ 6613. Допускается применение сита с сеткой №008;
- 2) прибор для механического или пневматического просеивания;
- 3) весы по ГОСТ 24104 с погрешностью не более 0,01 г;
- 4) колба по ГОСТ 1770;
- 5) стержень;
- 6) лупа типа ЛП по ГОСТ 25706.

Отбирают необходимое количество цемента, помещают в стеклянную колбу, закрывают пробкой и встряхивают вручную в течение 2 мин для дезагрегирования, после чего оставляют в покое на 2 мин, а затем перемешивают чистым сухим стержнем для равномерного распределения мелких частиц.

Перед проведением испытания сетку сита осматривают в лупу и при обнаружении каких-либо дефектов (дырки, отход сетки от обоймы и др.) ее заменяют. Сито должно быть сухим и чистым.

При ручном просеивании навеску цемента массой 10 г, высыпают на сито, установленное на подситной тарелке. Сито закрывают крышкой и встряхивают вручную.

Операцию просеивания считают законченной, если при контрольном просеивании сквозь сито проходит не более 0,01 г цемента. Контрольное просеивание выполняют вручную при снятой подситной тарелке на бумагу в течение 1 мин.

Остаток на сите взвешивают и выражают в процентах к первоначальной массе цемента.

При использовании приборов для механического или пневматического просеивания испытания выполняют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к приборам.

За тонкость помола по остатку на сите принимают среднеарифметическое значение результатов двух определений, расхождение между которыми не должно быть более 1 % среднеарифметического значения. Если расхождение более 1 %, проводят третье определение и за тонкость помола принимают среднеарифметическое значение результатов трех определений. Результат вычисления округляют до 0,1 % [4].

Тонкость помола портландцемента рассчитывают по формуле

$$P = \frac{(10 - m)}{10} 100,$$

где P – тонина помола (остаток на сите 009) % ;

m – масса остатка на данном сите 009, г;

10 – исходная навеска для просеивания, г.

Вывод. Проводится сравнение результатов определения тонкости помола исследуемого портландцемента с требованиями ГОСТа.

4.6.1.2. Определение тонкости помола цемента по удельной поверхности

Методика выполнения лабораторной работы

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) прибор ПСХ – 2 для определения удельной поверхности методом воздухопроницаемости;
- 2) весы по ГОСТ 24104 с погрешностью не более 0,01 г.

Сущность метода определения удельной поверхности цемента заключается в измерении сопротивления, оказываемого воздуху, просасываемому через слой цемента установленной толщины (высоты) и площади поперечного сечения, уплотненного до определенного содержания пустот в единице объема.

Удельной поверхностью порошкообразного материала называют поверхность единицы массы или объема материала, выраженную в $\text{см}^2/\text{г}$ или $\text{см}^2/\text{см}^3$.

Обычно портландцемент размалывают до удельной поверхности 2900...3200 $\text{см}^2/\text{г}$, но чем тоньше размолот цемент (до 6500 $\text{см}^2/\text{г}$), тем выше предел прочности при сжатии затвердевшего камня.

Определение удельной поверхности цемента методом воздухопроницаемости проводят по ГОСТ 310.3–76. Поверхностемер (ПСХ-2) для определения удельной поверхности цемента (рис. 4.4, а – общий вид) состоит из пяти основных частей: гильзы 1, манометра-аспиратора 2, крана 3, регулятора разрежения 4 и источника разрежения 5 (груша или водоструйный насос).

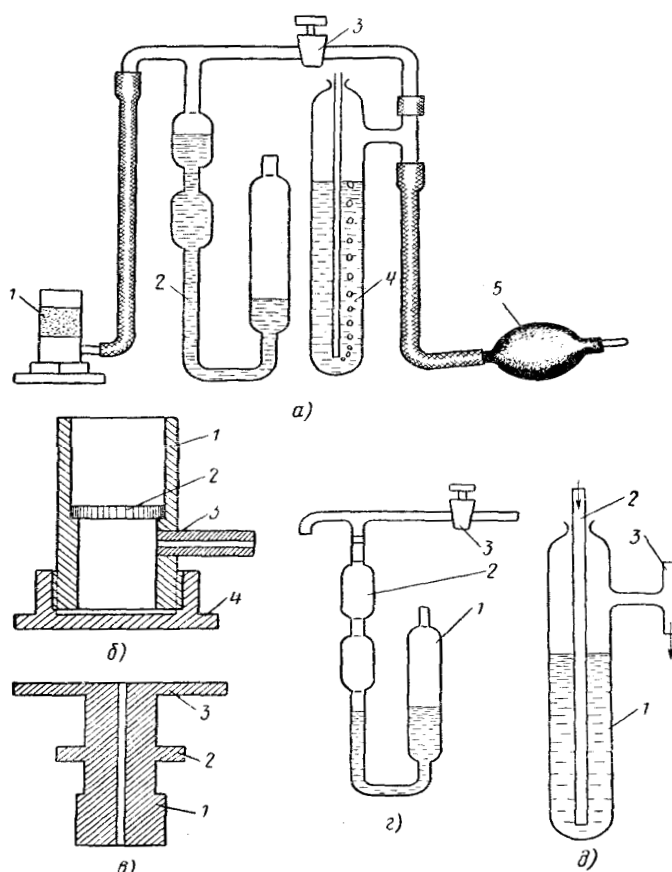


Рис. 4.4. Прибор для определения удельной поверхности цемента

Гильза (рис. 4.4, б), в которую помещается испытуемый цемент, представляет собой стальную трубку 1 с внутренним диаметром $25,2 \pm 0,1$ мм и площадью поперечного сечения 5 см^2 . В нижней части гильзы выточены заплечики, на которые помещается перфорированный диск 2. Ниже уровня перфорированного диска имеется трубка 3, служащая для присоединения гильзы к прибору. Гильза устанавливается в обойму доннышка 4. Перфорированный диск, на который помещается слой цемента, изготавливается из металлической пластинки толщиной 2 мм с 88 отверстиями диаметром 1,2 мм, равномерно распределенными по всей площади диска. Плунжер (рис. 4.4, в) служит для уплотнения цементного порошка в гильзе и состоит из корпуса 1, упорного кольца 2, выточенного из куска металла вместе с корпусом, и рукоятки 3.

Вдоль оси плунжера просверлен канал для прохода воздуха. Плунжер должен быть подогнан к гильзе с просветом в 0,1 мм. Необходимо, чтобы нижняя плоскость плунжера была перпендикулярна к его вертикальной оси. Упорное кольцо должно быть на такой высоте от нижней плоскости плунжера, чтобы при введении последнего в гильзу до соприкосновения кольца с верхними краями гильзы расстояние между нижней плоскостью плунжера и перфорированным диском составляло $15 \pm 0,5$ мм.

Манометр-аспиратор (рис. 4.4, г) представляет собой стеклянный сосуд, наполненный водой, и служит для создания разрежения, вызывающего просасывание воздуха через слой порошка, а также для измерения этого разрежения. Внутренний диаметр манометра-аспиратора – около 5 мм, высота – 250 мм. Одно колено 1 манометра открыто, второе 2 присоединяется к гильзе и к регулятору разрежения. Для отключения манометра-аспиратора от регулятора разрежения служит кран 3.

Гидравлический регулятор разрежения (рис. 4.4, д) состоит из стеклянного сосуда 1, наполненного насыщенным раствором поваренной соли. В сосуд впаяна стеклянная трубка 2 для ввода воздуха и трубка 3 для присоединения к прибору. Регулятор заполняют раствором до такого уровня, чтобы при создании разрежения подкрашенная жидкость в закрытом колене манометра-аспиратора поднималась до высоты, отмеченной двумя точками.

Перед испытанием цемент просеивают через сито № 09 и навеску в 25 г сушат в течение 2 час при $105 \dots 110$ °С в сушильном шкафу. Проверяют герметичность гильзы и соединений прибора, для чего плотно закрывают гильзу сверху резиновой пробкой, создают разрежение в манометре-аспираторе и закрывают кран. При полной герметичности гильзы и соединений уровень жидкости в манометре-аспираторе не

должен снижаться. В противном случае следует отыскать место присоса воздуха и добиться полной герметичности.

Величину навески цемента для испытаний вычисляют по формуле

$$Q = \rho_{\text{ист}} \cdot V \cdot (1 - m),$$

где Q – величина навески цемента, г;

$\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность цемента, г/см³;

V – объем слоя цемента в гильзе, см³;

m – коэффициент пористости цемента, для обеспечения единообразия рекомендуют принимать $m = 0,48 \pm 0,01$.

Для портландцементов, размалываемых без добавок (кроме гипса), истинную плотность принимают равной 3,15 г/см³. Для очень тонко размолотых цементов, а также цементов с добавками (кремнеземистыми, карбонатными и т.п.) величину навески следует подбирать опытным путем так, чтобы при прессовании плунжером в гильзе получился плотный слой. В этом случае величину коэффициента пористости вычисляют по формуле

$$m = \frac{(V \cdot \rho_{\text{ист}} - Q)}{V \cdot \rho_{\text{ист}}}.$$

Для подготовки цемента к испытанию в гильзу помещают кружок фильтровальной бумага малой или средней плотности, на который высыпают навеску цемента массой 10 г. Слегка постукивая по стенкам гильзы, накладывают на слой цемента второй кружок фильтровальной бумаги, и образец при помощи плунжера прессуют нажатием руки, по шкале нониуса определяют высоту слоя цемента в кювете, плунжер удаляют. Открывают кран между манометром-аспиратором и регулятором разрежения. Приводят в действие водоструйный насос или другой источник разрежения (например, с помощью груши).

После того как в закрытом колене манометра-аспиратора жидкость поднимется до середины высоты верхней колбы, кран закрывают. Уровень жидкости в закрытом колене манометра-аспиратора опускается, что соответствует просасыванию воздуха через слой материала-цемента, находящегося в гильзе. Когда уровень жидкости доходит до отметки риски 1, находящейся над верхним расширением, пускают в ход секундомер и останавливают его, когда уровень жидкости дойдет до отметки риски 2. Если уровень жидкости понижается слишком быстро, что не позволяет точно фиксировать момент прохода мениска жидкости

от первой до второй риски, для измерений следует пользоваться нижними рисками 3 и 4.

Определение продолжительности просасывания воздуха для одной и той же навески производят трижды и для дальнейших расчетов используют среднее арифметическое значение. При измерениях, требующих повышенной точности, необходимо производить 2...3 повторных определения с отдельными навесками цемента.

Удельную поверхность цемента вычисляют по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{K}{\rho_{\text{ист}}} \sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\eta}} \cdot \sqrt{t} ,$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность цемента, см²/г;

K – постоянная прибора, указанная в паспорте для работы с верхним и нижним расширениями манометра-аспиратора;

$\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность цемента, г/см³;

m – коэффициент пористости цемента, находящегося в гильзе;

η – вязкость воздуха при температуре опыта, пз;

t – время снижения уровня жидкости от отметки сверху расширения до отметки снизу расширения, сек.

Числовые значения $\sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}}$ в зависимости от m помещены в табл. 4.7,

а числовые значения $\sqrt{\frac{1}{\eta}}$ при различных температурах в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Численные значения $\sqrt{\frac{1}{\eta}}$ при различных температурах

Температура, °С	Вязкость воздуха, η , пз	$\sqrt{\eta}$	$\sqrt{\frac{1}{\eta}}$
8	0,0001749	0,01322	75,64
10	0,0001759	0,01326	75,41
12	0,0001768	0,01329	75,21
14	0,0001778	0,01333	75,00
16	0,0001788	0,01337	74,79
18	0,0001798	0,01342	74,58
20	0,0001808	0,01344	74,37
22	0,0001818	0,01348	74,16
24	0,0001828	0,01352	73,96
26	0,0001837	0,01355	73,78
28	0,0001847	0,01359	73,58

Таблица 4.7

Числовые значения $\sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}}$ в зависимости от m

m	$\sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}}$	m	$\sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}}$	m	$\sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}}$	m	$\sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}}$	m	$\sqrt{\frac{m^3}{(1-m)^2}}$
0,45	0,549	0,471	0,611	0,491	0,676	0,511	0,747	0,531	0,825
0,451	0,552	0,472	0,614	0,492	0,679	0,512	0,751	0,532	0,829
0,452	0,554	0,473	0,617	0,493	0,683	0,513	0,755	0,533	0,833
0,453	0,557	0,474	0,620	0,494	0,686	0,514	0,758	0,534	0,837
0,454	0,560	0,475	0,624	0,495	0,690	0,515	0,762	0,535	0,842
0,455	0,563	0,476	0,627	0,496	0,693	0,516	0,766	0,536	0,846
0,456	0,566	0,477	0,630	0,497	0,697	0,517	0,770	0,537	0,850
0,457	0,569	0,478	0,633	0,498	0,670	0,518	0,774	0,538	0,854
0,458	0,572	0,479	0,636	0,499	0,704	0,519	0,777	0,539	0,858
0,459	0,575	0,480	0,639	0,500	0,707	0,520	0,781	0,540	0,863
0,460	0,578	0,481	0,643	0,501	0,711	0,521	0,785	0,541	0,867
0,461	0,581	0,482	0,646	0,502	0,714	0,522	0,789	0,542	0,871
0,462	0,584	0,483	0,649	0,503	0,718	0,523	0,793	0,543	0,875
0,464	0,587	0,484	0,652	0,504	0,721	0,524	0,797	0,544	0,880
0,465	0,590	0,485	0,656	0,505	0,725	0,525	0,801	0,545	0,884
0,466	0,593	0,486	0,659	0,506	0,729	0,526	0,805	0,546	0,889
0,467	0,586	0,487	0,662	0,507	0,733	0,527	0,809	0,547	0,893
0,468	0,599	0,488	0,666	0,508	0,736	0,528	0,813	0,548	0,898
0,469	0,602	0,489	0,669	0,509	0,739	0,529	0,817	0,549	0,902
0,470	0,608	0,490	0,672	0,510	0,743	0,530	0,821	0,550	0,906

Современные рядовые цементы характеризуются удельной поверхностью 2800...3000 см²/г при остатке на сите № 008 5...8 %. Быстротвердеющие цементы имеют более высокую удельную поверхность (3500...4500 см²/г) [7].

Вывод. Приводятся данные о результатах эксперимента по определению удельной поверхности цемента.

4.6.2. Определение нормальной плотности цементного теста

Цель работы: изучение стандартной методики определения нормальной плотности цементного теста.

Методика проведения лабораторной работы

Под нормальной густотой понимают такую консистенцию цементного теста или раствора, которая обеспечивает достаточную их удобообрабатываемость или подвижность и позволяет плотно укладывать их в форму. Нормальную густоту принято выражать количеством воды (%), необходимым для получения теста или раствора указанной консистенции.

Определение нормальной густоты цементного теста должно предшествовать определению сроков схватывания, равномерности изменения объема и механической прочности вяжущих материалов (при испытании образцов из раствора жесткой консистенции).

Вместе с тем определение нормальной густоты цементного теста имеет и самостоятельное значение, так как характеризует водопотребность вяжущего материала, являющейся важным показателем.

Обычно для протекания химических реакций гидратации цементов требуется значительно меньше воды, чем для получения теста нормальной густоты. Чем меньше берется воды для получения удобообрабатываемого раствора нормальной густоты, тем выше будет прочность затвердевшего вяжущего. Этим объясняется стремление к понижению водопотребности цемента путем введения различных добавок или другими способами (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Нормальная густота гидравлических вяжущих веществ

Наименование материала	Нормальная густота, %
Портландцемент	24...28
Пуццолановый портландцемент	30...40
Шлакопортландцемент	26...30
Глиноземистый цемент	23...28
Известково-пуццолановое вяжущее	30...60
Известково-шлаковое вяжущее	28...40

Определение нормальной густоты цементного теста из гидравлических вяжущих веществ производят при помощи прибора Вика (рис. 2.8).

Согласно ГОСТ 30744–2001 перед началом испытания в нижний конец стержня прибора Вика вставляют пестик, проверяют свободное

перемещение стержня и нулевое показание прибора, соприкасая пестик с пластинкой, на которой установлено кольцо. При отклонении от нуля указатель шкалы прибора устанавливают в нулевое положение. Кольцо и пластинку перед началом испытания смазывают тонким слоем машинного масла.

Воду в количестве, необходимом (ориентировочно) для получения цементного теста нормальной густоты, выливают в чашу смесителя, предварительно протертую влажной тканью, затем осторожно в течение 5–10 с высыпают 500 г цемента и включают смеситель на малую скорость. Время окончания высыпания цемента в воду считают началом затворения. Через 90 с смеситель останавливают на 15 с, в течение которых скребком снимают тесто, налипшее на стенках чаши, сдвигая его в середину чаши. Затем вновь включают смеситель на малую скорость и продолжают перемешивание еще в течение 90 с. Суммарное время перемешивания цементного теста должно составлять 3 мин, не считая времени остановки.

Приготовленное цементное тесто быстро за один прием переносят в кольцо, установленное на пластинке, заполняя его с избытком, но без уплотнения или вибрации. Избыток цементного теста срезают ножом, протертым влажной тканью, вровень с краями кольца до получения ровной поверхности. Кольцо с пластинкой устанавливают на основание станины прибора Вика, опускают пестик до соприкосновения с поверхностью цементного теста в центре кольца и в этом положении закрепляют стержень стопорным устройством. Через 1–2 с освобождают стержень, предоставляя пестик свободно погружаться в цементное тесто. Время от начала затворения до начала погружения пестика в цементное тесто должно составлять 4 мин. Через 30 с после освобождения стержня фиксируют по шкале прибора глубину погружения пестика в цементное тесто. В течение всего времени испытания кольцо с цементным тестом не должно подвергаться толчкам или сотрясениям.

Нормальной густотой цементного теста считают такую консистенцию, при которой пестик прибора, погруженный в заполненное цементным тестом кольцо, не доходит на (6 ± 1) мм до пластинки, на которой установлено кольцо. Если глубина погружения пестика окажется меньше или больше указанной испытания повторяют, соответственно увеличивая или уменьшая количество воды затворения до погружения пестика на требуемую глубину.

За нормальную густоту цементного теста принимают количество воды затворения в процентах от массы цемента, при котором достигается нормированная консистенция цементного теста. Результат вычисления округляют до 0,25 %.

Вывод. Приводятся данные о результатах определения нормальной густоты портландцемента.

4.6.3. Определение сроков схватывания портландцемента

Цель работы: изучение стандартной методики определения сроков схватывания цементного теста.

Методика проведения лабораторной работы

Схватыванием называют процесс, при котором происходит загустевание цементного теста и приобретение им некоторой механической прочности.

На сроки схватывания цемента влияют множество технологических факторов, главные из которых – химико-минералогический состав портландцемента, содержание гипса, температура при твердении цемента, водоцементное отношение.

Приборы и материалы для проведения лабораторной работы:

- 1) прибор Вика в комплекте с пестиком, иглами, кольцом и пластинкой;
- 2) весы по ГОСТ 24104 с погрешностью не более 1 г;
- 3) цилиндр мерный по ГОСТ 1770 с ценой деления не более 1 мл.

Прибор Вика (рис. 2.8) состоит из цилиндрического металлического стержня, который свободно перемещается в обойме станины в вертикальном направлении и может фиксироваться на требуемой высоте с помощью стопорного устройства. На стержне имеется указатель для отсчета перемещения его относительно шкалы с ценой деления 1 мм. Иглы должны быть изготовлены из стальной нержавеющей проволоки с полированной поверхностью и не должны иметь искривлений. Короткая игла для определения конца схватывания должна быть снабжена кольцеобразной насадкой с наклонным каналом для выхода воздуха. Размеры рабочей части игл должны соответствовать указанным на рис. 4.5.

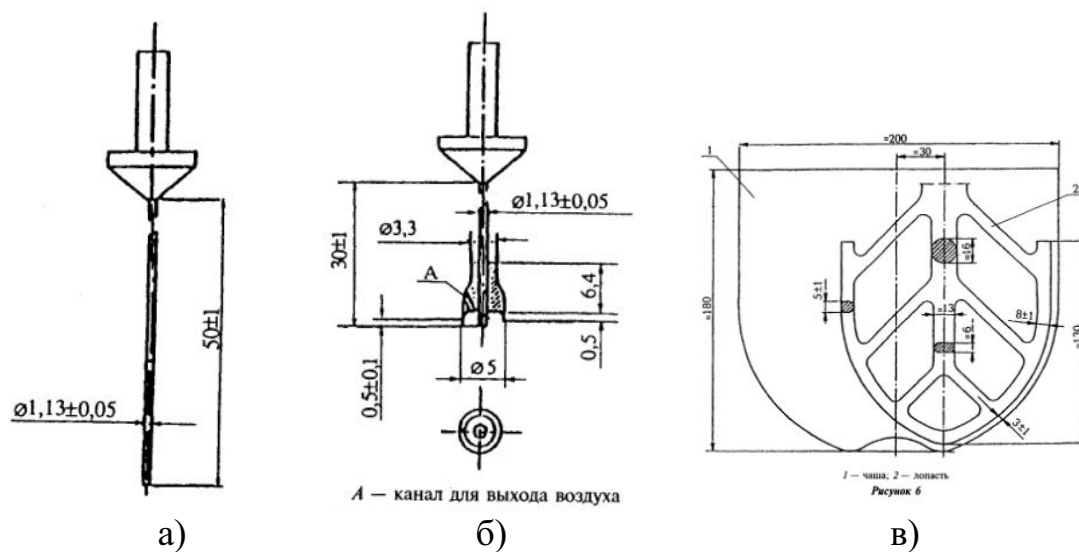


Рис. 4.5. Прибор Вика: а – рабочая часть длинной иглы; б – рабочая часть короткой иглы с кольцеобразной насадкой; в – кольцеобразная насадка

Общая масса перемещающейся части прибора Вика должна быть (300 ± 1) г и сохраняется взаимной перестановкой пестика и игл либо с помощью дополнительного пригруза, закрепляемого в верхнем конце стержня прибора. Для определения сроков схватывания могут применяться автоматизированные приборы при условии получения тех же результатов, как при использовании прибора Вика. При этом определения выполняют в соответствии с инструкцией к прибору.

Кольцо и пластинка должны быть изготовлены из нержавеющей стали, пластмассы или другого не впитывающего воду материала. Размер пластинки, на которую устанавливают кольцо, должен превышать диаметр кольца, толщина пластинки должна быть не менее 2,5 мм. Допускается применять цилиндрическое кольцо высотой $(40 \pm 0,2)$ мм при условии получения тех же результатов, как и при определении с кольцом в виде усеченного конуса.

Определение начала схватывания. В нижний конец стержня прибора Вика вставляют длинную иглу и проверяют готовность прибора к проведению испытания, чистоту поверхности и отсутствие искривлений иглы. Готовят цементное тесто нормальной густоты. Цементное тесто переносят в кольцо. Иглу опускают до соприкосновения с поверхностью цементного теста и в этом положении закрепляют стержень стопорным устройством. Через 1–2 с освобождают стержень, предоставляя игле свободно погружаться в цементное тесто. В начале испытания, пока цементное тесто находится в пластичном состоянии, во избежание силь-

ного удара иглы о пластинку допускается ее слегка задерживать при погружении в тесто для исключения повреждения иглы. Как только цементное тесто загустеет настолько, что опасность повреждения иглы будет исключена, игле дают свободно опускаться. Через 30 с после освобождения стержня фиксируют по шкале прибора глубину погружения иглы в цементное тесто. Затем иглу погружают в цементное тесто через каждые 10 мин, передвигая кольцо после каждого погружения таким образом, чтобы каждое последующее погружение иглы находилось на расстоянии не менее 10 мм от мест предыдущих погружений и от края кольца. После каждого погружения иглу протирают.

В промежутках между погружениями иглы кольцо с цементным тестом на пластинке помещают в камеру (шкаф) влажного хранения. Допускается кольцо с цементным тестом накрывать влажной тканью и оставлять в помещении с относительной влажностью не менее 65 %, при этом ткань не должна соприкасаться с цементным тестом.

Началом схватывания считают время от начала затворения цемента до момента, когда игла при проникновении в цементное тесто не доходит до пластинки на (4 ± 1) мм. Результат определения записывают с округлением до 5 мин.

Определение конца схватывания. Длинную иглу в приборе Вика заменяют на короткую иглу с кольцеобразной насадкой. Проверяют чистоту поверхности и отсутствие искривлений иглы.

Кольцо с цементным тестом, использованное для определения начала схватывания, переворачивают таким образом, чтобы определение конца схватывания проводить на поверхности, контактировавшей с пластинкой. Иглу осторожно опускают до соприкосновения с поверхностью цементного теста, погружение иглы с интервалом 30 мин. При приближении конца схватывания интервалы времени между погружениями могут быть сокращены.

Концом схватывания считают время от начала затворения цемента до момента, когда игла проникает в цементное тесто не более чем на 0,5 мм, что соответствует положению иглы, при котором кольцеобразная насадка впервые не оставляет отпечатка на поверхности цементного теста. Результат определения записывают с округлением до 15 мин.

В соответствии с ГОСТ 31108–2003 для цементов класса 22,5Н; 32,5Н; 32,5Б начало сроков схватывания должно быть не ранее 75 минут, для цементов класса 42,5Н; 42,5Б – не ранее 60 минут, для цементов класса 52,5Н; 52,5Б – не ранее 45 минут.

Вывод. Приводятся данные о результатах эксперимента по срокам схватывания.

4.6.4 Определение равномерности изменения объема при твердении цемента

Цель работы: изучение стандартной методики определения равномерности изменения объема при твердении цемента.

Методика выполнения лабораторной работы

Равномерность изменения объема цемента характеризуют величиной расширения образца из цементного теста нормальной густоты в кольце Ле Шателье при кипячении.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) смеситель;
- 2) весы;
- 3) мерный цилиндр;
- 4) кольца Ле Шателье в комплекте с пластинками и пригрузом;
- 5) бачок для кипячения, имеющий подставку для размещения колец Ле Шателье;
- 6) камера (шкаф) влажного хранения;
- 7) штангенциркуль по ГОСТ 166.

Кольцо Ле Шателье (рис. 4.6) представляет собой разрезанный по образующей полый цилиндр с двумя индикаторными иглами, припаянными по обе стороны на одинаковом расстоянии от прорези. Кольцо должно быть изготовлено из латуни. Размеры кольца и индикаторных игл должны соответствовать указанным на рис. 4.6.

Для облегчения расформовки кольцо может иметь скобы, припаянные с наружной стороны и расположенные выше индикаторных игл. Упругость кольца должна быть такой, чтобы под действием усилия, создаваемого грузом массой 300 г, приложенного в середине прорези кольца, как показано на рис. 4.6, расстояние между концами индикаторных игл увеличилось на (17,5...2,5) мм без постоянной деформации. Кольцо должно быть снабжено двумя стеклянными пластинками, размеры которых превышают диаметр кольца. На одну из пластинок устанавливают кольцо, вторую накладывают сверху. Масса верхней пластинки с дополнительным пригрузом должна быть не менее 75 г.

Кольца и пластинки перед началом испытания смазывают тонким слоем машинного масла.

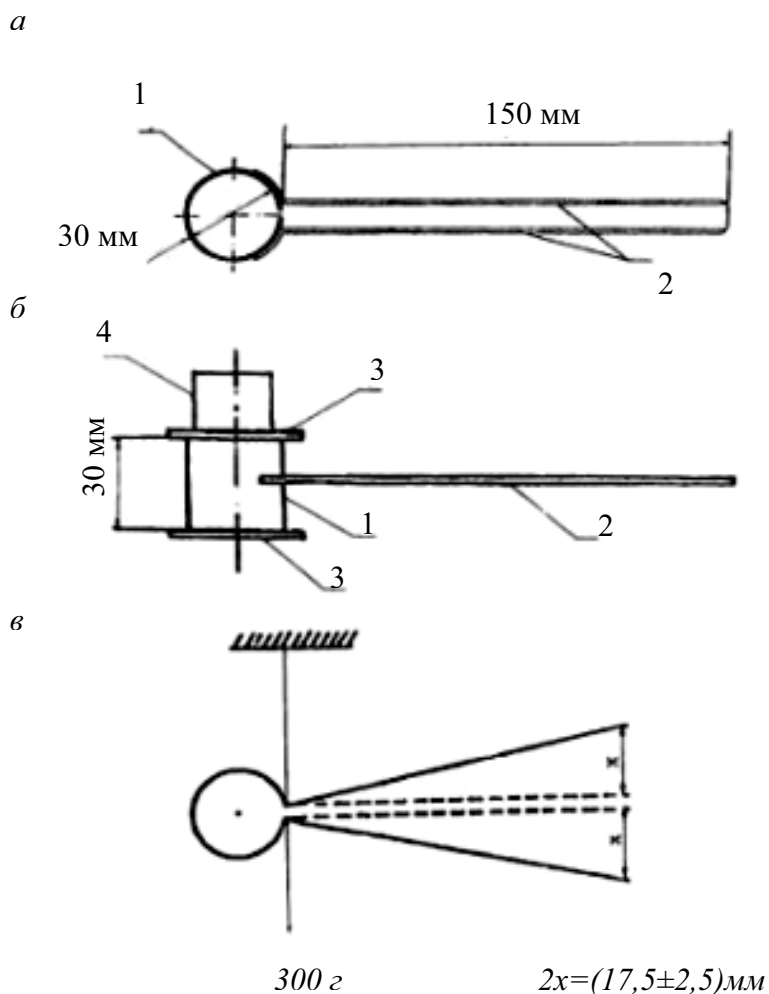


Рис. 4.6. Кольцо Ле Шателье: а – кольцо Ле Шателье (вид сверху); б – кольцо Ле Шателье с пластинами и пригрузом (вид сбоку); в – схема проверки упругости Кольца Ле Шателье; 1 – кольцо с прорезью; 2 – индикаторная игла; 3 – пластинка; 4 – пригруз

Готовят цементное тесто нормальной густоты. Кольца устанавливают на пластинки и наполняют в один прием цементным тестом с избытком, но без уплотнения или вибрации. При заполнении колец исключают случайное раскрытие прорези осторожным сдавливанием кольца пальцами или резиновой лентой. Избыток цементного теста срезают ножом, протертым влажной тканью, вровень с краями кольца. Для одного испытания заполняют два кольца из одного замеса цементного теста.

Кольца, заполненные цементным тестом, накрывают сверху пластинками, на которые устанавливают пригруз, и помещают в камеру влажного хранения, где выдерживают в течение $24 \pm 0,5$ ч. Допускается выдерживать кольца в воде в течение $24 \pm 0,5$ ч при температуре 20 ± 1 °С при условии получения одинаковых результатов.

После предварительного твердения кольца извлекают из камеры, измеряют штангенциркулем расстояние между концами индикаторных игл с точностью до 0,5 мм (начальное измерение), освобождают от пластинок и пригруза и помещают в бачок для кипячения индикаторными иглами вверх. Воду в бачке доводят до кипения за 30 ± 5 мин и выдерживают кольца в кипящей воде в течение 180 ± 5 мин. Уровень воды в бачке должен быть выше размещенных на подставке колец на 4–6 см в течение всего времени кипячения.

После окончания кипячения кольца извлекают из воды, дают им остыть до температуры помещения, после чего измеряют расстояние между концами индикаторных игл (конечное измерение).

Вычисляют разность между значениями конечного и начального измерений для каждого кольца.

За расширение образцов в кольце Ле Шателье принимают среднеарифметическое значение результатов двух определений. Результат вычисления округляют до 0,5 мм.

Вывод. По результатам испытаний делается вывод. В соответствии с ГОСТ 31108–2003 равномерность изменения объема для классов цемента 22,5Н ; 32,5Н ; 32,5Б ; 42,5Н ; 42,5Б ; 52,5Н; 52,5 Б должно быть не более 10 мм.

4.6.5. Определение прочности цемента

Цель работы: изучение стандартной методики определения прочности цемента.

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. В связи с этим Европейским комитетом по стандартизации (СЕН) принят стандарт EN 197, 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. Основные отличия настоящего стандарта 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 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 30744–2001 с использованием полифракционного песка, который гармонизирован с европейскими стандартами EN 196, EN 196–3, EN 196–6.

В соответствии с ГОСТ 31108–2003 по прочности на сжатие в возрасте 28 сут цементы подразделяют на классы: 22,5; 32,5; 42,5; 52,5.

В соответствии с ГОСТ 10178–85 по прочности при сжатии в 28-суточном возрасте цемент подразделяют на марки:

портландцемент – 400, 500, 550 и 600;

шлакопортландцемент – 300, 400 и 500;

портландцемент быстротвердеющий – 400 и 500;

шлакопортландцемент быстротвердеющий – 400.

Методика выполнения лабораторной работы

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

- 1) смеситель, снабженный дозирующим устройством для подачи песка;
- 2) трехгнездовые разъемные формы размером 40 × 40 × 160 мм для изготовления образцов-балочек;
- 3) приспособления для укладки цементного раствора в форму, включающие два типа лопаток и линейку;
- 4) встряхивающий стол для уплотнения раствора в форме, имеющий конструкцию, обеспечивающую плавный без перекосов подъем платформы стола на высоту $(15 \pm 0,3)$ мм и ее свободное падение с этой высоты до удара о неподвижную преграду.

Суммарная масса перемещающейся части стола вместе с пустой формой, насадкой и зажимами для формы должна быть $(20 \pm 0,5)$ кг. Число ударов за рабочий цикл должно составлять 60 с частотой один

удар в секунду. Отключение стола после выполнения 60 ударов должно производиться автоматически.

Конструкция форм должна обеспечивать возможность удаления из них отформованных образцов без повреждения. Формы должны быть изготовлены из материалов, обеспечивающих сохранение размеров и формы образцов. Продольные и поперечные стенки формы должны быть пронумерованы для удобства их сборки и при закреплении плотно прилегать друг к другу и к опорной плите, не допуская вытекания воды из формы. Опорная плита должна быть достаточно жесткой для предотвращения вторичных вибраций. Приспособления для разъема и чистки формы должны обеспечивать выполнение соответствующих операций без повреждения образцов и деталей формы. Насадка к формам высотой 20...40 мм с фиксаторами на наружных стенках, обеспечивающими правильную установку ее на форму. Предельное несовпадение внутренних стенок насадки и формы не должно быть более 1 мм. Пластинки для форм размером 210 × 185 мм, изготовленные из стекла толщиной 6 мм с шлифованными краями или другого водонепроницаемого материала.

В соответствии с ГОСТ 30744–2001 образцы изготавливают из стандартного цементного раствора, состоящего из цемента и стандартного полифракционного песка в соотношении 1 : 3 по массе при водоцементном отношении, равном 0,50. Для приготовления одного замеса цементного раствора, необходимого для изготовления трех образцов-балочек, взвешивают 450 г цемента, используют одну упаковку стандартного полифракционного песка массой 1350 г и отмеривают или взвешивают 225 г воды.

Перед изготовлением образцов внутреннюю поверхность стенок формы и опорной плиты смазывают тонким слоем машинного масла. Стыки наружных стенок формы друг с другом и опорной плитой промазывают слоем солидола или другой густой смазкой.

На подготовленную форму устанавливают насадку, форму устанавливают на платформу встряхивающего стола и закрепляют зажимами. Приспособления для укладки цементного раствора в форму перед применением должны быть протерты влажной тканью.

От приготовленного цементного раствора непосредственно лопаткой отбирают поочередно три порции цементного раствора массой около 300 г каждая и заполняют первым слоем отсеки формы. Цементный раствор выравнивают лопаткой для первого слоя, которую в вертикальном положении помещают плечиками на стенки насадки и перемещают по одному разу туда и обратно вдоль каждого отсека формы. Затем включают встряхивающий стол и уплотняют первый слой цементного раствора за рабочий цикл из 60 ударов.

После уплотнения первого слоя отсеки формы равномерно заполняют оставшимся в чаше цементным раствором и выравнивают его лопаткой для второго слоя, перемещая ее аналогично выравниванию первого слоя. Снова включают встряхивающий стол и уплотняют второй слой цементного раствора за рабочий цикл из 60 ударов.

По окончании уплотнения с формы снимают насадку и ребром металлической линейки, расположенной перпендикулярно к поверхности образцов, удаляют излишек цементного раствора пилообразными движениями вдоль формы по одному разу туда и обратно. Затем выравнивают поверхность образцов той же линейкой, наклоненной почти до горизонтального положения, и производят их маркировку (ставят номер образца).

Для каждого установленного срока испытания изготавливают по три образца-балочки. Через 24 ± 1 ч с момента изготовления формы с образцами вынимают из шкафа и осторожно расформовывают. Для проверки качества выполнения операций перемешивания и уплотнения, а также контроля содержания воздуха в цементном растворе рекомендуется взвешивать расформованные образцы.

После расформовки образцы укладывают на решетки в ванну с водой в горизонтальном положении заглаженной поверхностью вверх так, чтобы они не соприкасались друг с другом и уровень воды был выше образцов не менее чем на 2 см. Температура воды при хранении образцов должна быть 20 ± 1 °С.

Через каждые 14 сут половину объема воды в ванне меняют на свежую воду. Не допускается полная смена воды в ванне во время хранения образцов. По истечении срока хранения образцы испытывают. Непосредственно перед испытанием с поверхности образцов должны быть удалены капли воды.

Определение прочности при изгибе

Образец устанавливают на опорные элементы прибора таким образом, чтобы его грани, горизонтальные при изготовлении, находились в вертикальном положении, а поверхность с маркировкой была обращена к испытателю. Образцы испытывают в соответствии с инструкцией к прибору.

Средняя скорость нарастания нагрузки на образец должна быть 50 ± 10 Н/с.

Определение прочности на сжатие

Полученные после испытаний на изгиб половинки образцов-балочек сразу же испытывают на сжатие. Половинку образца-балочки помещают между нажимными пластинками таким образом, чтобы его грани, горизонтальные при изготовлении, находились в вертикальном положении, а поверхность с маркировкой была обращена к испытателю. В продольном направлении расположение половинки образца-балочки должно быть таким, чтобы ее торец выступал из нажимных пластинок размером 40×40 мм примерно на 10 мм. Образцы испытывают в соответствии с инструкцией к испытательной машине. Средняя скорость нарастания нагрузки на образец должна быть 2400 ± 200 Н/с.

Прочность при изгибе $R_{изг}$, МПа, отдельного образца-балочки вычисляют по формуле

$$R_{изг} = \frac{1,5Fl}{3b},$$

где F – разрушающая нагрузка, Н;

b – размер стороны квадратного сечения образца-балочки, мм;

l – расстояние между осями опор, мм.

За прочность при изгибе принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний трех образцов. Результат вычисления округляют до 0,1 МПа.

Прочность на сжатие $R_{сж}$, МПа, отдельной половинки образца-балочки вычисляют по формуле

$$R_{сж} = \frac{F}{S},$$

где F – разрушающая нагрузка, Н;

S – площадь рабочей поверхности нажимной пластинки, мм².

За прочность на сжатие принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний шести половинок образцов-балочек. Результат вычисления округляют до 0,1 МПа.

Если один из шести результатов отличается более чем на 10 % от среднеарифметического значения, этот результат следует исключить и рассчитывать среднеарифметическое значение для оставшихся пяти результатов.

Если еще один результат отличается более чем на 10 % от среднеарифметического значения оставшихся пяти результатов, испытания считают выполненными неудовлетворительно, в этом случае все результаты признают недействительными.

Вывод. По результатам выполненного эксперимента приводится класс исследуемого цемента.

4.7. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме «Портландцемент»

1. История развития производства гидравлических вяжущих веществ.
2. Современное состояние и перспективы развития цементной промышленности в России и за рубежом.
3. Новые типы цемента.
4. Низкотемпературная технология получения цемента.
5. Эффективные теплоизоляционные цементосодержащие материалы.
6. Интенсификация процессов синтеза клинкерных минералов при обжиге.
7. Декоративно-отделочные строительные материалы на основе портландцементов.
8. Цементопolyмерные строительные материалы.
9. Полимерцементные строительные материалы.
10. Современные представления о механизме схватывания и твердения цемента.
11. Разновидности портландцементов строительного назначения;
12. Добавки в цемент.
13. Обзор текущей информации журнала «Цемент».

4.8. Вопросы для коллоквиума по теме «Портландцемент»

1. Портландцемент. Определение.
2. Классификация цемента.
3. Основные строительные-технические свойства цемента.
4. Виды природного сырья для производства портландцемента.
5. Техногенные сырьевые материалы для производства портландцемента.
6. Способы производства цемента.
7. Химический состав цемента.
8. Минералогический состав портландцемента.

9. Добавки для производства цемента.
10. Назначение гипса в составе портландцемента.
11. Химические реакции гидратации минералов клинкера.
12. Сущность методик определения свойств цемента:
 - тонкости помола;
 - удельной поверхности;
 - нормальной густоты;
 - сроков схватывания;
 - равномерности изменения объема при твердении;
 - класса по прочности;
13. Технологические параметры, влияющие на водопотребность цемента.
14. Технологические параметры, влияющие на сроки схватывания цемента.
15. Технологические параметры, влияющие на равномерности изменения объема при твердении цемента.
16. Технологические параметры, влияющие на прочностные характеристики цемента.
17. Основные технологические стадии производства цемента.
18. Тепловые агрегаты, используемые для получения цемента.
19. Разновидности цементов.

4.9. Используемая и рекомендуемая литература по теме «Портландцемент»

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
2. Бутт Ю.М. и др. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
3. Колбасов В.М. и др. Технология вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 432 с.
4. ГОСТ 30744–2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – Введ. 2001–08–20. – М.: Изд-во Стандартов, 2001. – 20 с.
5. ГОСТ 10178–85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Взамен ГОСТ 10178–76. – Введ. 1987–01–01. – М.: Изд-во Стандартов, 1987. – 6 с.
6. ГОСТ 31108–2003 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 2003–06–21. – М.: Изд-во Стандартов, 2003. – 16 с.
7. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – К.: Высшая школа, 1975. – 444 с.

8. Кузнецова Т.В. и др. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
9. Справочник по производству цемента / под ред. И.И.Холина.– М.: Изд. лит. по строительству, 1963. – 851 с.
10. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1981. – 336 с.
11. Химия цементов / под ред. Х.Ф.У.Тейлора. – М.: Изд. лит. по строительству, 1969. – 499 с.
12. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.

Учебное издание

СМИРЕНСКАЯ Вера Николаевна
АНТИПИНА Светлана Анатольевна
СОКОЛОВА Светлана Николаевна

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Научный редактор *доктор технических наук,
профессор В.И. Верецагин*


Редакторы *Д.В. Заремба, И.А. Свиридова*
Компьютерная верстка *С.А. Антипина, С.Н. Соколова*
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

Подписано к печати 28.12.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 11,63. Уч.-изд.л. 10,53.
Заказ 94-10.Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru