

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ

**СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Издательство МИСИ–МГСУ

ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

ISBN 978-5-7264-1800-1

© Национальный исследовательский
Московский государственный
строительный университет, 2018
© Оформление.
ООО «Ай Пи Эр Медиа», 2018

Москва
2018

СТРОИТЕЛЬСТВО

УДК 691.5
ББК 38.32
В99

Авторы:

О.А. Ларсен, Н.А. Гальцева, О.В. Александрова, В.Г. Соловьев

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент *М.Б. Каддо*,
доцент кафедры строительных материалов НИУ МГСУ;
кандидат технических наук, старший научный сотрудник *И.В. Бессонов*,
руководитель испытательного центра «Стройфизика-тест» ФГБУ НИИ СФ РААСН

В99 Вяжущие вещества [Электронный ресурс] : учебное пособие / [О.А. Ларсен и др.] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-т. — Электрон. дан. и прогр. (6,5 Мб). — Москва : Изд-во Моск. гос. строит. ун-та, 2018. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/>.— Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-7264-1800-1 (сетевое)

ISBN 978-5-7264-1799-8 (локальное)

Дается характеристика воздушных и гидравлических вяжущих веществ, приводятся сведения об их классификации, применяемом сырье и особенностях технологических схем изготовления различных вяжущих материалов. Освещается сущность процессов, протекающих при схватывании и твердении вяжущих материалов, сообщается о присущих им физико-механических свойствах и областях их применения — преимущественно в производстве бетонных и железобетонных изделий.

Для обучающихся по направлению подготовки 08.03.01 Строительство по профилю «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций».

Учебное электронное издание

© Национальный исследовательский
Московский государственный
строительный университет, 2018
© Оформление.
ООО «Ай Пи Эр Медиа», 2018

Редактор *К.С. Досмухамбетова*
Технический редактор *Е.В. Якубович*
Корректор *А.В. Полева*
Компьютерная верстка *С.С. Сизумовой*
Дизайн первого титульного экрана *Д.Л. Разумного*

Для создания электронного издания использовано:
Microsoft Word 2007, приложение pdf2swf из ПО Swftools, ПО IPRbooks Reader,
разработанное на основе Adobe Air

Подписано к использованию 10.01.2018. Объем данных 6,5 Мб.

Издание представлено в электронно-библиотечных системах
IPRbooks (www.iprbookshop.ru),
Библиокомплектатор (www.bibliocomplectator.ru)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский
Московский государственный строительный университет».
129337, Москва, Ярославское ш., 26.

Издательство МИСИ—МГСУ.
Тел. (495) 287-49-14, вн. 13-71, (499) 188-29-75, (499) 183-97-95.
E-mail: ric@mgsu.ru, rio@mgsu.ru

ООО «Ай Пи Эр Медиа».
Тел. 8-800-555-22-35, (8452) 24-77-97, вн. 208,
E-mail: izdat@iprmedia.ru, mail@iprbookshop.ru.
www.iprbookshop.ru

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ ...	5
2. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ	6
3. ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	8
3.1. ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	8
3.1.1. Общие сведения	8
3.1.2. Строительный гипс	11
3.1.3. Высокопрочный гипс	16
3.1.4. Схватывание и твердение полуводного гипса	19
3.1.5. Основные свойства строительного и высокопрочного гипса	20
3.1.6. Ангидритовые вяжущие	22
3.1.7. Смешанные гипсовые вяжущие вещества	25
3.2. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	26
3.3. ИЗВЕСТИЬ СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ	28
3.3.1. Общие сведения	28
3.3.2. Производство воздушной извести	31
3.3.3. Гашение извести	49
3.3.4. Твердение воздушной извести	60
3.3.5. Свойства воздушной извести и области ее применения	63
3.3.6. Карбонатная известь	66
4. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	67
4.1. ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТИЬ И РОМАНЦЕМЕНТ	67
4.2. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ	70
4.2.1. Состав портландцементного клинкера	70
4.2.2. Производство портландцемента	74
4.2.3. Взаимодействие портландцемента с водой	81
4.2.4. Структура цементного теста и камня	84
4.2.5. Строительно-технические свойства портландцемента	87
4.2.6. Коррозия портландцементного камня	91
4.2.7. Разновидности портландцемента	94
4.2.8. Активные минеральные добавки и пуццолановые цементы	96
4.2.9. Шлаки и шлаковые цементы	99
4.2.10. Цементы с микронаполнителями	104
4.3. ТОНКОМОЛОТЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И ВЯЖУЩИЕ НИЗКОЙ ВОДОПОТРЕБНОСТИ	106
4.4. ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ЦЕМЕНТ	106
Библиографический список	110

1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Строительными неорганическими вяжущими веществами называют порошкообразные материалы, образующие при смешении с водой пластичное удобообрабатываемое тесто, постепенно переходящее в камневидное состояние в результате физико-химических реакций, протекающих при взаимодействии вяжущего вещества и воды.

В строительной практике неорганические (минеральные) вяжущие вещества находят применение в виде смеси с водой, или с водой и заполнителями — песком, гравием или щебнем.

Номенклатура неорганических строительных вяжущих веществ разнообразна. В зависимости от свойств, состава, вида применяемого сырья, способа производства и технологических параметров они подразделяются на гидравлические, воздушные, кислотостойкие и вяжущие автоклавного твердения.

Воздушные вяжущие, к которым относятся воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие способны твердеть и сохранять прочность только на воздухе.

Гидравлические вяжущие способны к твердению не только на воздухе, но и в воде, при этом длительно сохраняют свою прочность как в воздушных, так и водных условиях. В эту обширную группу входят гидравлическая известь, романцемент, портландцементы без добавок, портландцементы с минеральными добавками, пуццолановые цементы, шлаковые цементы, сульфатостойкий портландцемент с добавками и без добавок, композиционный портландцемент, глиноземистый цемент, расширяющиеся цементы.

Вяжущие вещества автоклавного твердения способны к интенсивному набору прочности только в гидротермальных условиях (в автоклавах) при давлении насыщенного водяного пара 0,9...1,6 МПа, в течение продолжительного времени (6...10 ч). К их числу можно отнести известково-кремнеземистые смеси (известково-кварцевые, известково-шлаковые и т.д.).

Кислотоупорные вяжущие вещества представляют собой смесь из тонкомолотого кварцевого песка, кремнефтористого натрия и водного раствора силиката натрия (калия). После начального твердения в воздушных условиях эти вяжущие могут длительно сохранять свою прочность при воздействии агрессивных органических и неорганических кислот.

2. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Основным сырьем для производства минеральных вяжущих веществ являются горные породы и вторичное сырье, представляющее собой промышленные отходы.

Преимущественно используются следующие горные породы:

– гипсовые — гипсовый камень, богатый двухводным сернокислым кальцием ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), или ангидрид, состоящий преимущественно из безводного сернокислого кальция (CaSO_4);

– карбонатные — известняк или другие горные породы, например мел, содержащие преимущественно углекислый кальций (CaCO_3); магнезит, представленный в основном углекислым магнием (MgCO_3), и доломит — комплексная соль $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$;

– глинистые — глины и мергели, содержащие также в небольшом количестве CaCO_3 и MgCO_3 . К глинистым породам могут быть отнесены и высокоглиноземистые породы — бокситы, содержащие до 70% и более окислов алюминия;

– кремнеземистые — состоящие в основном из окиси кремния (кварцевый песок, диатомит, трепел, трасс и др.).

В качестве вторичного сырья используют доменные и топливные шлаки и золы. Применение отходов промышленности имеет большое экономическое значение.

Кроме перечисленных материалов, для придания цементам тех или иных свойств, или в целях снижения стоимости вяжущего, применяют еще и так называемые добавки к вяжущим, которые по основному назначению подразделяются на:

– активные минеральные (гидравлические), содержащие в большом количестве кремнезем в активной форме. К ним относятся трассы, пемзы, вулканические туфы, пеплы, диатомиты, трепелы, опоки, горелые породы, кислые и основные доменные шлаки, глины, цемянки;

– наполнители инертные — пески кварцевые и другие, песчаники, известняки, доломиты, природная доломитовая мука, природный пылевидный кварц, лесс, топливная зола, доменная мука;

– наполнители кислотостойкие — тонкоизмельченные андезит, бештаунит, гранит, плавленные диабаз и базальт, фарфор, природный пылевидный кварц, кварцевые пески;

– наполнители жароупорные — тонкоизмельченный шамот, кварцевый песок, зола ТЭЦ, гранулированный шлак, хромит, магнезит, пемза;

– вещества, ускоряющие твердение, применяемые для получения быстротвердеющих бетонов и растворов, т.е. для повышения их прочности в ранние сроки твердения или при производстве работ в зимнее время; такими добавками являются хлористый кальций, хлористый натрий и соляная кислота;

– вещества, замедляющие схватывание, используемые в том случае, когда скорость схватывания бетонной или растворной смеси не обеспечивает такую ее удобоукладываемость, которая необходима для производства работ; для портландцемента обычной добавкой такого рода является гипс; аналогичное действие оказывают сернокислородное окисное железо и слабый раствор серной кислоты; для гипсовых вяжущих веществ применяют кератиновый замедлитель, животный клей, микропенообразователь БС;

– поверхностно-активные вещества, подразделяемые на пластифицирующие, гидрофобно-пластифицирующие и микропенообразующие.

3. ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

3.1. ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

3.1.1. Общие сведения

Гипсовыми вяжущими веществами называют материалы, состоящие из полуводного гипса или ангидрита, получаемые тепловой обработкой сырья с последующим помолом.

По условиям обжига, а также скорости схватывания и твердения гипсовые вяжущие вещества подразделяют на две основные группы:

– низкообжиговые — собственно гипсовые вяжущие, быстро схватывающиеся и быстротвердеющие, состоящие в основном из полуводного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); к ним относятся строительный, формовочный, высокопрочный (технический) гипс и гипсовые вяжущие из гипсосодержащих материалов;

– высокообжиговые — медленносхватывающиеся и медленнотвердеющие, состоящие в основном из безводного сульфата кальция CaSO_4 , к которым относятся ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент) и высокообжиговый гипс, называемый также эстрих-гипсом, гидравлическим или кальцинированным гипсом.

Сырьем для производства гипсовых вяжущих являются природный гипсовый камень ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ангидрит (CaSO_4) и гипсосодержащие породы — глиногипс (гажа), землистый гипс, смесь гипса с лессом (ганч (арзык)). В отдельных случаях применяются отходы химической промышленности — фосфогипс, борогипс, гидролизный гипс, фторогипс, хлорогипс, феррогипс и др.

Двуводный гипс — мягкий минерал: твердость его по шкале Мооса равна 2, истинная плотность составляет $2,2 \dots 2,4 \text{ г/см}^3$. Состав химически чистого двуводного гипса: CaO — 32,56 %, SO_3 — 46,51 % и H_2O — 20,93 %.

Двуводный гипс часто залегает вместе с ангидритом, который является в большинстве случаев его подстилающим слоем. Под действием грунтовых вод ангидрит переходит в двуводный гипс. Волокнистая разновидность минерала гипса называется селенитом, а зернистая — алебастром.

Ангидрит — плотная порода, состоит преимущественно из безводного сернокислого кальция (CaSO_4). Истинная плотность колеблется от 2,9 до 3,1 г/см^3 . Твердость — 3,0...3,5 по шкале Мооса; содержит 41,19 % CaO и 58,81 % SO_3 .

Гипсосодержащие породы по своей структуре представляют тонкодисперсную механическую смесь или рыхлые, слабосцементированные образования серого, желтоватого или бурого цветов. Свыше 80 % материала представлено частицами размером менее 0,01 мм. Истинная плотность материала около 2 г/см³, твердость по шкале Мооса менее 1.

На основании многочисленных исследований, проведенных отечественными и зарубежными учеными, возможно существование следующих модификаций водного и безводного сульфата кальция:

- 1) двухводный сульфат кальция (двухводный гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) α — полуводный сульфат кальция (α — полугидрат или α — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$);
- 3) β — полуводный сульфат кальция (β — полугидрат или β — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$);
- 4) α — обезвоженный полугидрат α — CaSO_4 ;
- 5) β — обезвоженный полугидрат β — CaSO_4 ;
- 6) α — растворимый ангидрит α — CaSO_4 ;
- 7) β — растворимый ангидрит β — CaSO_4 ;
- 8) нерастворимый ангидрит (обычно называемый ангидритом) CaSO_4 .

На рис. 1 приведена схема термических превращений всех описанных в литературе модификаций водного и безводного сульфата кальция.

Образование α - и β - модификаций полуводного гипса зависит от условий термической обработки.

β -полуводный гипс образуется в обычных условиях нагрева двухводного гипса при температуре 100...170 °С при удалении из него воды в виде перегретого пара, вследствие чего обладает мелкокристаллической структурой частиц со значительно развитой поверхностью.

α -полугидрат образуется под давлением в автоклавах или варкой в жидких средах при обработке двухводного гипса насыщенным паром, в воде или в растворах некоторых солей при температурах 97...115 °С. Вода при этом отделяется в капельно-жидком состоянии, а α -полугидрат состоит из крупных кристаллов, имеющих вид прозрачных игл или призм. Поэтому α -полугидрат имеет пониженную водопотребность и большую прочность.

При дальнейшем нагревании до 160...180 °С β -полугидрат, а при 200...210 °С и α -полугидрат теряют гидратную воду и переходят в α -обезвоженный и β -обезвоженный полугидраты без изменения кристаллической структуры.

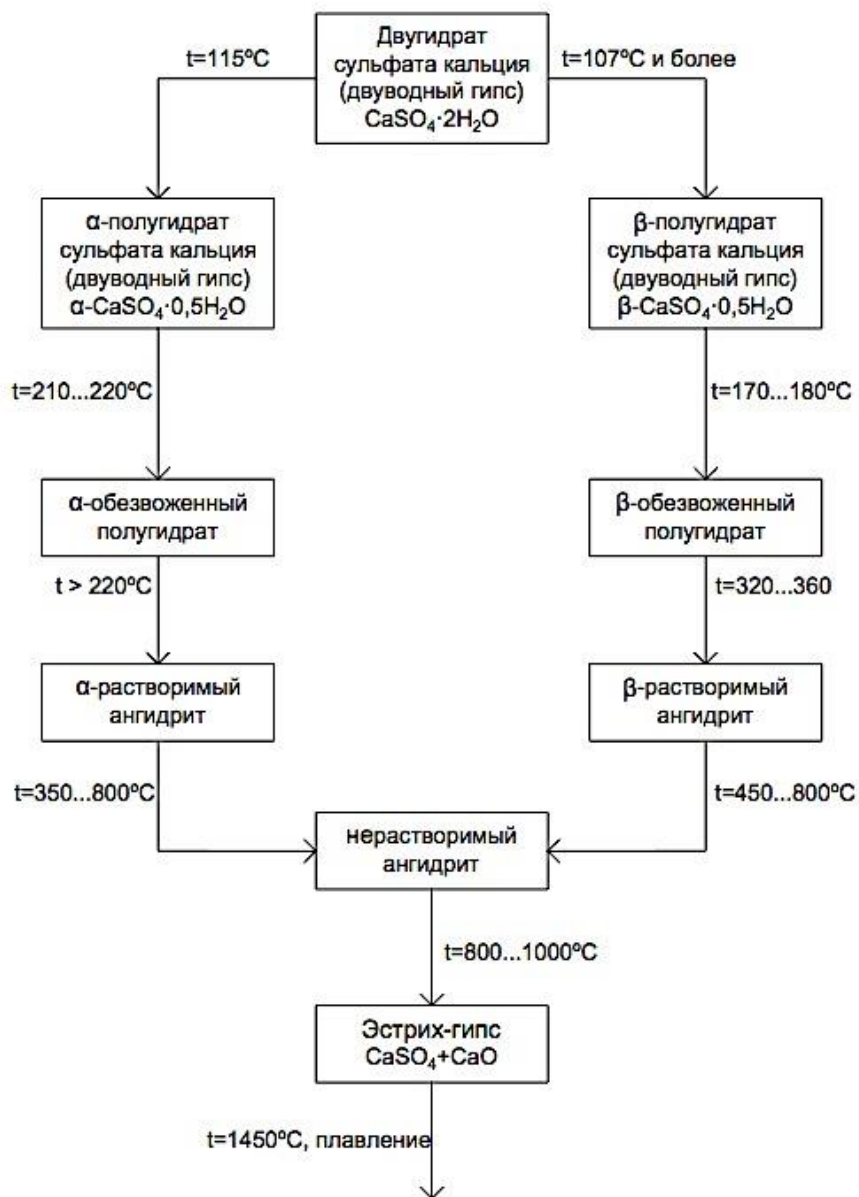


Рис. 1. Схема процессов, протекающих при термической обработке двуводного гипса

Повышение температуры до 220 °С и выше у α -обезвоженного полугидрата, а у β -обезвоженного полугидрата при 320...360 °С приводит к перестраиванию кристаллической решетки и образованию α - и β -растворимых ангидритов, которые обладают большей водопотребностью, быстрым схватыванием и пониженной прочностью. Нагревание до температуры 400...800 °С и выше способствует переходу этих модификаций в нерастворимый ангидрит, который практически нерастворим в воде, не схватывается и не твердеет.

В интервале температур 800...1000 °С нерастворимый ангидрит подвергается частичной диссоциации с выделением CaO, сернистого газа и кислорода по реакции: $2\text{CaSO}_4 \rightarrow 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. Продукт обжига содержит помимо нерастворимого ангидрита небольшое количество оксида кальция (CaO) (2–3 %), присутствие которого придает этому вяжущему свойство схватываться и твердеть. Это вяжущее носит название высокообжигового гипса или эстрих-гипса.

Дальнейшее повышение температуры до 1450 °С приводит к плавлению и разложению материала.

3.1.2. Строительный гипс

Строительным гипсом называется воздушное вяжущее вещество, состоящее преимущественно из β -CaSO₄ · 0,5H₂O и получаемое термической обработкой двухводного гипса с последующим или предшествующим этой обработке измельчением в порошок.

Процесс производства строительного гипса складывается из трех основных операций: дробления гипсового камня, термической его обработки, помола материала в порошок — до термической обработки, во время последней или после нее, что зависит от принятой технологии и применяемого оборудования.

Получение строительного гипса может производиться в варочных котлах, в аппаратах для совмещенного помола и обжига (мельницах), во вращающихся печах и печах кипящего слоя, в аппаратах с обжигом материала во взвешенном состоянии.

Получение гипса в варочных котлах. Производство строительного гипса с применением гипсоварочных котлов начинается с добычи и доставки гипсового сырья в кусках размером 300...500 мм с карьера на завод, где он подвергается двухступенчатому дроблению сначала в щековых дробилках до размера кусков 30...50 мм, а затем в молотковых дробилках до размера частиц 0...15 мм. Далее измельченный гипсовый щебень поступает в шахтную мельницу, в которой процесс сушки и помола производится в одном аппарате.

Измельченный и подсушенный гипс из мельницы направляется в циклоны и фильтры, из которых гипсовый порошок поступает в варочный котел, а после термической обработки — в приемный бункер и на склад готовой продукции.

Шахтная мельница состоит из помольной части и расположенной над ней металлической шахты прямоугольного сечения.

При совместном помоле и сушке, а также совместном помоле и обжиге гипсового камня большое значение имеет применение сепарирующих и пылеосадительных устройств, к которым относятся воздушные сепараторы, циклоны, батарейные циклоны, рукавные фильтры и электрофильтры.

Циклон служит для первичной очистки воздуха от пыли. Батарейный циклон (батарейный фильтр) применяют для вторичной очистки воздуха и улавливания частиц, неосадившихся в обычных циклонах. Действие рукавного фильтра, который используют для окончательной очистки газового потока, основано на том, что газы в нем продуваются через тонкие ячейки термостойкой ткани, а пылевидные частицы задерживаются на ее поверхности. Проходя через ткань рукавов, газ очищается, а пыль оседает на их внутренних поверхностях. Степень очистки рукавных фильтров достигает 97...99 %.

Заключительной технологической операцией является термическая обработка гипсового порошка в варочных котлах периодического и непрерывного действия.

Современный варочный котел (рис. 2) представляет собой цилиндр из котельной стали 1 со сферическим днищем 2, заключенный в кирпичную обмуровку 3. Под днищем котла помещается топка 4 с механической загрузкой топлива. Сырой гипсовый порошок поступает в варочный котел из бункеров 5 по шнеку 6. Топочные газы сначала омывают днище котла, служащее одновременно сводом топки, затем боковые поверхности и далее поступают в жаровые трубы 7, расположенные в два ряда друг над другом. Отработанные газы специальными дымоходами направляются в установки для подсушки сырья. Температура гипсового порошка в варочном котле колеблется в пределах 140...190 °С, длительность варки в котле составляет 55...60 мин, а общий цикл работы котла (с загрузкой и выгрузкой) длится примерно 80 мин.

Для обеспечения равномерной тепловой обработки гипса котел снабжен перемешивающим устройством, состоящим из привода 8, вертикального вала и прикрепленных к нему лопастей 9; нижняя лопасть выгнута по профилю днища, верхняя проходит между нижним и верхним рядом жаровых труб.

Из варочного котла гипс через люк с шибером 10 самотеком поступает в бункер томления 11. Здесь в процессе охлаждения гипса свойства его несколько выравниваются, так как оставшийся в некотором количестве необожженный двуводный гипс постепенно под воздействием содержащегося в выгруженном материале тепла переходит в полуводный; при наличии в обожженном гипсе растворимого ангидрита последний может превратиться в полуводный гипс.

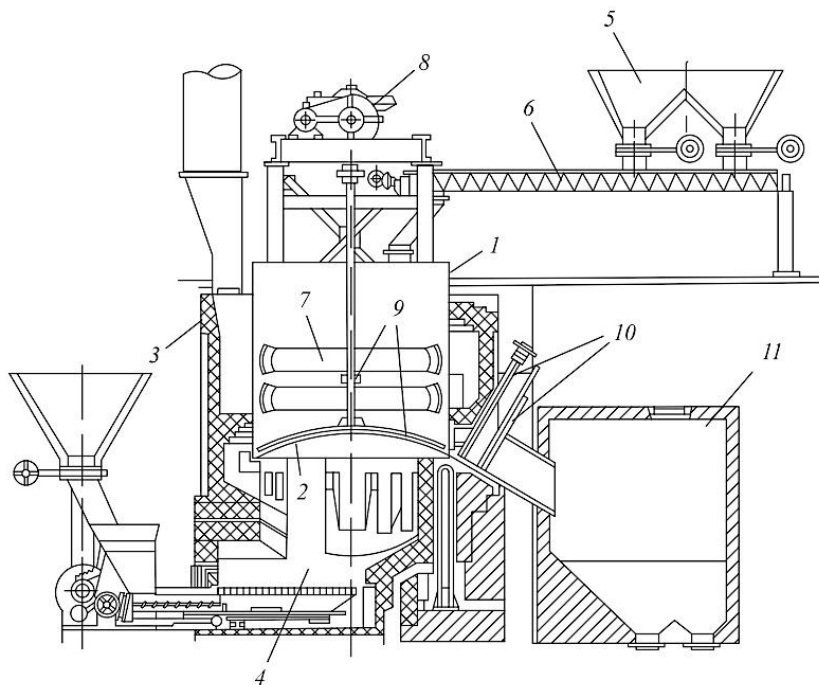


Рис. 2. Гипсоварочный котел емкостью 12 м³:

- 1 — вертикальный стальной барабан; 2 — разборное сферическое днище;
- 3 — кирпичная кладка; 4 — топка; 5 — приемные бункеры гипсового молотого гипса;
- 6 — шнек; 7 — жаровые трубы; 8 — привод перемешивающего устройства;
- 9 — вертикальный вал с лопастями; 10 — люк с шибером; 11 — бункер томления гипса

Из приемного бункера гипс перегружается транспортирующим приспособлением (например, шнеком) в бункеры склада готовой продукции.

При использовании варочных котлов гипс не загрязняется топочными газами, получается продукт сравнительно однородного качества. Основным недостатком варочных котлов является необходимость предварительного помола гипсового камня.

Получение гипса при совмещенном помоле и обжиге. При этом способе производства в помольный агрегат одновременно направляют раздробленный гипсовый камень и газовоздушную смесь с температурой 750...800 °С из смесительной камеры топки. В мельнице материал высушивается, размалывается и в основном обезвоживается. Измельченный гипсовый порошок уносится газовым потоком в сепаратор, откуда крупные частицы вновь поступают в мельницу.

Основным недостатком этого способа производства является то обстоятельство, что технологический процесс протекает недостаточно равномерно. В результате в мелких зернах и поверхностных слоях крупных зерен образуется растворимый ангидрит, а во внутренних частях крупных зерен двуводный гипс. Полученный таким способом материал характеризуется быстрыми сроками схватывания (начало 2,5...3,5 мин и конец 5...6,5 мин).

Получение гипса во вращающихся печах. При использовании вращающихся печей основные операции по производству гипса проводятся в такой последовательности: вначале производят дробление гипсового камня, затем его обжигают в печи, а после этого подвергают тонкому измельчению в мельнице.

Обычно гипс этим способом получают по следующей схеме. Гипсовый камень, подаваемый со склада, дробят в щековой дробилке до размеров кусков в 40...50 мм. Дробленый щебень дополнительно измельчают до зерен крупностью 15 мм и элеватором подают в бункер, откуда — тарельчатым питателем в печь.

Вращающаяся печь для обжига гипса представляет собой стальной сварной барабан диаметром от 1,5 до 3 м и длиной от 8 до 30 м, расположенный под углом 2–3°. Для того чтобы обеспечить более полное и равномерное прохождение процессов дегидратации, в обжигательных барабанах устанавливают диафрагмы, или же увеличивают диаметр основной зоны обжига в барабане; оба эти мероприятия приводят к замедлению движения материала.

В барабанах также располагают перемешивающие устройства, обеспечивающие лучшее соприкосновение обжигаемого материала с горячими газами. Из вращающейся печи гипс с температурой 150...200 °С направляется в бункеры томления, а оттуда — в мельницы тонкого измельчения.

Вращающиеся печи могут обогреваться потоком газов, проходящих внутри барабанов, или газами снаружи и изнутри (печи системы Поплавского), или газами только снаружи. В настоящее время в качестве вращающихся печей для обжига гипса используются сушильные барабаны

(рис. 3), которые представляют собой металлический цилиндр 1, установленный с наклоном на роликовых опорах 2 и приводимый во вращение через привод 3.

Гипсовый камень размером до 15 мм подается в барабан по течке 4 и продвигается к опущенному концу в результате его вращения. Из топки 5 в барабан поступают горячие дымовые газы с температурой 800...900 °С, которые проходят внутри барабана, соприкасаются с гипсовым камнем и обжигают его. Обожженный гипс по лотку 6 выгружается из барабана и направляется на измельчение.

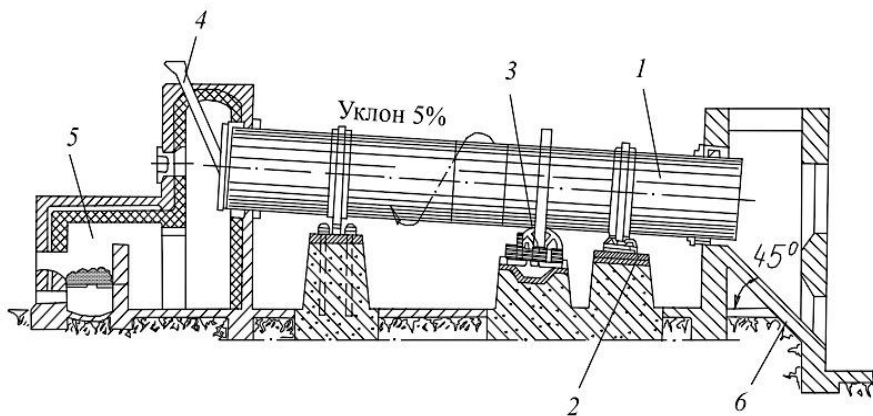


Рис. 3. Схема производства строительного гипса с обжигом во вращающихся печах (сушильных барабанах):

1 — сушильный барабан; 2 — роликовые опоры; 3 — привод барабана;
4 — загрузочная труба (течка); 5 — топка; 6 — выгрузочный лоток

Обжиг в печах кипящего слоя производится в специальных реакторах, получивших название котлов-дегидраторов, в которых под слой предварительно измельченного в шахтной мельнице гипса подаются горячие дымовые газы с температурой 800...950 °С, пронизывающие материал с такой скоростью, при которой частицы гипса не уносятся из этого слоя потоком, а совершают внутри него беспорядочные колебательные движения. Слой как бы «кипит», поэтому и носит название «кипящего» или псевдосжиженного. Продолжительность обжига гипса по такому способу составляет 40 мин.

Обжиг во взвешенном состоянии осуществляется в восходящем потоке газов в течение нескольких секунд. Такой способ получения гипсовых вяжущих может проводиться в трубе-сушилке с высокой интенсивностью

теплообмена по сравнению с печами кипящего слоя. В результате продукт обжига представляет собой многофазовый гипс, свойства которого необходимо в дальнейшем регулировать с помощью специальных добавок.

3.1.3. Высокопрочный гипс

Высокопрочным гипсом называют вяжущее вещество, состоящее в основном из α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, получаемое термической обработкой двухводного гипса паром под давлением или кипячением в водных растворах некоторых солей с последующей сушкой и измельчением в тонкий порошок. Он отличается меньшей водопотребностью и повышенной прочностью.

Для изготовления высокопрочного гипса применяется гипсовый камень 1 сорта, содержащий не менее 95 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ГОСТ 4013-82.

Термическая обработка двухводного гипса паром под давлением может осуществляться в автоклавах. Автоклавные способы производства высокопрочного гипса можно разделить на две группы:

- 1) термическая обработка гипсового камня в автоклаве с последующей сушкой продукта в отдельном сушильном аппарате;
- 2) термическая обработка и сушка материала в одном аппарате.

При одних способах в аппараты для дегидратации гипсового камня пар подается извне, при других он образуется в самом аппарате при испарении воды из обрабатываемого материала во время термообработки (самозапаривание).

Термообработка паром и сушка гипсового щебня в одном аппарате может производиться в специальных запарниках (демпферах), которые представляют собой металлический сосуд 1 с внутренним дырчатым кожухом 2 и внутренней дырчатой трубой 3 (рис. 4). Аппарат снабжен затворами для загрузки 4 и выгрузки 5. В нижней части запарника установлено обезвоживающее сито, через которое стекает конденсат и отводятся топочные газы при сушке.

Процесс получения гипсового вяжущего в таких запарниках протекает следующим образом. Дробленый гипсовый камень в кусках размером 25...30 мм загружают в запарник и подогревают в течение 30 мин топочными газами до температуры 60...70 °С. После такого прогрева щебня люки герметически закрывают, и в запарник по паропроводу через отверстия во внутреннем кожухе подают пар. Гипсовый щебень обрабатывают насыщенным паром и в течение часа доводят давление до 0,12–0,13 МПа (температура 123–124 °С), причем через каждые 15 минут спускают образовавшийся конденсат.

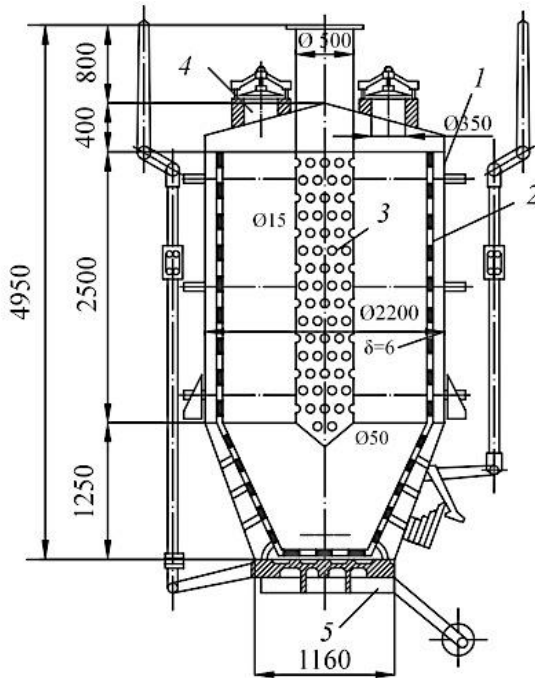


Рис. 4. Запарочный аппарат:

1 — стальной резервуар; 2 — дырчатый кожух (рубашка); 3 — перфорированная труба; 4 — люк для загрузки щебенки; 5 — нижний разгрузочный затвор

Дальнейшая обработка при этом давлении продолжается 5...7 ч. После ее окончания гипс сразу же подвергают сушке, продувая через запарник вместо пара горячие топочные газы с температурой 150...165 °С в течение 4...5 ч. Время полного цикла обработки в данном аппарате составляет 12 ч. Выгруженный из запарника высушенный полуводный гипс измельчают в шаровых мельницах.

Основным недостатком способа получения гипса в запарочных аппаратах является падение температуры в период перехода от запарки к сушке, что вызывает частичный обратный процесс образования вторичного двуводного гипса, носящий название «температурного провала». С.С. Печуро предложил устанавливать внутри автоклавов трубчатые холодильники, через которые после термообработки паром гипсового камня пропускают воду для предотвращения «температурного провала» и образования в нем «вторичного» двуводрата. Этот способ обеспечивает получение гипса высокого качества с устойчивыми показателями его свойств.

Способ получения высокопрочного гипса по принципу «самозапаривания» был предложен Б.Г. Скрамтаевым и Г.Г. Булычевым. Отличие этого метода от предыдущего заключается в том, что гипсовый камень обрабатывается паром, не специально подаваемым извне, а получаемым в результате отщепления воды при нагревании щебня в герметически закрытом сосуде. Нагревание гипса как с целью его дегидратации, так и для сушки в аппаратах самозапаривания производится дымовыми газами, проходящими по трубам внутри аппарата, что способствует созданию равномерной температуры и предотвращает загрязнение гипса дымовыми газами при сушке. Остальные технологические операции при данном способе те же, что и в условиях обычного запаривания.

Одной из разновидностей аппаратов самозапаривания является вращающийся самозапарник (рис. 5). Он представляет собой стальной сварной барабан 1, снабженный двумя люками для загрузки 2. Внутри барабана, параллельно его оси, проходят жаровые трубы, которые соединяются с огневыми коробками, укрепленными на торцовых стенках барабана. Одна огневая коробка 3 служит для подвода горячих газов, а другая 4 — для их отвода. Отвод пара из барабана в паросборник происходит через отверстие в дисках. На барабан надеты стальные бандажы 5, которые опираются на ролики 6.

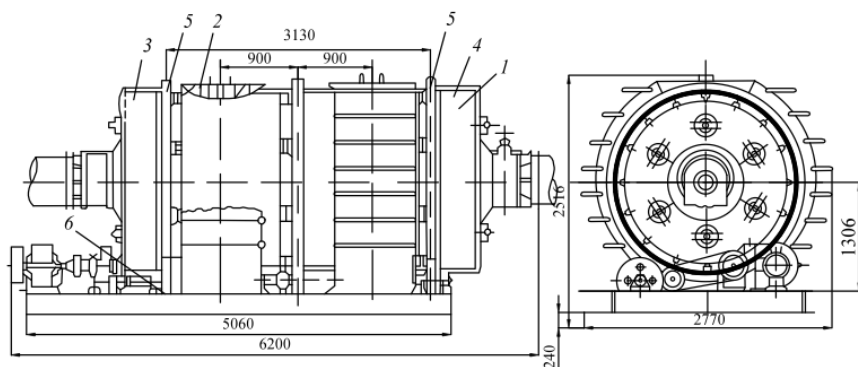


Рис. 5. Вращающийся горизонтальный самозапарник:

- 1 — стальной корпус; 2 — люк для загрузки гипса; 3 — огневая коробка для подвода горячих дымовых газов; 4 — огневая коробка для отвода горячих дымовых газов; 5 — стальной бандаж; 6 — роликовая опора

Основными технологическими операциями при данном способе являются загрузка гипсового камня, подогрев, самозапаривание под давлением, сушка и выгрузка.

Производство высокопрочного гипса можно осуществлять и в горизонтальных автоклавах, внутрь которых подается пар, а гипсовый камень в кусках размером до 300...400 мм загружается на полочные вагонетки и подвергается пропариванию и сушке в течение 30...34 ч.

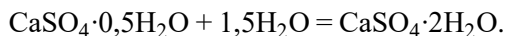
Высокопрочный гипс получают при атмосферном давлении варкой при температуре 105...130 °С в растворах солей (CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄, Na₂CO₃, NaCl₂, KCl) или в воде при 128...132 °С с добавкой поверхностно-активных веществ в количестве 1,5...3 %. Технологическая схема включает в себя тонкий помол гипсового камня, его термическую обработку в дегидрататорах периодического или непрерывного действия, последующую промывку горячей водой для удаления остатков солей и ПАВ, обезвоживание и сушку.

Формовочный гипс производится в гипсоварочных котлах и автоклавах; представляет собой гипсовое вяжущее α- и β-модификации или их смесь.

Супергипс получают в автоклавах из гипсового камня первого сорта, предварительно обработанного фталевым или малеиновым ангидридом.

3.1.4. Схватывание и твердение полуводного гипса

Схватывание и твердение α- и β- полуводного гипса объясняется его взаимодействием с водой и образованием двуводрата по реакции:



По теории Ле Шателье (1887 г.), при смешении полуводного гипса с водой он растворяется с образованием насыщенного водного раствора. В растворе он взаимодействует с водой и переходит в двуводный. Так как растворимость полугидрата в воде, в пересчете на CaSO₄, составляет около 8 г, а равновесная растворимость двугидрата около 2 г на 1 л, то раствор становится пересыщенным по отношению к двугидрату. Поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов двуводного гипса и выделения их из раствора. Это вызывает уменьшение концентрации полугидрата в жидкой фазе и создает возможность для растворения новых порций этого вещества и образования пересыщенного раствора CaSO₄·2H₂O. По мере выделения из раствора новых порций двуводного гипса кристаллики его растут, переплетаются, срастаются, что обуславливает схватывание и твердение исходной смеси гипса с водой. Нарушение структуры твердеющего гипса после начала его схватывания приводит к резкому снижению его прочности.

По коллоидно-химической теории твердения минеральных вяжущих веществ А.А. Байкова (1923 г.), процесс твердения можно разделить на три периода. В течение *первого периода* полугидрат растворяется в воде и образует насыщенный раствор. В течение *второго*, начинающимся почти одновременно с первым, вяжущее взаимодействует с водой топохимически, т.е. с прямым присоединением ее к твердому веществу, минуя растворение. Двуводный гипс при этом образуется в виде высокодисперсных кристаллических частичек коллоидных размеров (менее 0,2 мкм), что сопровождается схватыванием. В *третьем периоде* тонкодисперсные частички двуводрата, обладающие повышенной растворимостью, перекристаллизуются с образованием более крупных кристаллов, что обеспечивает твердение системы и рост ее прочности.

3.1.5. Основные свойства строительного и высокопрочного гипса

Основными техническими свойствами гипсовых вяжущих являются: истинная плотность, тонкость помола, водопотребность, сроки схватывания и прочность.

Истинная плотность низкообжиговых вяжущих находится в пределах 2,6...2,75 г/см³. Плотность в рахлонасыпном состоянии — 800...1100 кг/м³, в уплотненном — 1250...1450 кг/м³.

Тонкость помола гипсовых вяжущих характеризует степень измельчения вяжущего и выражается либо остатком в % на стандартном сите № 02, либо удельной поверхностью вяжущего в м²/кг, определяемой методом воздухопроницаемости. В соответствии с ГОСТ 125-79 различают гипсовые вяжущие грубого помола с индексом I, среднего помола с индексом II и тонкого помола с индексом III. Удельная поверхность строительного гипса находится в пределах 300...500 м²/кг, в то время как удельная поверхность высокопрочных гипсовых вяжущих составляет 90...120 м²/кг. Степень измельчения оказывает влияние на водопотребность и прочность вяжущего.

Под водопотребностью вяжущего вещества понимают то количество воды, которое необходимо к нему добавить для получения теста стандартной консистенции (нормальной густоты). Стандартная консистенция гипсовых вяжущих оценивается по диаметру расплыва, равного 180 ± 5 мм.

Для гидратации полуводного гипса теоретически необходимо 18,6 % воды по массе вяжущего. Для получения теста стандартной консистенции по ГОСТ 23789-79 для β-CaSO₄·0,5H₂O практически требуется 50...70 % воды, а для α- полугидрата необходимо 35...45 %. Факторами, влияющими на водопотребность гипсовых вяжущих, являются способ получения вяжущего, тонкость помола, а также состав сырья.

Избыточное количество воды остается в порах, а затем испаряется. Пористость гипсового камня может достигать 40...60 % и более. Для снижения водопотребности, уменьшения пористости и повышения прочности применяются различные пластифицирующие добавки, вводимые с водой затворения.

Сроки схватывания определяются на тесте стандартной консистенции с помощью прибора Вика. Различают начало и конец схватывания, которые выражаются в минутах. Сроки схватывания гипса зависят от различных факторов — свойств сырья, длительности хранения, технологии изготовления, водопотребности, температуры вяжущего и воды, условий перемешивания, наличия добавок и др. Схватывание гипса можно ускорить, затворив его пониженным количеством воды или повысить температуру до 40...45 °С. При 90...100 °С схватывание и твердение гипсовой массы прекращается. Схватывание замедляется, если гипс применяют в смеси с заполнителями — песком, шлаком, опилками и т.д.

Гипсовые вяжущие α - и β -модификаций являются быстротвердеющими. По ГОСТ 125-79 в зависимости от сроков схватывания различают вяжущие быстротвердеющие (индекс А), нормальнотвердеющие (индекс Б) и медленнотвердеющие (индекс В).

Сроки схватывания низкообжиговых гипсовых вяжущих зависят от свойств сырья, технологии изготовления, длительности хранения, количества вводимой воды, температуры вяжущего вещества и воды, условий перемешивания, присутствия добавок и др.

Схватывание гипса значительно ускоряется при затворении его пониженным количеством воды по сравнению с тем, которое требуется для теста стандартной консистенции, и наоборот.

По ГОСТ 125-79 прочность α -, β -полуводного гипса определяют испытанием образцов-балочек размером 40×40×160 мм из гипсового теста стандартной консистенции через 2 ч после изготовления. Гипсовые вяжущие вещества подразделяются на марки от Г-2 до Г-25, что соответствует пределу прочности на сжатие в МПа в возрасте двух часов.

Гипсовое вяжущее марок Г-2...Г-7 относятся к строительному гипсу. Гипсовое вяжущее марок Г-7...Г-25 относятся к формовочному, медицинскому и техническому гипсу, а Г-22...Г-25 — к супергипсу.

Начало схватывания формовочного гипса должно наступать не ранее 6 мин, конец схватывания — не позднее 30 мин. Тонкость помола с остатком на сите № 02 не должна превышать 1 %.

Изделия, изготовленные из низкообжиговых гипсовых вяжущих, характеризуются большой долговечностью при службе в воздушно-сухих условиях, но имеют низкую морозостойкость (15...20 циклов).

Водостойкость гипсовых вяжущих оценивается по коэффициенту размягчения K_p , в зависимости от значения которого они являются неводостойкими (НВ) при $K_p < 0,45$; средней водостойкости (СВ) при $0,45 \leq K_p \leq 0,6$; повышенной водостойкости (ПВ) при $0,6 \leq K_p \leq 0,8$; водостойкими (В) при $K_p > 0,8$.

Улучшить многие свойства гипсовых вяжущих можно применением специальных химических веществ, к которым относятся пластификаторы, полимерные добавки, регуляторы твердения, гидрофобизаторы и др.

Основными способами повышения водостойкости гипсовых вяжущих являются применение интенсивных способов уплотнения при формировании, использование поверхностной и объемной гидрофобизации, создание смешанных и композиционных вяжущих на основе гипсовых вяжущих, портландцемента и активных минеральных добавок (ГЦПВ, ГЦШВ, КГВ).

Гипсовые вяжущие нашли применение при приготовлении строительных растворов, деталей для внутренних стен и перегородок, сухой штукатурки, при создании смешанных гипсовых вяжущих, в керамической промышленности, для изготовления лангет, муляжных слепков, хирургических повязок и других целей.

3.1.6. Ангидритовые вяжущие

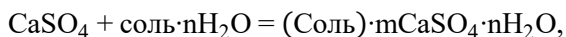
Ангидритовый цемент является воздушным вяжущим веществом, состоящим преимущественно из ангидрита, получаемого обжигом природного двухводного гипса при температуре $600 \dots 700$ °С с последующим измельчением в тонкий порошок совместно с катализаторами твердения.

В качестве катализаторов применяют: $0,5 \dots 1$ % бисульфата натрия или $0,5 \dots 1$ % сульфата натрия в смеси с железным или медным купоросом, $1 \dots 5$ % извести, $3 \dots 8$ % обожженного при температуре 900 °С доломита, $10 \dots 15$ % основного доменного шлака, $10 \dots 20$ % золы горючих сланцев в смеси с известью. Нерастворимые катализаторы вводятся при помолу, растворимые могут вводиться с водой затворения.

Ангидритовый цемент можно получать и из природного ангидрита, который без предварительного обжига высушивается при $170 \dots 180$ °С для улучшения помолу.

При производстве ангидритового цемента обжиг ведут в шахтных или во вращающихся печах. При обжиге в шахтных печах гипсовый камень предварительно измельчают в щековых дробилках до размера кусков $50 \dots 150$ мм, а во вращающихся — до $30 \dots 40$ мм. Из печи полученный ангидрит направляют в мельницу на помол совместно с известью или другими катализаторами твердения.

Основные свойства ангидритовых вяжущих представлены в табл. 1. Твердение ангидритового цемента происходит в присутствии катализаторов с образованием неустойчивых сложных гидратов:



которые далее распадаются по реакции:



Твердение происходит в результате кристаллизации образующегося двуводного гипса.

Ангидритовый цемент схватывается медленно. При твердении ангидритовый цемент в объеме практически не увеличивается, является воздушным и неводостойким вяжущим. При увлажнении его прочность снижается, но при последующем высыхании снова восстанавливается. Водостойкость ангидритового цемента повышается при добавке в качестве катализатора доменного шлака и портландцемента.

Таблица 1

Основные свойства ангидритовых вяжущих

Показатели	Ед. изм.	Ангидритовый цемент	Этрих-гипс
Тонкость помола, не более	%	15 на сите № 008	5 на сите № 02
Плотность	г/см ³	2,8...2,9	2,9...3,0
Плотность в рыхлонасыпном состоянии	кг/см ³	800...1000	900...1100
Водопотребность	%	35...40	30...35
Сроки схватывания:			
начало	час	0,5...2	2...3
конец		2...4	4...6
R_{II} в возрасте 7 сут 28 сут (твердение во влажных условиях)	МПа	2...3 2,5...4,5	1,5...2,5 2,0...3,5
$R_{СЖ}$ в возр. 28 сут (твердение во влажных условиях)	МПа	15...30	15...20
Коэффициент размягчения K_p	—	0,58...0,62	0,6...0,65

Ангидритовый цемент разделяется на марки 50, 100, 150 и 200. Марка устанавливается в возрасте 7 сут по пределу прочности при сжатии образцов, изготовленных из раствора состава 1:3 жесткой консистенции.

Ангидритовый цемент применяется при устройстве бесшовных полов и подготовки под линолеум, изготовлении штукатурных и кладочных растворов, легких бетонов с неорганическими и органическими заполнителями, тяжелых бетонов при эксплуатации в условиях с относительной влажностью воздуха не более 60...70 %, а также служит исходным материалом для получения искусственного мрамора.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) получают путем обжига природного гипсового камня при 800...1000 °С с последующим измельчением продукта.

Отличительной особенностью высокообжигового гипса по сравнению с ангидритовым цементом является способность его твердеть при отсутствии катализаторов. Это объясняется тем, что при обжиге гипса в указанных температурных условиях часть CaSO_4 разлагается с выделением CaO в свободном состоянии или в виде основных соединений сульфата кальция типа $m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{CaO}$, которые будут являться катализаторами твердения.

Катализаторы твердения создают щелочную среду, что способствует повышению растворимости эстрих-гипса, и тем самым ускоряют схватывание и твердение вяжущего с образованием двугидрата. Твердение ангидритового цемента должно проходить во влажных условиях в течение нескольких месяцев.

Эстрих-гипс имеет следующий оптимальный состав: 75...85 % нерастворимого ангидрита; 2...4 % CaO в свободном состоянии или в составе водоразлагаемых основных сульфатов, силикатов, алюминатов и ферритов; 8...15 % полуводного гипса; до 7...10 % глинистых примесей; не более 0,1 % сернистого кальция.

Для получения эстрих-гипса повышенного качества необходимо применять сырье, содержащее до 5...7 % глинистых примесей и 3...4 % равномерно распределенных доломитов или известняков.

Основными технологическими операциями по производству эстрих-гипса являются дробление гипсового камня, его обжиг и помол в порошок в шаровой мельнице.

Высокообжиговый гипс характеризуется высоким сопротивлением истиранию, поэтому его применяют как материал для устройства бесшовных полов. Он получил применение в растворах для кирпичной кладки, для штукатурных работ, а также для производства изделий из искусственного мрамора.

3.1.7. Смешанные гипсовые вяжущие вещества

Смешанные гипсовые вяжущие вещества состоят из полуводного гипса или ангидритовых вяжущих, извести или портландцемента с модифицирующими минеральными и химическими добавками. Их получают либо путем смешения всех компонентов, либо введением модифицирующих добавок в процессе производства гипсовых вяжущих. Отличаются повышенными эксплуатационными свойствами.

Наибольшее распространение получили следующие виды водостойких гипсовых вяжущих: гипсоцементнопуццолановые вяжущие (ГЦПВ) и гипсоцементношлаковые вяжущие (ГЦШВ), композиционные гипсовые вяжущие (КГВ).

ГЦПВ представляет собой однородную смесь гипсового вяжущего (75...50 %) с портландцементом (15...25 %) и активной минеральной добавкой (20...35 %). ГЦПВ характеризуется водопотребностью 50...60 %, прочностью в возрасте 28 сут от 10 до 15 МПа на основе строительного гипса и до 25 МПа на основе высокопрочного гипса, коэффициентом размягчения от 0,45 до 0,65.

Согласно ТУ 21-31-62-89 средняя прочность при сжатии образцов в возрасте 7 сут, твердевших во влажных условиях, а затем высушенных до постоянной массы, должна быть не менее 10, 15, 20, 25 и 30 МПа для марок М100, М150, М200, М250 и М300 соответственно. Это вяжущее следует измельчать до остатка на сите № 02 не более 15 %. Начало схватывания ГЦПВ должно наступать не ранее 4 мин, конец — не позднее 20 мин. Это вяжущее применяется для изготовления сухих строительных смесей, для штукатурных работ внутри помещений с нормальной влажностью, для кладки стен из кирпича, ячеистых блоков, гипсобетонных камней и перегородочных плит, возводимых в помещениях с влажностью до 75 %. Возможно также использование ГЦПВ в шпатлевочных составах.

КГВ получают путем смешения гипсового вяжущего (60...75 %) с органо-минеральным модификатором (ОММ), в который входят портландцемент, активные и инертные тонкодисперсные кремнеземсодержащие материалы (микрокремнезем, зола, шлаки, кварцевый песок, стеклобой, кирпичный или керамический порошок, известняк и т.п. материалы) и суперпластификатор в определенном соотношении, подвергнутые механохимической активации в помольном агрегате. В некоторых случаях механохимическая активация применяется и к гипсовому вяжущему. КГВ имеет низкую водопотребность (30...38 %), прочность 20...35 МПа (на основе гипсового вяжущего марок Г-4, Г-5), коэффициент

размягчения 0,75...0,87. Это вяжущее следует измельчать до удельной поверхности не менее 500 м²/кг. Согласно ТУ 21-53-110-91 начало схватывания ГЦПВ должно наступать не ранее 2 мин, конец — не позднее 15 мин. Эти вяжущие могут использоваться для тех же целей, что и портландцемент, с учетом их быстрого схватывания и твердения, в том числе для производства стеновых материалов, кладочных и штукатурных растворов, применяемых как внутри, так и снаружи помещений.

3.2. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Магнезиальные вяжущие материалы представляют собой воздушные вяжущие вещества, состоящие из каустического магнезита или каустического доломита, затворяемые водными растворами солей, MgCl₂, MgSO₄, ZnCl₂, FeSO₄ и др.

Эффективным является применение этих вяжущих в смеси с наполнителями органического происхождения (древесными опилками, стружками), асбестовыми и другими волокнистыми заполнителями, которые в среде магнезиальных вяжущих не загнивают и не разлагаются.

Каустический магнезит изготовляют из природного магнезита обжигом при температурах 750...850 °С последующим помолом обожженного продукта.

Магнезит представляет собой углекислую соль магния (MgCO₃) и встречается в природе в двух видах: кристаллическом и аморфном. Кристаллический магнезит — это минерал, кристаллизующийся в гексагональной системе с истинной плотностью, равной 3,1...3,3 г/см³, со стекляннм блеском серого, белого, желтого цвета, ясного кристаллического строения, содержащий примеси глины, CaCO₃ и FeCO₃, но встречается и в чистом виде. Аморфный магнезит белого цвета с истинной плотностью, равной 2,9...3,0 г/см³.

Химический состав магнезита следующий: 47,82 % MgO и 52,18 % CO₂.

Каустический доломит получают обжигом природного доломита (MgCO₃·CaCO₃), представляющего собой двойную углекислую соль кальция и магния следующего химического состава: 54,2 % CaCO₃ и 45,8 % MgCO₃.

Производство каустического магнезита состоит из добычи сырья, его сортировки, дробления, обжига и помола. При обжиге магнезит разлагается и превращается в окись магния и углекислоту по следующей реакции: MgCO₃ = MgO + CO₂.

Магнезит обжигают во вращающихся печах при температуре 1000 °С, при температуре свыше 1300 °С получается «намертво обожженный» магнезит, который служит сырьем для производства магнезитовых огнеупоров.

Истинная плотность нормально обожженного каустического магнезита — 3,1...3,4 г/см³, недожженного — ниже 3,1 г/см³, «намертво обожженного» — 3,7 г/см³.

Обжиг природного доломита на каустический производится при температуре примерно 650...750 °С (полуобжиг), происходит декарбонизация MgCO₃ и превращение его в MgO, при этом CaCO₃ остается неразложившимся.

При повышении температуры до 800...1000 °С обожженный продукт будет представлять собой доломитовую известь, содержащую в значительном количестве окись кальция, способную к гашению. При температуре выше 1300 °С получается «намертво обожженный» доломит, который подобно «намертво обожженному» магнезиту применяется для производства огнеупоров.

Затворителями для магнезиальных вяжущих веществ служат водные растворы хлористого магния, а также растворы серноокислого магния, серноокислого железа и других солей. При затворении каустического магнезита водой затвердевший цементный камень имеет сравнительно небольшую прочность, тогда как при затворении раствором хлористого или серноокислого магния получается цементный камень высокой прочности.

Источниками промышленной добычи солей магния являются озера, содержащие водный раствор хлористого магния.

Хлористый магний применяется в качестве затворителя при определенной концентрации водного раствора, с истинной плотностью обычно в пределах от 1,09 до 1,26 г/см³.

Средняя дозировка компонентов магнезиального цемента составляет по весу: 67...62 % MgO и 33...38 % MgCl₂·6H₂O, в пересчете на активную окись магния (составляющую около 85 % от общего веса каустического магнезита) и на твердый шестиводный хлористый магний.

При использовании серноокислого магния (MgSO₄) дозировка такова: 80...84 % окиси магния и 20...16 % серноокислого магния, считая на обезвоженный MgSO₄.

Прочность цементного камня на растворе MgSO₄ меньше, чем на MgCl₂, но камень на растворе серноокислого магния обладает меньшей гигроскопичностью по сравнению с цементным камнем, полученным на растворе хлористого магния.

Железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ применяют в качестве затворителя каустического магнезита как самостоятельно, так и совместно с хлористым магнием с целью уменьшения гигроскопичности готовых изделий и увеличения их водостойкости. Добавка железного купороса ускоряет также схватывание магнезиального цемента и уменьшает возможность образования выцветов на изделиях.

Начало схватывания каустического магнезита должно наступать не ранее 20 мин, а конец схватывания — не позднее 6 ч от начала затворения. Необходимо чтобы при испытании в нормальных условиях каустический магнезит характеризовался равномерностью изменения объема.

Истинная плотность полуобожженного каустического доломита, получаемого неполным обжигом доломита-сырца при температуре около $700\text{ }^\circ\text{C}$, составляет $2,78 \dots 2,85\text{ г/см}^3$, а плотность в рыхлонасыпном состоянии — от 1080 до 1110 кг/м^3 .

В возрасте 1 сут предел прочности при растяжении должен быть не менее 1,5 МПа, а через 28 сут — 3,5...4,5 МПа. Прочность при сжатии в возрасте 28 суток составляет 30...50 МПа и более.

Каустический доломит характеризуется меньшими показателями прочности, чем каустический магнезит. Прочность на растяжение трамбованных восьмерок из чистого каустического доломита достигает через 7 сут 1-1,5 МПа, а через 28 сут — 2,5-3 МПа. Образцы из трамбованного раствора состава 1:3 по массе на этом вяжущем через 28 сут воздушного твердения имеют предел прочности при сжатии 10...30 МПа.

Затвердевший каустический доломит, как и магнезит, разрушается в воде вследствие вымывания из него растворимых солей (MgCl_2 и др.).

Магнезиальные вяжущие используют при производстве бесшовных силикатных полов, для производства штукатурных работ внутри помещений, при изготовлении различных строительных деталей (подоконников, лестничных ступеней, сплошных кровель, кровельных плит и др.), фибролитовых плит и различных теплоизоляционных материалов.

3.3. ИЗВЕШЬ СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ

3.3.1. Общие сведения

Строительной воздушной известью называется продукт умеренного обжига известковых и известково-магнезиальных карбонатных пород (чистых или доломитизированных известняков), содержащих до 8 % примесей. Продуктом обжига является комовая негашеная известь (кипелка), которая состоит преимущественно из СаО.

Содержание примесей глины, кварцевого песка и т.п. в карбонатных породах для производства воздушной извести не должно превышать 6...8 %. При большем содержании получают гидравлическую известь.

Применяют два способа измельчения комовой извести: механический — помол в шаровых или других мельницах; гашение — обработка извести в виде кусков водой, при этом происходит их самопроизвольный распад (или диспергирование) на мельчайшие частицы.

Различают следующие виды воздушной извести:

1) негашеную известь молотую, получаемую механическим измельчением комовой извести (кипелки). Ее состав представлен в основном CaO ;

2) известь гидратную (пушонку), которую получают гашением комовой извести-кипелки ограниченным количеством воды для перехода ее в порошкообразное состояние; по химическому составу она представляет собой гидрат окиси кальция Ca(OH)_2 ;

3) известковое тесто — продукт гашения комовой извести-кипелки избыточным количеством воды. Известковое тесто состоит в основном из 50 % Ca(OH)_2 и 50 % воды;

4) известковое молоко, состоящее приблизительно из 25 % Ca(OH)_2 и 75 % воды.

В процессе измельчения комовой извести гашением или помолом допускается введение активных минеральных добавок — доменных и топливных шлаков, зол, вулканических пеплов, пемзы, туфов, кварцевых песков, цемянки, трепела. Допустимое содержание в извести минеральных добавок определяется активностью извести (% CaO + % MgO), которая должна быть не ниже величин, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Требования, предъявляемые к воздушной извести

Показатели Сорт	Норма для извести в % по массе							
	Негашеной						Гидратной	
	Кальциевой			Магнезиальной и доломитовой				
	1	2	3	1	2	3	1	2
Активные $\text{CaO}+\text{MgO}$, не менее:								
– без добавок	90	80	70	85	75	65	67	60
– с добавками	65	55	—	60	50	—	50	40
Активный MgO , не более	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)	—	—

Показатели Сорт	Норма для извести в % по массе							
	Негашеной						Гидратной	
	Кальциевой			Магнезиальной и доломитовой				
	1	2	3	1	2	3	1	2
СО ₂ , не более								
– без добавок	3	5	7	5	8	11	3	5
– с добавками	4	6	—	6	9	—	2	4
Непогасившиеся зерна, не более	7	11	14	10	15	20	—	—

По ГОСТ 9179-77 в зависимости от суммарного количества оксидов кальция и магния СаО + MgO известь гашеная и негашеная подразделяется на сорта (табл. 2).

Для производства извести применяют известняки, в которых, наряду с углекислым кальцием, в большем или меньшем количестве может содержаться углекислый магний. В зависимости от содержания MgO известь воздушная подразделяется на кальциевую, магнезиальную и доломитовую (табл. 3).

Таблица 3

Виды воздушной извести в зависимости от содержания оксида магния

Кальциевая	Магнезиальная	Доломитовая
≤ 5 %	5...20 %	20...40 %

Присутствие в извести окиси магния и глинистых примесей существенно влияет на ее свойства, в частности на скорость гашения. Под скоростью гашения при стандартном лабораторном испытании понимают продолжительность периода с момента затворения комовой извести водой до приобретения тестом максимальной температуры. По продолжительности процесса гашения различают известь воздушную:

- быстрогасящуюся — со сроком гашения до 20 мин;
- медленногасящуюся — со сроком гашения более 20 мин.

Максимальная температура при гашении комовой извести (кипелки) также может быть различной. По этому показателю воздушную известь можно условно разделить на: низкоэкзотермичную, с максимальной температурой при гашении более 70 °С; высокоэкзотермичную, максимальная температура при гашении которой 70 °С и выше.

Качество воздушной извести оценивается по разным показателям, основным из которых является *активность извести* — содержание в ней свободных оксидов кальция и магния. Активность высококачественных сортов маломagneзиальных известей достигает 93...97 %. В извести, предназначенной для производства автоклавных изделий, не должно быть MgO более 5 %.

Важным показателем строительных свойств воздушной извести является выход теста, который определяется количеством известкового теста в литрах, получаемого при гашении 1 кг извести. Чем выше выход теста, тем оно пластичнее и тем больше его пескостойкость, т.е. тем больше песка оно может принять при изготовлении удобообрабатываемых пластичных растворов. Высококачественные сорта извести при правильном гашении характеризуются выходом теста в 2,5...3,5 л и больше. Такая известь называется «жирной». Известь с меньшим выходом теста считают «тощей».

3.3.2. Производство воздушной извести

Производство известковых вяжущих включает следующие основные технологические операции: добычу сырья; подготовку сырья и топлива к обжигу (дробление и классификация); обжиг; превращение продукта обжига в порошок путем гашения или помола; упаковку готового продукта.

Принципиальная технологическая схема производства комовой негашеной извести представлена на рис. 6.

Сырьем для производства кипелки служат известково-магнезиальные карбонатные породы осадочного происхождения — известняки, мел, доломитизированные известняки, доломиты и др. В состав этих пород входит углекислый кальций (CaCO_3) и примеси — глина, кварцевый песок, доломит, пирит, гипс и др. Теоретический состав CaCO_3 : 56 % CaO и 44 % CO_2 .

Породообразующими минералами карбонатных пород являются кальцит, арагонит, доломит и магнезит.

Углекислый кальций встречается в природе в виде двух минералов: кальцита и арагонита.

Кальцит (CaCO_3), или известковый шпат, имеет белую и серую окраску, кристаллизуется в гексагональной системе; истинная плотность — 2,6...2,8 г/см³, твердость по шкале Мооса — 3. Кальцит растворяется в кислотах, в воде его растворимость незначительна; обнаруживается эффектом «вскипания» при воздействии на него 10 %-ным раствором соляной кислоты.

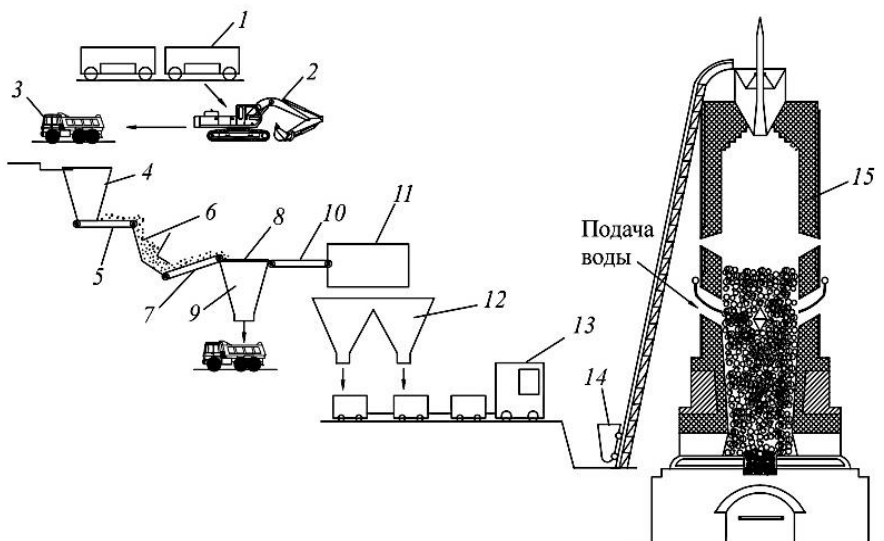


Рис. 6. Технологическая схема производства комовой негашеной извести:
 1 — вагоны с известняком; 2 — экскаватор; 3 — автосамосвал; 4, 9, 12 — бункеры;
 5 — питатель; 6 — щековая дробилка; 7, 10 — транспортеры; 8 — сито;
 11 — цилиндрическое сито; 13 — вагонетки; 14 — скиповый подъемник;
 15 — шахтная печь

Арагонит (CaCO_3) кристаллизуется в ромбической системе; истинная плотность $2,9 \dots 3,0 \text{ г/см}^3$, твердость по шкале Мооса — $3,5 \dots 4,0$. При нагревании превращается в кальцит.

Доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — минерал белого, серого, бурого или зеленоватого цвета со стекляннным блеском. Твердость — $3,5 \dots 4$, плотность $2,85 \dots 2,9 \text{ г/см}^3$. Доломит содержит 54 % CaCO_3 и 46 % MgCO_3 .

Магнезит MgCO_3 встречается желтого, белого, серого и коричневого цветов, имеет стекляннный блеск. Твердость $3,75 \dots 4,25$; плотность $2,9 \dots 3,1 \text{ г/см}^3$.

Известковые горные породы применяются не только для производства извести, но и для производства портландцемента, глиноземистого цемента и ряда других вяжущих веществ.

Для производства воздушной извести могут быть использованы все виды доломитизированных известняков, обжиг которых позволяет получить соответственно маломagneзиальную, магнезиальную и доломитовую известь (табл. 4).

Классификация сырья для производства известковых вяжущих

Сырье		Содержание, в %			Получаемая известь
		CaCO ₃	MgCO ₃	Глинистые примеси	
Известняк	Чистый	95...100	0...3	0...2,5	Маломагнезиальная жирная
	Обычный	87...95	0...3	3...8	Маломагнезиальная тощая
	Мергелистый	75...90	0...5	8...25	Гидравлическая
	Доломитизированный	75...90	5...20	0...8	Магнезиальная
Доломит		55...75	22...45	0...8	Доломитовая
Доломитизированный мергелистый известняк		50...70	5...25	8...30	Магнезиальная гидравлическая

Известковые породы можно классифицировать по двум признакам: по структуре, т.е. по строению материала, и по химическому составу.

Все карбонатные породы, используемые для производства известковых вяжущих, делятся условно на семь классов: А, Б, В, Г, Д, Е и Ж. В основу деления положено содержание углекислого кальция, углекислого магния и глинистых примесей (окислы SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃). В табл. 5 приведены требования, предъявляемые к известнякам каждого класса. Классы А и Б служат для производства кальциевой воздушной извести; В и Г — воздушной магнезиальной; Д и Е — породы для производства доломитовой извести; Ж — породы для производства гидравлической извести.

Требования к химическому составу известняков для производства известковых вяжущих

Компоненты	Содержание, % в карбонатных породах классов						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
CaCO ₃ , % не менее	92	86	77	72	52	47	72
MgCO ₃ , % не менее	5	6	20	20	45	45	8
Глинистые примеси SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % не более	3	8	3	8	3	8	20

По структуре различают зернисто-кристаллические, плотные, пористые и землистые известняки.

Зернисто-кристаллические известняки, к которым относятся кальцитовый и доломитизированный мрамор, имеют крупнокристаллическое строение. Истинная плотность мрамора — 2600...2800 кг/м³; прочность при сжатии — 80...120 МПа; влажность — до 2%.

Плотные известняки имеют тонкозернистую структуру с истинной плотностью, равной 2400...2600 кг/м³; предел прочности при сжатии — 40...100 МПа; влажность — 2...4 %. Отдельные виды плотных известняков носят название мраморовидных, так как поддаются полированию.

Известняк-ракушечник, оолитовые известняки и известковые туфы относятся к пористым известнякам.

Известняк-ракушечник сложен из остатков крупных раковин (размером 2...3 см); истинная плотность находится в пределах 1000 кг/м³, пористостью до 50...60 % породы. Прочность при сжатии этих пород достигает 10...20 МПа, влажность 8...10 %.

Известковый туф является пористой ноздреватой твердой породой с прочностью при сжатии в сухом состоянии, доходящей до 80 МПа.

Оолитовый известняк состоит из отдельных шаровидных цементированных зерен кальцита (диаметром до 0,05 мм), отличается низкой прочностью при сжатии (16...20 МПа). Истинная плотность оолитового известняка находится 1800...2200 кг/м³; влажность составляет 6...8 %.

При выборе печного агрегата и режима обжига извести, его продолжительности руководствуются показателями химического состава и структурой карбонатных пород, т.е. их физико-механическими свойствами. Для производства воздушной извести могут быть использованы не только чистые известняки, частично мергелистый (глинистый) известняк, но и известняки со значительным количеством примесей глины и тонкодисперсного кварцевого песка (до 5...7 %), содержащих в своем составе равномерно распределенные по объему материала частицы размером до 1 мкм. Применение таких сырьевых материалов является возможным только при правильном выборе режима обжига, что дает возможность получать известь, дающую при гашении высокий выход пластичного теста.

Пористые известняки применяются для получения извести и для переработки на известняковую муку для сельского хозяйства.

Мел, а также рыхлые, сходные со структурой мела известняки относятся к землистым известнякам. Мел, представляющий собой рыхлую слабоцементированную тонкозернистую породу с землистым изломом,

состоит из тонкого органогенного и пелитоморфного кальцита. Истинная плотность мела — 1300...2000 кг/м³; прочность при сжатии находится в широких пределах — от 0,4 до 20 МПа; влажность составляет 10...30 %. Вследствие невысокой прочности землистых известняков для обжига применяются вращающиеся печи.

Доломиты представляют собой породы смешанного происхождения с тонкозернистой структурой серого, белого и красноватого цветов. Истинная плотность доломитов составляет 2700...2800 кг/м³; прочностью при сжатии 100...140 МПа. Эти породы применяют для получения доломитовой извести.

При обжиге чистых кальциевых известняков получают белую воздушную кальциевую известь. Из доломитизированных известняков получают серую воздушную известь, применяемую в строительных растворах и изделиях автоклавного твердения.

Известняки содержат не только глинистые частицы, но и примеси углекислого магния (MgCO₃). Карбонатные породы, содержащие примеси доломита, глины, песка, обжигаются при более низких температурах (900...1100 °С) в отличие от чистых и плотных известняков, обжигаемых при более высоких температурах (1100...1250 °С).

По прочности карбонатные породы подразделяются на прочные (более 60 МПа), средней прочности (30...60 МПа), мягкие (10...30 МПа) и очень мягкие (менее 10 МПа).

Добыча известняка. Залежи известняков в большинстве случаев выходят на поверхность. Разработку их ведут открытым способом со взрывом и погрузкой взорванной породы на транспортные средства одноковшовыми экскаваторами. Крупные глыбы известняка разбивают на более мелкие куски пневматическими или электрическими молотками, а иногда вторично подрывают при помощи небольших зарядов.

Транспортируют известняк рельсовым и безрельсовым транспортом или при помощи транспортеров, если карьер расположен на расстоянии, не превышающем 1 км. Такой способ транспортирования наиболее удобен, производителен и наименее трудоемок. При расположении карьера на расстоянии до 3 км транспортировать известняк выгоднее автосамосвалами, для успешной работы которых нужны хорошие дороги с жестким покрытием. При расположении карьера на расстоянии, превышающем 3 км, более эффективной оказывается железнодорожная откатка.

Дробление, рассев и сортировку известняка целесообразно осуществлять на карьере, что удешевляет транспортирование и упрощает организацию мест отвала отходов известняка.

Важным условием качественного обжига извести является применение кусков известняка по возможности одинаковых размеров. Если подвергают совместному обжигу крупные куски и мелочь, то одна часть извести оказывается недожженной, а другая — пережженной.

Применение однофракционной шихты способствует также равномерному распределению обжигаемого материала в шахте печи.

Соответствующую подготовку известняка к обжигу обеспечивают в процессе сортировки, которую обычно совмещают с дроблением, так как размер кусков породы нередко достигает значительных размеров до 50...60 см и более.

Первичное дробление производится в мощных щековых дробилках с производительностью 500 т/ч и конусных дробилках производительностью 1000 т/ч, принимающих куски материала размером до 1000 мм. При вторичном дроблении применяют двухроторные молотковые дробилки производительностью 500 т/ч с выдачей материала размером 0...20 мм и отличающиеся высокой степенью измельчения. Дробление пластичных и вязких материалов осуществляют в молотковых самоочищающихся дробилках той же производительности.

Процесс дробления может быть организован по открытому и замкнутому циклу. Работа по открытому циклу характеризуется тем, что материал только один раз проходит через дробильный аппарат. При замкнутом цикле крупные куски материала после рассева возвращаются на повторное дробление. Замкнутый цикл дробления позволяет получить более высокий выход однофракционного продукта — до 60...70 %. Поэтому при получении применяют именно этот метод дробления.

Работа дробильно-сортировочной установки заключается в следующем. Доставленный с карьера известняк поступает в приемный бункер, откуда пластинчатым питателем равномерно подается на колосниковую решетку. Крупные куски, не прошедшие через зазор между колосниками, направляются в дробилку, а мелкие куски — на грохот. Дробленый продукт из дробилки поступает на этот же грохот. Последний обычно имеет несколько сит, в зависимости от количества фракций. Крупные куски известняка, не прошедшие через верхнее сито, направляются на вторичное дробление, а мелкие куски, задержанные каждым ситом,сыпаются в соответствующие отсеки бункера, установленного под грохотом.

Требуемая конечная величина кусков дробленого продукта обусловлена типом применяемой для обжига печи. При обжиге в шахтной печи отдельно обжигают фракции 20...40, 40...80 и 80...120 мм в поперечнике. При обжиге во вращающихся печах применяют фракции 5...20 или 20...40 мм.

Обжиг извести. Основной технологической операцией при производстве извести является обжиг. При этом протекают сложные физико-химические процессы, определяющие качество конечного продукта.

Целью обжига является: возможно более полное разложение (диссоциация) CaCO_3 и $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ на CaO , MgO и CO_2 ; получение продукта высокого качества с оптимальной микроструктурой частиц и их пор.

При воздействии на известняк высокой температуры происходит разложение углекислого кальция по формуле:



Аналогично происходит разложение углекислого магния.

Реакция разложения CaCO_3 обратима и протекает при определенных температурах и соответствующих парциальных давлениях углекислого газа (рис. 7). Температура разложения CaCO_3 зависит от парциального давления CO_2 в окружающем пространстве. На рисунке 7 приведена кривая зависимости между температурой разложения углекислого кальция от парциального давления CO_2 в окружающей среде. Направление реакции зависит от температуры, а температура разложения CaCO_3 зависит от парциального давления CO_2 в окружающем пространстве. Образовавшиеся твердые продукты реакции CaO могут реагировать с CO_2 , снова переходя в CaCO_3 . Чтобы интенсивно происходило образование окиси кальция, необходимо энергично удалять газообразные продукты диссоциации. Это достигается применением тяги в печи.

Разложение (диссоциация) углекислого кальция теоретически начинается при 600°C . В интервале температур от 600 до 850°C диссоциация протекает чрезвычайно медленно.

При дальнейшем повышении температуры (от 850 до 900°C) происходит резкое ускорение процесса диссоциации и практически полное разложение CaCO_3 . При достижении 900°C парциальное давление CO_2 достигает 1 ат (760 мм рт. ст.), что соответствует *температуре диссоциации карбоната кальция*.

Дальнейшее повышение температуры увеличивает скорость реакции. Эти данные характерны для лабораторных исследований. В заводских условиях температуру обжига принимают несколько выше, доводя ее для ускорения процесса обжига до $1000 \dots 1200^\circ\text{C}$. Температура обжига зависит от свойств сырья — наличия примесей, плотности, размера обжигаемых кусков, конструкции печного агрегата. Следует иметь в виду, что под температурой обжига понимают температуру обжигаемого материала.

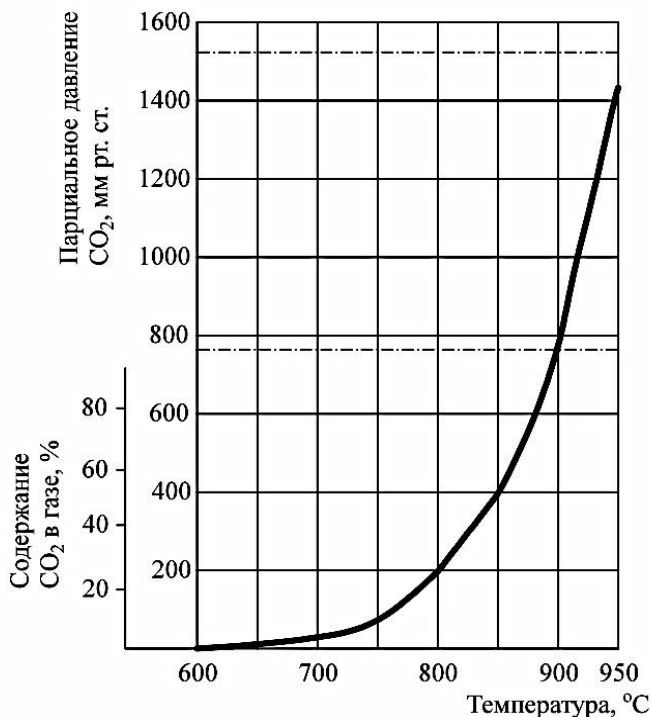


Рис. 7. Зависимость между температурой разложения углекислого газа и парциальным давлением углекислого газа в окружающей среде

Для разложения карбоната кальция необходимо затратить большое количество тепла. На разложение 1 грамм-молекулы углекислого кальция требуется затратить 42,52 ккал на 1 г·моль CaCO₃, а на разложение 1 кг CaCO₃ потребуется 425,2 ккал.

Для ускорения процесса обжига температура печного пространства, в котором протекает реакция диссоциации карбоната кальция, должна быть выше температуры диссоциации, соответствующей давлению углекислого газа в 1 ат.

Следовательно, основным условием быстрого обжига является наличие высокой температуры и интенсивное удаление CO₂ из обжигаемой массы материала, т.е. высокая степень разрежения в печи.

При обжиге известняк претерпевает существенные изменения: уменьшается его вес вследствие удаления углекислоты, что сопровождается уменьшением общей пористости кусков и увеличением средней

плотности. Средняя плотность извести, полученной при 850...900 °С составляет 1400...1600 кг/м³, при 1100...1200 °С плотность ее равна 1500...2500 кг/м³. При обжиге происходит перестройка тригональной кристаллической решетки кальцита (CaCO₃) в кубическую оксида кальция.

Химически чистый углекислый кальций содержит 56 % CaO и 44 % CO₂, который в процессе обжига удаляется. Потеря в весе не сопровождается соответствующим уменьшением внешних размеров обжигаемого материала.

Нормально обожженный кусок известняка уменьшается в объеме не более чем на 20 %. Несоответствие потери в весе уменьшению в объеме указывает на то, что после обжига комовая известь представляет собой пористый материал. Это объясняется следующим образом. Плотность кальцита равна 2,72 г/см³, следовательно, 1 г его занимает объем 0,36 см³. При обжиге из 1 г кальцита образуется 0,56 г CaO. Плотность CaO равна 3,4 г/см³. Следовательно, объем, занимаемый им, равен 0,16 см³, то есть в 2,25 раза меньше объема исходного кальцита. В действительности же объем получаемой извести лишь немного меньше объема известняка. Поэтому куски извести отличаются повышенной пористостью.

При повышении температуры обжига происходит рост кристаллов CaO. При 900 °С размер их составляет 0,5...0,6 мкм, при 1000 °С размер кристаллов находится в пределах 1...2 мкм, при 1100 °С — 2,5 мкм. Обжиг при более высоких температурах способствует дальнейшему росту кристаллов оксида кальция, усадке материала, уменьшению их удельной поверхности и снижению скорости взаимодействия с водой. При 1400 °С и выше происходит значительное увеличение средней плотности (3,4 г/см³ у плавленной CaO) и резкому снижению пористости с образованием крупных кристаллов оксида кальция (т.е. «пережога») и его конгломератов с размером от 10...20 мкм и более (рис. 8). Характерными свойствами таких структур является замедленное взаимодействие с водой — запоздалое гашение. Присутствие железистых примесей является также причиной роста крупных кристаллов оксида кальция и образования «пережога». Наибольшей активностью и скоростью гашения характеризуется известь, обожженная при 900...1000 °С.

Запоздалое гашение может протекать в уже затвердевшем строительном растворе, что вызывает появление механических напряжений и в ряде случаев привести к разрушению материала. Наилучшей будет известь, обожженная при минимальной температуре, но обеспечивающей полное разложение углекислого кальция. Такой режим пребывания материала в печи носит название «*мягкого обжига*».

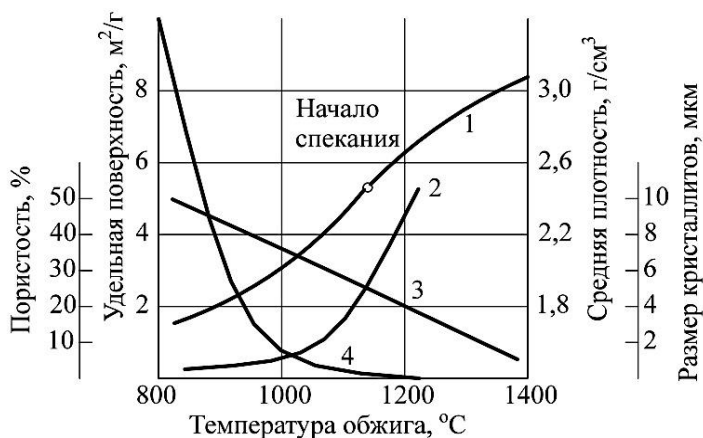


Рис. 8. Зависимость средней плотности, пористости, внутренней удельной поверхности и размера кристаллов известня от температуры обжига CaCO_3 :
 1 — средняя плотность; 2 — размер кристаллов; 3 — пористость;
 4 — удельная поверхность

Выбор температуры обжига зависит от присутствия в известняке примесей глины и углекислого магния. Когда известь (CaO) вступает в реакцию с оксидами $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$, содержащимися в глинистых примесях, то образуются сложные соединения типа силикатов, алюминатов и ферритов кальция, неспособные к гашению. Эти соединения присутствуют в виде крупных зерен в готовом продукте и являются отходом при изготовлении гашеной извести.

Продуктами обжига будут являться свободный оксид кальция (CaO), двухкальциевый силикат $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), однокальциевый алюминат CA ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), двухкальциевый феррит C_2F ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$); полученный после обжига продукт так же может содержать MgO .

При высоком содержании глинистых примесей и неравномерном их распределении в известняке они способствуют также образованию «пережога». Скорость же реакции между CaO и кислотными окислами возрастает с повышением температуры. Поэтому если содержание глинистых примесей значительно, то такие известняки следует обжигать при менее высокой температуре, чем чистые. Такой температурой является $900\text{...}1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Чем больше в известняке глинистых и песчаных примесей, тем больше окиси кальция связывается в указанные соединения, тем медленнее гасится известь и тем сильнее выражены ее гидравлические свойства.

Присутствие углекислого магния ($MgCO_3$) также оказывает влияние на выбор температуры обжига вследствие того, что с повышением температуры более 600...700 °С образующаяся магнезия MgO все более утрачивает свои вяжущие свойства и способность к гашению. Обжиг известняков с высоким содержанием углекислого магния следует поэтому вести при минимально возможной низкой температуре.

Оборудование, применяемое для обжига извести. Обжиг известняка ведут в печах разных систем — шахтных, вращающихся, печах кипящего слоя и в установках для обжига извести во взвешенном состоянии.

Шахтные печи. Преимуществами шахтных печей является их простота эксплуатации, непрерывность работы, они не требуют больших капиталовложений на строительство. Недостатками являются невысокая производительность, невозможность обжигать мелкие фракции и сырьевые материалы с невысокой прочностью (мел, известняк-ракушечник). Топливо, применяемое в таких агрегатах, может быть твердым, жидким и газообразным. По способу отопления различают шахтные печи:

- пересыпные, в которых применяется топливо с малым содержанием летучих — антрацит, кокс, тощие сорта каменного угля (короткопламенное топливо);

- печи с выносными топками, расположенные по внешнему периметру печи и работающие на твердом длиннопламенном топливе с большим содержанием летучих (длиннопламенные угли, сланцы);

- печи, работающие на природном газе, который поступает непосредственно либо в центр шахты, либо на разные горизонты по высоте и сгорает в среде материала.

По физическому состоянию топливо может быть твердым, жидким, газообразным. Топливо может быть естественного и искусственного происхождения. К естественному твердому относится антрацит, каменные угли, бурые угли, торф. К естественному газообразному относится природный газ. К искусственному твердому относится кокс, к жидкому — мазут, к газообразному — попутный газ, коксовый газ и др.

Шахтная печь состоит из:

- шахты, изготовленной из стального кожуха и установленной вертикально на фундамент;

- кладки, состоящей из внутреннего футеровочного и наружного теплоизоляционного слоя;

- загрузочного и выгрузочного устройств;

- воздухоподводящих и газоотводящих аппаратов (выносных топок — в случае сжигания топлива вне шахты).

Схема работы шахтной печи заключается в следующем (рис. 9). Сырьевые материалы непрерывно или периодически загружаются равными порциями в шахту печи 1 при помощи загрузочного механизма 2. Снизу шахты непрерывно происходит разгрузка обожженных материалов специальным разгрузочным механизмом 3. Охлаждается материал под воздействием воздуха, поступающего снизу шахты через гребень 4.

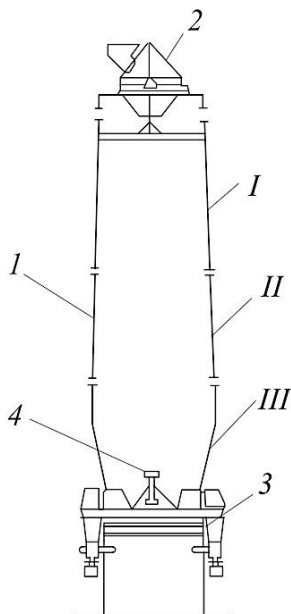


Рис. 9. Схема шахтной печи:

1 — шахта; 2 — загрузочное устройство; 3 — выгрузочное устройство;
4 — устройство для подачи холодного воздуха

Обжигаемый материал непрерывно движется сверху вниз по шахте, навстречу движению воздуха и последовательно проходит: *зону подогрева I*, в которой материал, подвергаясь действию раскаленных газов ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$), поступающих из зоны обжига, высушивается, подогревается до температуры обжига, где из него выгорают органические примеси; *зону обжига II*, в которой температура обжигаемого материала изменяется в пределах $850\rightarrow 1200\rightarrow 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, где происходит диссоциация углекислого кальция и удаление продуктов диссоциации; *зону охлаждения III*, где раскаленный после обжига материал охлаждается поступающим в печь

холодным воздухом от 900 °С до 50...100 °С. *Рабочей высотой шахты* называется часть общей высоты шахты, которая соответствует среднему нормальному уровню ее засыпки материалом и равна 18...20 м.

Противоточное движение горячих газов и материала обеспечивает использование тепла отходящих газов на подогрев новых порций сырья, а тепло обожженного материала — на подогрев воздуха, поступающего в зону обжига. Поэтому для шахтных печей характерен низкий расход топлива на обжиг продукции.

Незначительными являются и затраты энергии на продвижение материала по обжигательному каналу печи (материалы движутся под действием собственного веса), а также создается возможность полной механизации загрузки и разгрузки; все это еще более повышает достоинства шахтных печей.

В пересыпной печи топливо подается в печь вместе с сырьевыми материалами. При этом оно может быть смешано в определенной пропорции с материалами, или же топливо и материалы загружают последовательно, слоями. Горение топлива происходит в среде обжигаемого материала.

К преимуществам пересыпных печей относятся высокая производительность, сравнительно небольшой расход топлива на обжиг, простота обслуживания. Современные шахтные пересыпные печи запроектированы производительностью 30, 50, 100 и 200 т извести в сут.

Недостатками шахтных пересыпных печей является засорение материала золой топлива и необходимость применения специальных сортов короткопламенного топлива с небольшим содержанием летучих, что ограничивает строительство пересыпных печей в ряде районов. Нельзя применять длиннопламенные сорта топлива из-за неполного сгорания горючих веществ и уноса вместе с отходящими дымовыми газами. В качестве топлива приходится применять антрацит или кокс, тощие сорта каменного угля.

Средний расход топлива в шахтных пересыпных печах составляет 17 % условного топлива. При обжиге плотных известняков расход топлива увеличивается примерно на 10 %, а при известняках с содержанием $MgCO_3$ до 25 % расход топлива уменьшается до 20 %.

В отличие от пересыпных печей топливо в шахтных печах с выносными топками не загружается в шахту вместе с известняком, а сжигается в специальных топках; раскаленные продукты горения из топок поступают в шахтную печь и обжигают материал.

Наличие топок позволяет использовать для отопления шахтной печи любые сорта топлива, в том числе и местные, характеризующиеся обычно большим содержанием летучих, — торф, сланцы и др. Это обстоятельство является основным достоинством печей с выносными топками, которые позволяют также получать известь более чистой, незасоренную зольными остатками.

Эти печи характеризуются небольшой производительностью (до 10...20 т/сут) и низким съемом извести — всего 200...400 кг/м³ в сут.

По всем этим причинам применение печей с выносными топками полного сгорания ограничено. Их еще используют для обжига материалов, требующих невысокой температуры обжига, — каустического магнетита, гипса, извести с высоким содержанием MgO и др.

Более совершенными являются печи с полугазовыми топками, в которых сгорание топлива происходит неполно, и оно частично газифицируется. Дымовые газы, имеющие сравнительно невысокую температуру (600...700 °С) и содержащие повышенное количество горючих газов, по специальным газовым каналам направляются из топки в зону обжига шахты. Вступая в соединение с кислородом воздуха, они догорают; при этом развивается необходимая для обжига температура. Производительность полугазовых печей такая же, что и пересыпных, но расход топлива несколько выше и составляет в среднем 1360 ккал на 1 кг извести, или около 20 % условного топлива.

Обжиг известняка в шахтных печах на газовом топливе позволяет получать известь высокого качества без «пережога». Основное конструктивное требование к печам с газовым отоплением — полная герметизация шахты, что достигается применением специальных клапанов, перекрывающих загрузочное и разгрузочное устройство печи.

Вращающиеся печи. Для обжига извести применяют вращающиеся печи длиной от 30 до 110 м и диаметром 2...3 м; производительность их достигает 500...700 кг/м³ в сут, считая на полный объем обжигательного барабана. С увеличением длины печи не только возрастает ее производительность, но и снижается расход топлива.

Вращающиеся печи могут быть длинными и короткими. Длинные вращающиеся печи применяют для производства извести по сухому и мокрому способу. При производстве по сухому способу карбонатное сырье имеет влажность до 25 % и находится в виде щебня фракции 5...20 или 20...50 мм. При производстве по мокрому способу сырьевые компоненты (мел) загружаются в печь в виде сметанообразной массы (шлама), имеющей влажность 37...44 %. Длинные вращающиеся печи внутри оснащаются теплообменными устройствами.

В коротких вращающихся печах обжигают известняк и гранулированный мел только в виде фракций: 10...20 мм; 20...40 мм с влажностью сырьевого материала до 8 %.

Вращающаяся печь для обжига извести (рис. 10) представляет собой полый стальной барабан 1, сваренный из секций, диаметром 2,2...7 м и толщиной до 30 мм, футерованный внутри огнеупорными материалами. На корпусе закреплены бандажи, опирающиеся на роликовые опоры. Барабан установлен с наклоном и приводится во вращение электродвигателем 2 через редуктор 3 и венцовую шестерню 4. Материал загружается с поднятого конца печи через загрузочный желоб 5 и в результате вращений наклоненного барабана продвигается к опущенному концу. С противоположной стороны печи форсункой 6 подается топливо из камеры сгорания. В зоне горения топлива развиваются наибольшие температуры.

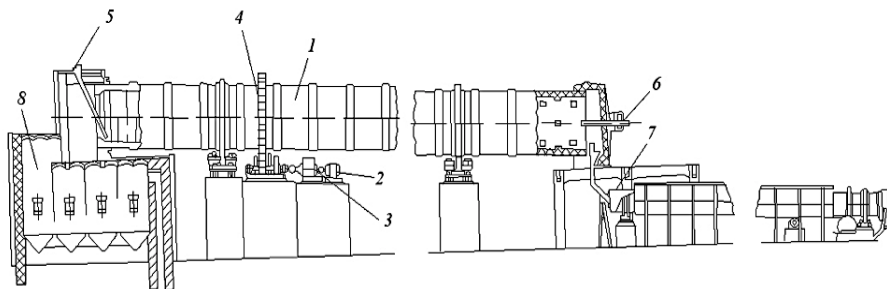


Рис. 10. Вращающаяся печь для обжига извести:

- 1 — стальной барабан; 2 — электродвигатель; 3 — редуктор; 4 — венцовая шестерня;
5 — загрузочный желоб; 6 — форсунка печи для подачи топлива; 7 — холодильник;
8 — пылесадительная камера

Удаление дымовых газов осуществляется дымососом со стороны загрузки материала, которые попадают в пылесадительную камеру 8 и далее направляются для дальнейшей очистки. Таким образом, дымовые газы движутся вдоль барабана печи навстречу обжигаемому материалу. По мере продвижения они постепенно охлаждаются, встречая на своем пути холодные сырьевые материалы, и постепенно подогревают их до температуры обжига.

В зоне горения топлива известняк обжигается. Известь выгружается из печи в раскаленном состоянии и направляется для охлаждения в холодильник 7, представляющий собой наклонный вращающийся стальной

барабан. Охлаждение извести производится воздухом, который просасывается через холодильник, а затем в подогретом виде направляется в печь для горения топлива.

Различают три основные зоны печи: зону подогрева, зону обжига и зону предварительного охлаждения. Далее обожженный материал поступает в холодильники различных конструкций — рекуператорный, колосниковый и барабанный.

Зона подогрева, находящаяся в холодном конце печи, где материал в нее поступает, занимает до 70 % общей длины. Материал проходит последовательно сушку (120 °С), нагревание (600...700 °С). В конце этой зоны (700...900 °С) происходит полная диссоциация $MgCO_3$ и частично карбоната кальция.

Зона обжига коротких вращающихся печей занимает около 50...75 %, а длинных — 25...30 % от общей длины печи. В этой зоне завершаются все физико-химические реакции диссоциации карбонатного сырья. Продолжительность пребывания материала в зоне обжига занимает около 30...45 мин при температуре 1200 °С. Температуру газов поддерживают на 250...300 °С выше температуры материала для обеспечения его быстрого нагрева. При смещении зоны обжига к холодному концу печи увеличиваются потери тепла с отходящими газами, а при смещении к горячему приводит к уменьшению длины зоны обжига и появлению в связи с этим «недожога» в извести.

Зона предварительного охлаждения располагается за зоной обжига, протяженность которой составляет около 5 % длины печи. Материал, выходя из нее, имеет температуру 900...1000 °С. Далее он попадает в холодильник, где известь охлаждается. Применяются различные виды холодильников — рекуператорные (с температурой охлаждения до 250...300 °С) и барабанные (120...150 °С). Охлаждение осуществляется холодным воздухом, поступающим в холодильник из окружающей среды, где он нагревается до 400...500 °С.

Расход топлива во вращающихся печах достигает 25...30 % условного топлива. По условиям обслуживания и качеству обжига они превосходят шахтные печи.

Большим преимуществом вращающихся печей является также возможность обжига в них мелочи размером от 5 до 20 мм, которая при использовании шахтных печей идет в отход, а также мягких рыхлых карбонатных пород — мела, туфа, ракушечника. Полная механизация, автоматизация и управляемость процесса, равномерность обжига извести при высокой степени диссоциации карбонатов, возможность применения всех видов топлива являются преимуществами вращающихся печей.

С другой стороны, при использовании вращающихся печей имеет место повышенный расход топлива, запыленность отходящих газов и значительный унос пыли из печи и холодильника (до 30 %), большой расход металла на 1 тонну мощности, повышенные капиталовложения, значительный расход электроэнергии.

Печи для обжига извести в кипящем слое. Обжиг карбонатных пород в печах «кипящего» (псевдосжиженного) слоя является эффективным, так как позволяет обеспечить высокую теплопередачу от газа к обжигаемому материалу, что способствует достижению высокой производительности печных агрегатов этого типа.

Печи кипящего слоя имеют ряд положительных преимуществ перед остальными установками для производства извести: характеризуются высоким съемом продукции и относительно низким расходом топлива (1100...1200 ккал на 1 кг извести или 4600...5480 кДж на 1 кг извести); позволяют использовать мелкие фракции сырья, образующиеся на карьерах и заводах, оборудованных шахтными и вращающимися печами; установки данного типа дают возможность полностью автоматизировать процесс обжига; позволяют получать высокомагнезиальную воздушную известь при небольшой продолжительности обжига.

Установки кипящего слоя состоят из реактора, пылеосадительных устройств и холодильника (рис. 11). Печь представляет собой вертикальную металлическую шахту, отфутерованную изнутри и разделенную по высоте огнеупорными решетчатыми сводами на несколько камер (зон):

– зона сушки и подогрева (I зона), в которой материал высушивается при температуре 600...650 °С и подогревается газами при температуре 700...750 °С с частичной диссоциацией $MgCO_3$;

– зона обжига (зона II), в которой материал обжигается при температуре 900...950 °С с полной декарбонизацией известняка;

– зона охлаждения (зона III), в которой материал охлаждается холодным воздухом.

Многозонность печи обуславливает однородность обработки материала с получением извести повышенного качества. В печах кипящего слоя известняк обжигается в виде порошка или в виде фракций 0,3...2,5; 2,6...10 или 3...12 мм. Печи кипящего слоя работают на природном газе, который подается в виде газозвушной смеси. Загрузка и выгрузка осуществляется непрерывно. При прохождении газов через слой материала, расположенного на решетчатом своде, он насыщается газами и становится подобен кипящей, легко подвижной жидкости.

Для передачи материала из одной зоны в другую применяются внешние или внутренние переточные устройства. Высота «кипящего» слоя составляет 1...1,2 м при продолжительности обжига в пределах 10...15 мин. Известняк из зоны обжига попадает в зону охлаждения (холодильник), где слой горячей извести охлаждается холодным воздухом, вдуваемым в зону подачи топлива.

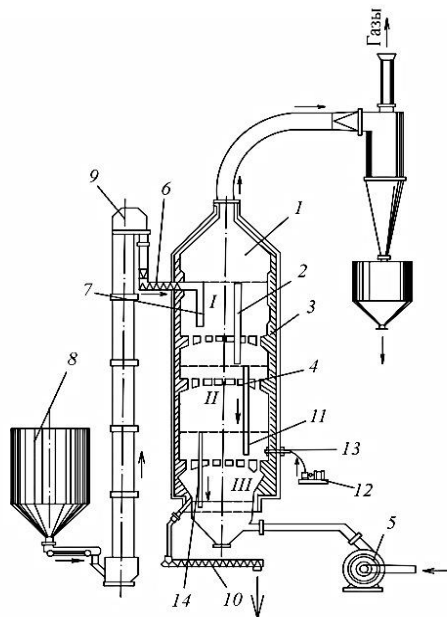


Рис. 11. Схема установки для обжига извести в кипящем слое:

1 — шахта из огнеупорного кирпича; 2 — футеровка шахты; 3 — стальной кожух шахты; 4 — куполообразные своды шахты, разделяющие ее на зоны; 5 — вентилятор; 6, 10 — шнек; 7 — труба для подачи материала в печь; 8 — бункер; 9 — элеватор; 11 — трубки, соединяющие зоны печи; 12 — насос для подачи топлива в зону обжига; 13 — форсунка; 14 — циклон

К недостаткам установок кипящего слоя можно отнести значительный пылеунос мелких фракций (до 30 %), повышенный расход топлива и электроэнергии (до 60 кВт·ч на тонну извести).

Обжиг извести во взвешенном состоянии производят в циклонных топках, в которых тонкоизмельченные частицы известняка увлекаются потоком раскаленных газов и при этом обжигаются. Осаждение пыли из газового потока, содержащей известь, осуществляется в пылеосадительных установках — циклонах, рукавных фильтрах и электрофильтрах.

При выборе типа печи для обжига извести руководствуются, в первую очередь, производительностью завода, физико-механическими свойствами и химическим составом известняка, видом топлива и требуемым качеством извести.

Для обжига плотного известняка могут быть приняты шахтные печи. Обжигать пористый, малопрочный известняк можно только во вращающихся печах. Шахтные же печи не могут быть использованы по той причине, что в них нижние слои испытывают большое давление вышележащих слоев и пористый материал может быть раздавлен.

При использовании известняка с большим содержанием углекислого магния или глинистых примесей требуется более низкая температура обжига для получения качественной воздушной извести. В этом случае следует применять вращающиеся, полугазовые шахтные печи с выносными топками, печи кипящего слоя, в которых проще достигается регулирование температуры обжига.

Складирование извести. После выгрузки из печи комовую известь-кипелку транспортируют на склад в вагонетках, либо пластинчатыми или ленточными транспортерами со стальной лентой; применять транспортеры с прорезиненной лентой нельзя, так как она быстро сгорает, соприкасаясь с еще сильно нагретой известью. Все процессы по транспортированию, складированию и погрузке извести необходимо максимально механизировать.

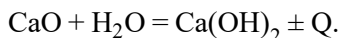
При организации технологических операций по обработке негашеной извести нужно обеспечивать хорошую вентиляцию и аспирацию мест возможного пылеобразования с последующей очисткой запыленного воздуха.

При хранении и транспортировании комовой негашеной извести следует тщательно предупреждать возможность ее увлажнения, так как при этом не только ухудшается качество извести, но также развивается высокая температура.

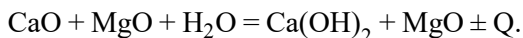
3.3.3. Гашение извести

Комовая негашеная известь является полупродуктом. В гашеном виде она применяется в строительстве в виде извести гидратной (пушонки), в виде известкового теста и известкового молока. Гашение — основная технологическая операция, которая заключается в обработке извести водой и переводе оксидов кальция и магния в их гидраты. При гашении происходит самопроизвольный распад кусков извести на тонкодисперсные частицы размером не более 5...20 мкм.

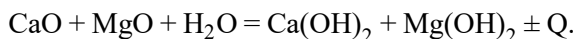
Гидратация кальциевой извести происходит по схеме:



Гидратация магнезиальной или доломитовой извести, обожженной в шахтных и вращающихся печах (гидратация при атмосферном давлении):



Гидратация магнезиальной или доломитовой извести, обожженной в шахтных или вращающихся печах (гидратация при давлении 0,5...0,7 МПа) или печах кипящего слоя (гидратация при атмосферном давлении):



При полной гидратации 1 кг CaO выделяется 1160 кДж тепла, 1 кг MgO — 935 жДж, 1 кг доломитовой извести — 884 кДж.

Для полной гидратации 1 кг CaO, MgO и доломитовой извести теоретически необходимо добавить 0,321; 0,447 и 0,374 л воды соответственно.

Ход реакции гидратации зависит от температуры и парциального давления водяных паров в аппарате. Давление водяных паров при диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигает атмосферного при температуре 547 °С, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 345 °С, поэтому для быстрой и полной гидратации активных CaO и MgO необходимо, чтобы в аппарате, работающем при атмосферном давлении, не развивалась слишком высокая температура и имелось некоторое количество избыточной воды.

Если обеспечить достаточно высокую влажность среды и предотвратить возможность развития высокой температуры, то процесс пойдет в нужном направлении и обратная реакция будет исключена. Это учитывают при гашении извести.

Основным компонентом воздушной извести является окись кальция (CaO). Однако, как уже отмечалось, наряду с ней в извести содержатся в большем или меньшем количестве окись магния и глинистые примеси, одна часть которых может быть связана в виде химических соединений, а другая — присутствовать в свободном виде.

Наличие MgO и глинистых примесей замедляет процесс гашения и ухудшает качество гашеной извести. В зависимости от содержания MgO и глинистых примесей известь различают на:

– известь «жирную», обладающую высокой экзотермией, быстро гасящуюся и дающую пластичное тонкодисперсное тесто, маслянистое на ощупь;

– известь «тощую», выделяющую при гашении мало тепла, гасящуюся медленно, в продукте гашения которой заметно присутствие нераспавшихся зерен.

При значительном содержании MgO рекомендуется применять автоклавный метод гашения (давление пара до 1,4 МПа), который позволяет получить высококачественный продукт.

Скорость гашения извести зависит от температуры воды. При использовании холодной воды значительная часть тепла расходуется не на образование пара, который производит измельчение кусков извести, а на нагрев воды. Замедление процесса парообразования вызывает отложение образовавшегося гидрата окиси кальция на поверхности негидратированных зерен извести, и тогда доступ воды к свежим слоям зерна все более затрудняется, замедляя и сам процесс гашения. При перемешивании извести данный процесс торможения проявляется в меньшей степени, так как при этом разрушается пленка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и обеспечивается доступ воды к зерну.

На практике для ускорения процесса гашения применяют подогретую воду с температурой 40...50 °С при температуре гасящейся массы 60...80 °С и энергичное перемешивание извести. Процесс гашения заметно ускоряется при введении некоторых хлористых солей (CaCl_2 , NaCl), увеличивающих растворимость извести, и замедляется, если добавить сернокислые соли и кислоты. В результате реакции с известью замедлители образуют труднорастворимый сернокислый кальций, выделение которого на поверхности зерен препятствует проникновению воды в глубь зерна.

Недостаток воды может вызвать «перегорание» извести, заключающееся в образовании на поверхности еще свежих зерен плотной пленки $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Крупность зерен оказывает значительное влияние на гашение извести: чем они мельче, тем быстрее и полнее происходит образование частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому комовую известь предварительно дробят до получения зерен размером не более 5...10 мм, а при производстве силикатных автоклавных изделий ее подвергают помолу и гасят в порошкообразном виде.

Известь гидратная (пушонка). Гидратная известь должна отвечать требованиям ГОСТ 9179-77. Гидратная известь без добавок должна содержать активных CaO + MgO не менее (в %): первого сорта — 67, второго сорта — 60; активных CaO + MgO с добавками: первого сорта — 50, второго сорта — 40. Доля остаточной CO₂ в пушонке допускается не более (в %): первого сорта — 3, второго сорта — 5; то же с добавками: первого сорта — 2, второго сорта — 4. Влажность пушонки первого и второго сорта — не более 5 %. Дисперсность сухой гидратной извести должна быть такой, чтобы при просеивании пробы через сита № 02 и 008 (по ГОСТ 3584-73) остаток был не более 1,5 и 15 % соответственно.

При гашении в пушонку развивается высокая температура, отделяются пары воды, которые разрыхляют гасящуюся массу. Схватывание и твердение не происходит из-за недостатка воды. Может происходить и «перегорание» гашеной извести с образованием трудногасящихся включений.

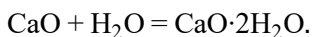
При гашении извести в пушонку, которая представляет собой рыхлый тонкодисперсный сухой порошок с размером зерен до 0,1 мм, теоретически требуется 32,13 % воды от массы негашеной извести. Однако, учитывая, что испарение воды является интенсивным, ее количество увеличивают в 2...2,5 раза в зависимости от содержания CaO, т.е. добавляют в среднем 60...80 % воды от веса кипелки. Для извести с высоким содержанием CaO требуется больше воды, чем для магниевой или доломитовой извести.

Скорость гашения извести зависит от химического состава, температуры и режима обжига, продолжительности хранения извести, количества взятой при гашении воды.

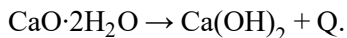
Объем образующейся гидратной извести в 2...2,5 раза превышает объем исходной негашеной извести за счет значительного увеличения размера пустот между отдельными частицами. При образовании гидрата окиси кальция Ca(OH)₂ происходит контракция (стяжение системы). Увеличение внешнего объема обусловлено приращением объема пустот между частицами гидратной извести.

Различают следующие стадии гашения в пушонку:

1. Впитывание воды с уплотнением исходного материала и образованием промежуточного соединения типа оксигидрата по реакции:



2. Превращение плотной гомогенной массы в порошкообразный продукт с выделением большого количества теплоты, приводящее к разогреванию массы и парообразованию. Происходит самопроизвольное разложение оксигидрата по уравнению:



Если реагирующую смесь сильно охладить (заморозить), то соединение $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно сохранить в устойчивом состоянии.

3. Следующий и заключительный этап — образование пушонки и появление хлопьев $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гексагональные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ симметрично заряжены двумя диполями с перекрещивающимися осями. В результате происходит взаимное притяжение разноименно заряженных участков отдельных кристаллитов, что приводит к образованию хлопьев. На этом этапе отдельные хлопья превращаются в более крупные и плотные.

Необходимо соблюдать следующие условия для получения гидратной извести высокого качества в виде тонкодисперсных пластинчатых кристаллов:

1. Не допускать перегрев материала. При этом температура гасящейся массы должна быть в пределах 60...80 °С. Для этого негашеная известь измельчается до зерен размером менее 10...12 мм.

2. Соблюдать водоизвестковое отношение в зависимости от активности извести.

3. Применять интенсивное перемешивание для удаления с поверхности зерен тестообразной корки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, препятствующей проникновению воды во внутренние слои зерен.

После завершения процесса гидратации частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ склонны к слипанию. Для предотвращения применяют механическую обработку смеси и специальные диспергаторы — этанол, сахар.

При незначительных объемах производства (обычно в условиях строительной площадки) известь гасят ручным способом. Кипелку укладывают слоями толщиной до 20 см и обрызгивают каждый слой водой. Штабель, высотой 1...1,5 м засыпают слоем песка не менее 10 см (для предупреждения испарения воды) и оставляют в таком состоянии до образования тонкого порошка. Перед употреблением порошок просеивают для удаления непогасившихся зерен, которые или подвергают вторичному, более продолжительному гашению, или направляют в отход.

При ручном способе гашения получается известь низкого качества и большое количество отходов. Поэтому для производства строительных изделий применяют механизированный способ гашения.

Со склада комовую известь направляют на дробление и измельчают до зерен размером 5...10 мм. Магнезиальную и доломитовую известь измельчают до зерен размером 3...5 мм. Для дробления извести из плотных известняков применяют щековые и молотковые дробилки, для менее прочной извести — валковые дробилки.

Продукт дробления направляют в гидраторы — периодического или непрерывного действия; в первые известь загружают порциями и затем подают воду, а во вторые известь подают непрерывно, и также непрерывно происходит выгрузка гашеной извести.

Гидратор непрерывного действия для получения гидратной извести (рис. 12) состоит из двух камер (отсеков): камеры с цилиндрическим ситом и отделения с мешалкой. На первой стадии получения пушонки в камере с цилиндрическим ситом происходит ее увлажнение, гашение, разрыхление паром и превращение в горячий порошок. В отделении с мешалкой завершается процесс гидратации извести за счет реакции с остаточной влагой. Там же осуществляется и сушка пушонки.

Загружаемая известь, дробленая до фракции 0...15 мм, попадает на вращающееся сито, на которое впрыскивается вода через отверстия вала с температурой 80 °С. Полученная при гашении пушонка проходит сквозь отверстия вращающегося сита и попадает в пространство между ним и корпусом барабана, а затем подхватывается спиральными лопастями, расположенными на внешней стороне сита.

Далее пушонка перемещается во второй отсек установки, в котором она интенсивно перемешивается находящимися на валу лопастями и перемещается к выходному патрубку. Непогасившиеся зерна извести при этом удаляются в отвал. Образовавшиеся при гашении пары увлекают за собой известковую пыль, которая задерживается впрыскиваемой через сопла холодной водой. Известковое молоко, образованное при смешивании пыли с водой, стекает в гидратор и участвует в процессе получения пушонки. Производительность такой установки — 2...5 т/ч.

Гашеную гидратную известь отправляют потребителю в бумажных мешках, контейнерах или в специально оборудованном транспорте.

Известковое тесто получают из комовой извести 1 и 2 сорта путем приготовления известковой суспензии (известкового молока) и ее дальнейшего обезвоживания в специальных отстойниках в течение 3...7 сут.

Известковое тесто содержит 30...50 % свободной воды и 40...55 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Средняя плотность теста составляет 1350 кг/м³. Качество известкового теста определяется его пластичностью, содержанием активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ и непогасившихся зерен.

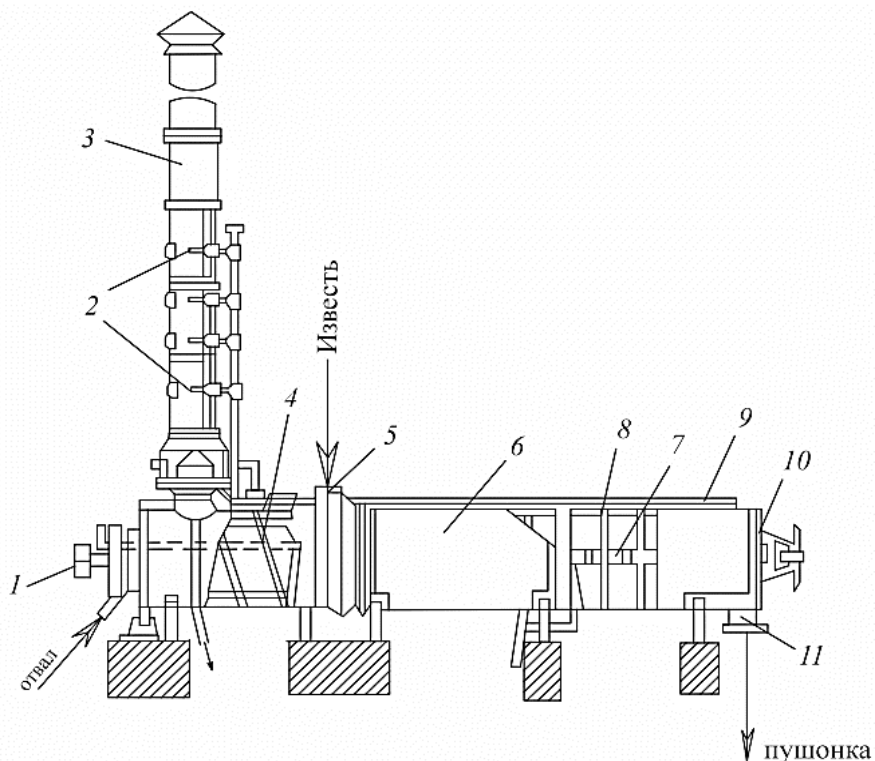


Рис. 12. Гидратор непрерывного действия для гашения в пушонку:

- 1 — приводная шестерня; 2 — сопло; 3 — скруббер; 4 — вращающееся цилиндрическое сито; 5 — загрузочная воронка; 6 — горизонтально расположенный стальной барабан; 7 — вращающийся лопастной полой вал; 8 — лопасти, укрепленные под углом на валу; 9 — рубашка, заполненная минеральным маслом; 10 — крышка барабана; 11 — выходной патрубок; 12 — спиральные лопасти сита

При гашении извести в тесто берут воды значительно больше, чем при гашении в пушонку. Количество воды и в этом случае зависит от содержания в извести оксидов кальция и примесей (оксида магния и глины), но в среднем составляет 2–3 весовых части воды на 1 весовую часть кипелки.

Известковое молоко получают, добавляя к 1 кг негашеной извести более 3 л воды. Концентрация приготавливаемого при температуре 15 °С на стройках известкового молока изменяется в широких пределах — от 1,11 до 1,23 кг/л.

При гашении паром удельная поверхность пушонки составляет 3...5 м²/г, при сухом (ручном) гашении — 12...18 м²/г, при гашении в тесто — 25...30 м²/г. Установлено, что Са(ОН)₂, полученный из быстро-гасящейся извести, реагирует с водой в 2–3 раза быстрее по сравнению с полученным из пережженной извести.

Для изготовления известкового теста может быть применен ручной и механизированный способ гашения извести. В настоящее время ручной способ применяется в исключительных случаях при небольшом объеме производства.

В заводских условиях изготовления строительных растворов применяют механизированное гашение извести в тесто. Комовая известь, предварительно раздробленная до зерен размером 5...10 мм, поступает в гаситель (рис. 13). Здесь ее гасят в молоко, а затем в специальных емкостях (силосах) обезвоживают до получения тестообразной консистенции. Применяются гасители барабанного типа и конструкции ЮЗ.

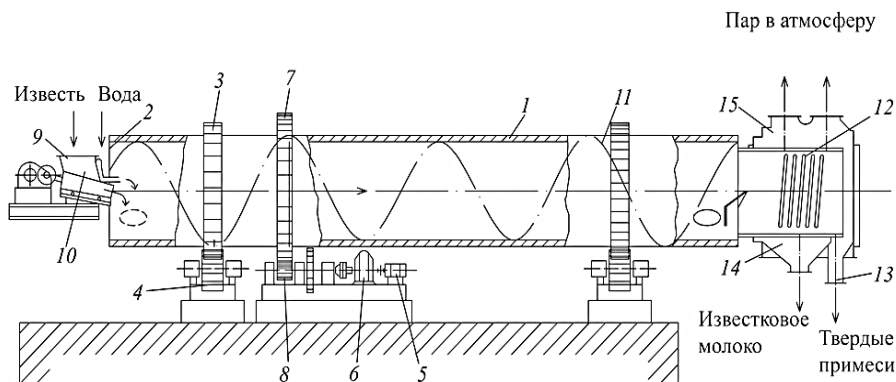


Рис. 13. Гаситель барабанного типа для гашения извести в молоко:

- 1 — стальной барабан; 2 — крышки; 3 — бандаж; 4 — опорный ролик;
 5 — электродвигатель; 6 — редуктор; 7 — приводная шестерня; 8 — венцовая шестерня;
 9 — воронка для загрузки извести; 10 — питатель; 11 — винтообразно расположенные угольники; 12 — сортировочный барабан; 13 — патрубок для удаления непогасившихся зерен; 14 — патрубок для слива известкового молока; 15 — патрубок для выпуска паров воды, образующихся при гашении

Барабанный гаситель представляет собой стальной наклонный вращающийся барабан 1, закрытый с двух сторон крышками 2 с отверстиями в центре. Барабан установлен бандажами 3 на опорные ролики 4. Вращение барабана осуществляется от электродвигателя 5 через редуктор 6 и шестерни — приводную 7 и венцовую 8, а загрузка извести — через воронку 9 при помощи питателя 10. Одновременно подается вода в количестве, в 12–13 раз превышающем теоретически потребное. При вращении наклонного барабана известь перемещается к опущенному его концу. Для энергичного перемешивания и перемещения извести внутри барабана имеются винтообразно расположенные угольники 11. Известковое молоко перед выгрузкой поступает в сортировочный барабан 12, в котором задерживаются непогасившиеся зерна, удаляемые через патрубок 13, а известковое молоко сливается через патрубок 14. Для выпуска паров воды, образующихся при гашении, предусмотрены патрубки 15. Производительность барабанного гасителя — до 1,5 т/ч по извести-кипелке.

Комовую известь-кипелку перед подачей в гаситель желательнее раздробить до кусков размером не более 5 мм, частично увлажнить, просеять на сите и выдержать в течение 2–3 ч в силосе. Это существенно повышает производительность гасителя и качество известкового теста.

Для обезвоживания известкового молока до теста применяются отстойники емкостью 100 м³ и более, снабженные фильтрами. Фильтр представляет собой трубу диаметром 50...60 мм с отверстиями по всей высоте, заполненную песком. Излишняя вода через отверстия поступает в трубу, устанавливаемую на всю высоту чана, просачивается через песок, который не пропускает частицы извести, и сливается в сборник, откуда фильтрат используется для гашения следующих порций извести.

Разгрузка отстойников производится вибронасосами. Известковое тесто обладает свойством превращаться под влиянием вибрации в текучую массу, что позволяет перекачивать ее насосами; в состоянии же покоя она представляет собой густую массу. Это свойство коллоидных систем — разжижаться при встряхивании, ударах или вибрировании и загустевать при нахождении в покое — называется тиксотропностью, а системы — тиксотропными.

На растворных заводах гашеная известь может быть использована в виде теста и молока. Получение известкового молока осуществляется преимущественно двумя методами: из известкового теста и непосредственным гашением извести в молоко. Приготовление известкового молока можно осуществлять в гидравлическом смесителе, разбавляя известковое тесто водой в соотношении 1:1,5.

Негашеная известь молотая. Молотая негашеная известь впервые стала применяться в начале прошлого века Б.В. Осиным и И.В. Смирновым. При использовании молотой негашеной извести нет отходов в виде непогасившихся зерен (содержание которых при кустарных способах гашения бывает до 20 % и более), а зерна силикатов и алюминатов кальция находятся в тонкоизмельченном состоянии. Это даже улучшает качество извести и может несколько повысить ее водостойкость.

Преимуществами ее перед гашеной являются:

- при использовании молотой извести все компоненты подвергаются тонкому измельчению;
- продукт помола обладает меньшей водопотребностью (100...150 %), что объясняется меньшей удельной поверхностью по сравнению с удельной поверхностью предварительно погашенной извести;
- гидратация протекает не при максимальной температуре, а в условиях, когда тепло отводится в окружающее пространство для снижения термических напряжений, способных разрушить структуру изделия;
- схватывание строительных растворов, изготовленных на молотой негашеной извести происходит в течение 30...60 мин;
- химически связывает большое количество воды, переходя в твердую фазу, что способствует получению изделий с повышенной прочностью, плотностью и долговечностью.

Для получения порошкообразной извести (пушонки) вводится 60...80 % воды, при гашении в тесто берется примерно 250 % воды. При добавлении к молотой негашеной извести воду берут в количестве 100...150 %. Гашение протекает спокойно при определенной температуре среды, а получающаяся пластичная масса сравнительно быстро схватывается и твердеет, не обнаруживая явлений неравномерности изменения объема (появления трещин). Резкий подъем температуры при затворении молотой негашеной извести водой соответствует началу схватывания, а максимальная температура — концу схватывания.

В качестве ускорителей схватывания применяется соляная кислота, хлористый кальций и натрий, а также уменьшают водоизвестковое отношение. Для замедления сроков схватывания к извести добавляют гипс, серную кислоту, поверхностно-активные вещества и водные вытяжки из растений, а также увеличивают водоизвестковое отношение и удлиняют сроки перемешивания смесей. Добавка гипса, соляной кислоты и хлористого кальция повышает прочность растворов и бетонов на основе молотой извести. Добавка замедлителей схватывания способствует устранению явлений неравномерности изменения объема молотой негашеной извести, встречающихся при отсутствии необходимых условий твердения.

Молотая негашеная известь применяется в чистом виде или совместно с активными минеральными добавками (доменные или топливные гранулированные шлаки, золы, горелые породы, пуццоланы вулканического или осадочного происхождения) для повышения водостойкости растворов и бетонов на смешанном вяжущем.

Необходимыми условиями гидратного твердения растворов и бетонов на молотой негашеной извести являются:

- применение извести тонкого помола с удельной поверхностью 3500...5000 см²/г с остатком на сите № 008 не превышающим 4...6 %;

- правильный подбор водоизвесткового отношения, находящегося в пределах 100...150 % от массы извести;

- применение специальных приемов для предупреждения сильного разогревания смеси из-за выделения большого количества тепла: увеличение расхода воды, охлаждение извести перед применением, предварительное гашение части извести перед использованием, введение замедлителей схватывания.

В практических условиях применяется двухступенчатое перемешивание, заключающееся в первичном перемешивании в течение нескольких минут извести с заполнителями и частью воды (80...90 %), необходимой для затворения, последующей выдержки в течение 0,5...1 ч. Это необходимо для гидратации наиболее активной части извести, которая может сопровождаться объемными деформациями. Продолжительность выдержки будет зависеть от свойств извести. Далее проводится вторичное перемешивание смеси с оставшей частью воды, что не будет оказывать негативного влияния на твердение изделий.

Со склада комовая известь поступает на дробление и измельчается до зерен размером 15...20 мм. В качестве помольных агрегатов применяют шаровые однокамерные и двухкамерные мельницы. Для очень тонкого измельчения извести при значительном содержании в комовой извести пережога (свыше 3...5 %) применяют вибрационные мельницы. Перед подачей в вибрационную мельницу известь измельчают в шаровой или молотковой мельнице до получения зерен размером не более 2 мм.

Помол ведут по замкнутому циклу с рассевом молотого продукта в сепараторе. Крупная фракция из сепаратора направляется на вторичное измельчение, а мелкая — на склад готовой продукции. Следует иметь в виду, что производство молотой негашеной извести связано со значительными затратами электроэнергии: 30...40 квт·ч/т и более, в то время как при производстве гашеной извести требуется лишь 4...5 квт·ч/т.

Насыпная плотность молотой извести колеблется обычно в пределах 800...1200 кг/м³. Чем мягче обожжена известь и тоньше измельчена, тем насыпная плотность меньше.

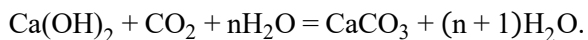
3.3.4. Твердение воздушной извести

В зависимости от вида извести и условий, в которых происходит твердение, различают карбонатное, гидратное и гидросиликатное твердение.

Карбонатное твердение — твердение известковых растворов и бетонов на гашеной извести. При этом протекают следующие процессы:

– кристаллизация из насыщенного водного раствора гидроксида кальция, испарения механически примешанной воды, при котором гелевидная масса известкового теста уплотняется и упрочняется;

– карбонизация вследствие поглощения углекислого газа из окружающего воздуха по реакции:



Известковое тесто, представляющее собой гелевидную массу, уплотняется и упрочняется вследствие испарения из него воды. Образующиеся в результате карбонизации кристаллы CaCO_3 срастаются друг с другом, с кристаллами Ca(OH)_2 и частицами песка, что обуславливает твердение системы с увеличением объема твердой фазы, приводящее к дополнительному уплотнению и упрочнению твердеющего раствора. Также возможно образование сложных соединений типа $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca(OH)}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Процесс карбонизации и испарение влаги протекают медленно из-за образования поверхностной пленки из карбоната кальция и препятствующей попаданию углекислоты во внутренние слои раствора. Этим объясняется невысокая прочность при сжатии растворов и бетонов, изготовленных на гашеной извести при твердении в обычных условиях в возрасте 28 сут, которая составляет 0,5...1 МПа. При более длительном твердении прочность может составить до 5...7 МПа.

Процесс твердения молотой негашеной извести называется *гидратным твердением*. При затворении ее водой образуется пластичное известковое тесто, схватывание и твердение которого наступает достаточно быстро (30...60 мин).

По своей физико-химической природе эти процессы сходны с процессами твердения гидравлических и гипсовых вяжущих веществ, которые, в свете учения академика А.А. Байкова, протекают по схеме: растворение — коллоидация — кристаллизация. Окись кальция, соприкасаясь с водой, растворяется в ней до образования насыщенного раствора.

Одновременно с растворением происходит гидратация СаО и переход в Са(ОН)₂. Насыщенный раствор СаО быстро становится пересыщенным по отношению к Са(ОН)₂, так как растворимость Са(ОН)₂ меньше растворимости СаО. Рост температуры во время твердения молотой негашеной извести также способствует снижению растворимости извести. Из такого пересыщенного раствора в обычных условиях начинает выделяться твердое вещество до тех пор, пока концентрация СаО не достигнет той, которая соответствует концентрации насыщенного раствора.

При быстром и сильном пересыщении раствора гидрат окиси кальция выделяется из пересыщенного раствора в виде мельчайших коллоидных частиц (масс), которые придают высокую пластичность известковому тесту (или растворной смеси), уменьшая трение между зернами смеси. Коллоидный Са(ОН)₂ быстро коагулирует в гидрогель, который склеивает зерна друг с другом.

Быстрое образование пересыщенного раствора происходит в результате поглощения воды новыми порциями гидратирующихся зерен извести и повышения температуры теста. С повышением температуры растворимость извести снижается (рис. 14), в отличие от большинства вяжущих веществ, растворимость которых при этом увеличивается.

Поглощение воды гидратируемися зернами извести, ее испарение и кристаллизация Са(ОН)₂ из коллоидного раствора способствуют быстрому уплотнению смеси и росту прочности твердеющей системы. Это не наблюдается при твердении гашеной извести, тесто которой сильно обводнено, а удаление воды из него (уплотнение) происходит только за счет ее испарения.

Таким образом, особенности твердения негашеной молотой извести определяют быстрое обезвоживание (твердение) раствора и его более высокую прочность. В дальнейшем процесс твердения молотой негашеной извести развивается так же, как и гашеной.

Правильно выбранное количество воды позволяет использовать положительное свойство гидратного твердения молотой кипелки. Если взять воды столько, сколько требуется ее для получения известкового теста, то быстрое обезвоживание и упрочнение раствора не произойдет; прослойки воды между зернами окажутся столь значительными, что для укрупнения частиц в кристаллические сростки потребуется значительное время. Если же взять воды только в 1,5...2 раза больше, чем

требуется для гидратации CaO (например, 60...70 % от веса извести), то будет иметь место сильный нагрев известкового теста и энергичное парообразование; выделяющиеся пары разрушат быстро уплотняющуюся при этом смесь.

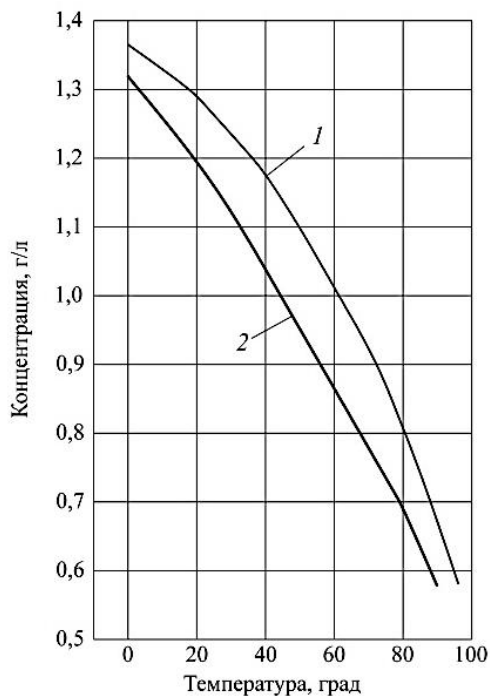


Рис. 14. Растворимость Ca(OH)_2 и CaO в зависимости от температуры:
1 — CaO ; 2 — Ca(OH)_2

Гидросиликатное твердение. В обычных условиях гидрат окиси кальция (Ca(OH)_2) крайне медленно реагирует с песком (SiO_2) или другим кремнеземистым компонентом. С повышением температуры при одновременном обеспечении влажных условий среды взаимодействие между этими компонентами значительно ускоряется. Это влияние повышенной температуры на ход реакции между известью и кремнеземом песка используется в производстве силикатных изделий; их подвергают запариванию в автоклавах при повышенном давлении в условиях насыщенного водяного пара с образованием гидросиликатов кальция, представляющих собой основное цементирующее вещество и обеспечивающее

высокую прочность, долговечность и другие свойства. Этот вид твердения называют *гидросиликатным*, представляющий собой процесс превращения в твердое камневидное тело известково-кремнеземистых смесей при обработке их паром повышенного давления (0,9...1,6 МПа) и температуре (174,5...200 °С) в автоклавах. Этот способ был предложен впервые в 1880 г. Михаэлисом.

По теории автоклавной обработки известково-кремнеземистых материалов, предложенной Волженским А.В. в 1932–1935 гг., существует три стадии процесса запаривания.

1. Первая включает период с момента впуска пара в автоклав до достижения заданной температуры обрабатываемых изделий.

2. Вторая характеризуется постоянством температуры и заданного давления пара в автоклаве. При этом максимальное развитие получают все те химические и физико-химические процессы, которые обуславливают возникновение цементирующих новообразований и твердение известково-песчаных или бетонных изделий.

3. Третья начинается с момента прекращения доступа пара в автоклав и включает время остывания изделий в нем до их извлечения.

Твердение известково-кремнеземистых изделий в автоклавах возможно интенсифицировать: путем увеличения реагирующей поверхности компонентов; обработкой изделий при более высоком давлении и температуре; введением материалов, ускоряющих образование цементирующих веществ.

3.3.5. Свойства воздушной извести и области ее применения

Свойства воздушной извести, относящиеся к ГОСТ 9179-77, были рассмотрены в предыдущих разделах курса.

Истинная плотность негашеной извести колеблется в пределах 3,1...3,3 г/см³ и зависит от температуры обжига, наличия примесей, присутствия недожога и пережога.

Средняя плотность комовой негашеной извести в куске зависит от температуры обжига. Она может находиться в пределах от 1,6 г/см³ (обжиг при 800 °С) — 2,9 г/см³ (длительный обжиг при 1300 °С).

Насыпная плотность для извести различных видов следующая:

– для молотой негашеной в рыхлонасыпном состоянии 900...1100 кг/м³, в уплотненном — 1100...1300 кг/м³;

– для гидратной извести (пушонки) в рыхлонасыпном состоянии 400...500 кг/м³, в уплотненном — 600...700 кг/м³;

– средняя плотность известкового теста — 1300...1400 кг/м³.

Способность обеспечивать высокую *пластичность* (связность и подвижность) растворов смесей является важнейшим свойством извести. Это связано с высокой водоудерживающей способностью извести, что объясняется присутствием в ней тонкодисперсных частиц гидроксида кальция, на поверхности которых адсорбционно удерживается значительное количество воды, создающее своеобразную смазку зерен и уменьшающее трение между ними. Чем меньше частицы, тем больше развита их удельная поверхность и тем выше пластичность вяжущего.

Водопоглощаемость и водоудерживающая способность строительной извести высоки и зависят от вида извести и дисперсности ее частиц. Расход воды на 1 м³ кладочного известкового раствора составляет 300...350 л и более. Повышенной водопоглощаемостью и водоудерживающей способностью обладает гашеная известь в виде порошка или теста. Молотая негашеная известь обладает пониженной водопоглощаемостью и из нее можно изготавливать растворы и бетоны с пониженным водосодержанием более высокой плотностью и прочностью.

Выход известкового теста — объем в литрах известкового теста, полученного из 1 кг комовой извести, является важнейшей ее производственной характеристикой. Известковое тесто в растворах служит вяжущим, скрепляет зерна песка в искусственный камень и обеспечивает необходимую подвижность растворной смеси. При прочих равных условиях подвижность смеси будет зависеть от содержания в растворе известкового теста. Следовательно, при более высоком выходе известкового теста требуется меньше извести-кипелки.

Высококачественные сорта извести характеризуются выходом теста от 2,5 до 3,5 литров с 1 кг извести.

Объемные изменения. При твердении растворов и бетонов, изготовленных на строительной воздушной извести, возможны объемные изменения в основном трех видов: неравномерное изменение объема, обусловленное замедленной гидратацией частичек пережога; усадка и набухание; температурные деформации.

ГОСТ 9179-77 ограничивает содержание в извести негасящихся зерен, среди которых обычно присутствуют и частицы пережога. Неравномерные изменения объема приводят к возникновению напряжений, достигают критических значений и вызывают растрескивание изделий, деформацию кладки и т.п. При значительном содержании в извести негасящихся зерен (но не более чем это предусмотрено стандартом) ее целесообразно перед употреблением тонко измельчать, а при гашении применять наиболее совершенные способы и аппараты, или гасить известь в барабанах под давлением пара.

Для уменьшения усадки и предупреждения образования трещин известковое тесто в «чистом» виде не применяют. Его используют в смеси с минеральными заполнителями в виде растворов и бетонов.

Прочность растворов и бетонов, изготовленных из строительной воздушной извести, зависит от условий ее твердения. Растворы на гашеной извести медленно твердеют при обычных температурах (10...20 °С) и через месяц приобретают небольшую прочность, равную 0,5...1,5 МПа.

Гидратное твердение растворов на молотой негашеной извести дает возможность через 28 сут воздушного твердения достичь прочности при сжатии до 2...3 МПа.

При автоклавном твердении можно получить плотные известково-песчаные бетоны с прочностью при сжатии до 30...40 МПа и более.

Долговечность известковых растворов и бетонов зависит от вида извести и условий ее твердения.

В воздушно-сухих условиях известковые растворы и бетоны сохраняют свою прочность, в которых создаются наиболее благоприятные условия для их упрочнения вследствие карбонизации гидроксида кальция углекислотой воздуха. Во влажных условиях известковые строительные растворы и бетоны постепенно теряют прочность и разрушаются. Чем активнее в растворах и бетонах прошли процессы карбонизации извести, тем они более водостойки и морозостойки.

Известково-песчаные бетоны и изделия автоклавного твердения, особенно изготовленные на молотой негашеной извести, характеризуются высокой водо- и морозостойкостью. В этом отношении они практически равноценны изделиям из бетонов на цементах.

Применение воздушной извести. Из строительной воздушной извести готовят растворы, предназначенные для надземной кладки частей зданий и штукатурок, работающих в воздушно-сухих условиях: бетоны низких марок для конструкций, эксплуатируемых 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-шлаковые и известково-пущоцолановые цементы); известковые красочные составы.

Широкое применение извести в строительстве обусловлено тем, что она является местным вяжущим веществом. Сырье и топливо для ее получения имеются почти повсюду, а организация производства связана с относительно невысокими капиталовложениями.

3.3.6. Карбонатная известь

Карбонатная известь представляет собой продукт тонкого измельчения негашеной извести совместно с той или иной карбонатной породой (мелом, известняком, доломитом и др.). По ГОСТ 9179-39 содержание окисей кальция и магния в ней должно быть не менее 30 %.

Основанием для получения такого вяжущего послужили теоретические предпосылки Д.И. Менделеева, А.А. Байкова, В.Н. Юнга и др. о вероятном химическом взаимодействии во влажной среде между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 с образованием цементирующих веществ типа основного карбоната кальция — $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3$, или гидратированных карбонатов кальция.

О возможности образования в соответствующих условиях таких соединений, в частности, свидетельствует изредка встречающаяся в природе устойчивая гидратная форма карбоната кальция $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Исследования А.С. Пантелеева выявили некоторое сродство между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Вместе с тем А.С. Пантелеевым было обнаружено, что прочность растворов на карбонатной извести, содержащей 30...40 % активного CaO , в месячном и более позднем возрасте практически такая же, как у растворов на кальциевой извести с активностью 85...90 %.

Это свидетельствует о благоприятном влиянии тонкодисперсного карбоната кальция на процесс твердения извести. При замене части извести тонкомолотым карбонатом кальция последний, не изменяя пластичности известково-песчаной смеси, несколько уменьшает в твердеющей извести вредные объемные деформации, увеличивает пористость раствора и создает множество центров кристаллизации, способствующих образованию в твердеющей извести кристаллов углекислого кальция, а также основных карбонатов кальция типа $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Все это ускоряет твердение карбонатной извести и повышает прочность раствора.

Помол карбонатной извести можно вести как сухим, так и мокрым способом. Мокрый помол карбонатной извести, особенно содержащей повышенные количества окиси магния, а также силикатов, алюминатов и ферритов кальция, имеет преимущество перед сухим. Он позволяет получать высокодисперсную однородную массу с малым содержанием негидратированных соединений при пониженном расходе электроэнергии.

Положительно влияет на качество карбонатной извести двуводный гипс, который следует вводить при помолу в количестве 3...5 % от массы извести.

В качестве карбонатной добавки при изготовлении этой извести могут применяться различные виды известняка, а также доломиты. Выгоднее использовать различные отходы, образующиеся при добыче и переработке карбонатных пород.

4. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

4.1. ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТЬ И РОМАНЦЕМЕНТ

Гидравлической известью называется вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением умеренно обожженных не до спекания мергелистых известняков, содержащих обычно от 6 до 20 % глинистых примесей.

Мергелистые известняки могут содержать примеси песка, $MgCO_3$ и др.

В зависимости от скорости твердения и достигаемой при этом механической прочности гидравлическую известь разделяют на сильногидравлическую и слабогидравлическую.

Гидравлический (основной) модуль (m) характеризует химический состав сырья:

$$m = \frac{\%CaO}{\%(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)}.$$

Величина гидравлического модуля гидравлической извести находится в пределах 1,7...9. При $m = 1,7...4,5$ известь относится к сильногидравлической, а при $m > 4,5...9$ — к слабогидравлической. При $m > 9$ известь практически не имеет гидравлических свойств и является воздушной, а при $m < 1,7$ продукт будет являться романцементом.

Производство гидравлической извести заключается в добыче мергелистых известняков, дроблении, сортировке и их обжиге.

Известеобжигательными агрегатами служат шахтные или вращающиеся печи. В шахтных печах обжигаются фракции известняка размером не менее 20...40 мм, а при использовании вращающихся печей известняк должен быть измельчен до размер кусков 15...20 мм.

При обжиге мергелистого известняка образуется окись кальция, которая вступает во взаимодействие с глинистыми примесями; при этом образуются силикаты, алюминаты и ферриты кальция. Указанное взаимодействие протекает в твердых фазах без образования жидкой фазы — расплава, и потому обжигаемый материал не спекается. Продукт обжига содержит свободный оксид кальция (CaO), а также соединения, которые придают извести гидравлические свойства. К ним относятся двухкальциевый силикат ($2CaO \cdot SiO_2$), двухкальциевый феррит ($2CaO \cdot Fe_2O_3$) и однокальциевый алюминат ($CaO \cdot Al_2O_3$).

Температура обжига гидравлической извести находится в пределах от 800...900 до 1100 °С. Температуру выше 1100 °С применять не следует, так как с повышением температуры обжига продукт в значительной мере утрачивает способность к гашению. Обжиг доломитизированных мергелистых известняков ведут при температуре 800...900 °С.

Измельчение комовой гидравлической извести может быть осуществлено двумя способами: механическим — помолом в шаровых мельницах и гашением.

Для гашения гидравлической извести в порошок теоретически необходимо 7...17 % воды, в практических условиях берется в 1,5 раза больше вследствие ее испарения при гашении, что составляет 15...25 % от массы извести и зависит от содержания в ней свободной СаО. В гасильном барабане полное гашение не достигается, и из него известь направляют в гасильные силосы, где выдерживают для догашивания до 10...15 дней.

Чтобы обеспечить нормальное твердение гидравлической извести, необходимы сначала воздушно-сухие условия, а затем влажные для гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция. Содержащийся в гидравлической извести оксид кальция (СаО) гидратируется до Са(ОН)₂. Испарение воды из известкового теста способствует кристаллизации Са(ОН)₂ и постепенному упрочнению растворов и бетонов. Дальнейший рост прочности обуславливается карбонизацией Са(ОН)₂ и образованием на поверхности раствора углекислого кальция, что несколько повышает прочность и водостойкость. Твердение силикатов, алюминатов и ферритов кальция протекает с образованием соответствующих гидратов. Поэтому влажные условия являются наиболее благоприятными для дальнейшего твердения растворов и бетонов на гидравлической извести.

Сроки схватывания гидравлической извести зависят от содержания свободного оксида кальция и находятся в следующих пределах: начало схватывания — 0,5...2 ч, конец схватывания — 8...16 ч.

По ГОСТ 9179-77 определение предела прочности при изгибе и сжатии образцов-балочек из пластичного раствора состава 1:3 комбинированного хранения определяется в возрасте 28 сут. Предел прочности при изгибе слабогидравлической и сильногидравлической извести в возрасте 28 сут должен быть не менее 0,4 и 1,0 МПа соответственно, а при сжатии — 1,7 и 5 МПа.

Степень дисперсности гидравлической извести в соответствии с ГОСТ 9179-77 должна быть такой, чтобы при просеивании сквозь сита № 02 и 008 остаток на них был не более 1,5 и 15 % соответственно.

Истинная плотность гидравлической извести находится в пределах 2,6...3,0 г/см³, насыпная плотность — 700...800 кг/м³, насыпная плотность в уплотненном состоянии — 1000...1100 кг/м³.

Гидравлическую известь применяют наряду с воздушной, но получают при этом более прочные и водостойкие растворы и бетоны.

Романцементом называется продукт тонкого измельчения умеренно обожженных не до спекания известковых или магнезиальных мергелей. Для производства этого вяжущего может быть также использована искусственная смесь известняка и глины. При измельчении допускается добавка к романцементу гидравлических добавок до 10...15 % и гипса в количестве до 5 % для регулирования сроков схватывания.

В мергелях, представляющих собой природную смесь углекислого кальция и глины, последняя может быть в пределах 25...60 %. Для производства романцемента наиболее применимы мергели, в которых содержание глинистых примесей составляет 25...30 %.

Гидравлический модуль m романцемента находится в пределах 1,1...1,7.

В романцементе не должно содержаться свободного оксида кальция CaO, и вся известь в этом вяжущем связана в виде веществ, обладающих способностью к гидравлическому твердению — силикатов кальция (β -2CaO·SiO₂), алюминатов кальция (CaO·Al₂O₃ и 5CaO·3Al₂O₃) и ферритов кальция (2 CaO·Fe₂O₃).

Отсутствие свободной окиси кальция и более высокое содержание в романцементе гидравлических соединений существенно отличает его от гидравлической извести: романцемент не способен гаситься, а растворы и бетоны из него получаются более прочными и водостойкими.

Для обжига мергеля применяют вращающиеся и шахтные печи. Если применяют известковые мергели, то обжиг ведут при температуре 1100 °С, а если мергели магнезиальные, т.е. с большим содержанием углекислого магния, то при пониженных температурах, примерно 900 °С. Обожженный материал подвергается помолу до такой степени измельчения, чтобы при просеивании сквозь сито № 02 проходило не менее 90 % пробы материала, а через сито № 008 — не менее 75 % материала.

При твердении романцемента протекают те же процессы, что и при твердении гидравлических компонентов гидравлической извести. При затворении порошка романцемента водой силикаты, алюминаты и ферриты кальция гидратируются, образуя соответственно гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Роль гипса в данном случае аналогична роли его в портландцементе — он является замедлителем схватывания.

Истинная плотность романцемента находится в пределах 2,6...3 г/см³. Насыпная плотность в рыхлом состоянии 800...1000 кг/м³, в уплотненном — 1000...1300 кг/м³.

Начало схватывания должно наступать не ранее 20 мин, конец схватывания — не позднее 24 ч после затворения водой.

Романцемент является медленноотвердеющим вяжущим веществом сравнительно небольшой марочной прочности.

Романцемент, согласно ранее действовавшему стандарту, разделяется на марки 25, 50, 100, 150. Марку определяют на образцах из раствора жесткой консистенции состава 1:3 в возрасте 28 суток. При этом предел прочности при сжатии должен составлять не менее 2,5; 5,0; 10 и 15 МПа соответственно.

Романцемент должен выдерживать испытание на равномерность изменения объема при твердении. Испытанию подвергаются образцы в виде лепешек из цементного теста согласно методике, изложенной в ГОСТ 310. После 7 дней хранения в воздушно-влажных условиях образцы не должны растрескиваться при испытании над кипящей водой или в автоклавах.

Романцемент применяют для приготовления низкомарочных бетонов, кладочных и штукатурных растворов надземных и подземных конструкций. Для железобетонных конструкций романцемент не применяется ввиду его небольшой прочности.

4.2. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

4.2.1. Состав портландцементного клинкера

Портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, получаемое совместным тонким измельчением портландцементного клинкера, гипса и специальных добавок. Портландцементный клинкер представляет собой продукт обжига до спекания сырьевой смеси с преобладанием в ней силикатов кальция (70...80 %) и состоит из гранул неправильной формы размером от 3 до 20 мм.

При помолу клинкера к нему добавляют гипс для регулирования сроков схватывания и улучшения некоторых свойств портландцемента в количестве, обычно не превышающем 4,5 % в пересчете на ангидрит серной кислоты SO₃. Высокое содержание SO₃ в отдаленные сроки может вызвать неравномерное изменение объема вследствие образования гидросульфатоалюмината кальция.

Состав цементного клинкера может быть охарактеризован: 1) содержанием главных оксидов; 2) модульными характеристиками, т.е. соотношениями между главными оксидами; 3) содержанием основных клинкерных минералов; 4) микроструктурой клинкера.

Процентное содержание главнейших окислов в портландцементном клинкере обычно находится в следующих пределах: CaO — 64...67 %; SiO₂ — 21...25 %; Al₂O₃ — 4...8 %; Fe₂O₃ — 2...4 %; MgO — 0,5...5 %; SO₃ — 0,3...1 %; Na₂O + K₂O — 0,4...1 %; TiO₂ — 0,2...0,5 %; P₂O₅ — 0,1...0,3 %.

Основными минералами портландцементного клинкера являются: трехкальциевый силикат (алит) — β -3CaO·SiO₂(C₃S), двухкальциевый силикат (белит) — β -2CaO·SiO₂(C₂S), трехкальциевый алюминат — 3CaO·Al₂O₃(C₃A) и четырехкальциевый алюмоферрит — 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃(C₄AF). Их содержание находится в следующих пределах (в %): C₃S — 42...65; β -C₂S — 15...50; C₃A — 2...15; C₄AF — 10...25. Их суммарное содержание составляет 95...98 %.

Алит — важнейший клинкерный минерал-силикат, являющийся основным носителем вяжущих свойств портландцемента; представляет собой твердый раствор трехкальциевого силиката C₃S и примесей (2...4 %). Содержится в клинкере в количестве 45...60 %. Встречается в трех полиморфных модификациях — триклинной, моноклинной или тригональной, что определяется концентрацией и набором примесей. Кристаллы имеют вид гексагональных пластин или призм. Плотность алита составляет 3,15 г/см³.

Белит — второй по значимости минерал-силикат, представляющий собой твердый раствор β -двухкальциевого силиката (β -C₂S) и примесей (1...3 %). Содержится в клинкере в количестве 15...30 % и отличается медленным твердением. Установлено существование четырех полиморфных модификаций двухкальциевого силиката: α -C₂S, α^1 -C₂S, β -C₂S, γ -C₂S.

Кристаллы имеют округлую форму. Плотность белита составляет 3,28 кг/м³.

Промежуточное вещество располагается между кристаллами алита и белита. По химическому составу представлено алюмоферритной, алюминатной фазой и клинкерным стеклом, которые находятся в нем в виде расплава.

Алюмоферритная фаза представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция разного состава, но в клинкерах обычных портландцементов близка по своему составу к C_4AF . Плотность C_4AF равна $3,77 \text{ г/см}^3$. В этой фазе часто содержится около 1 % примесей MgO , TiO_2 .

C_3A кристаллизуется в кубической системе в виде очень мелких шестиугольных пластинок и прямоугольников. Плотность C_3A составляет $3,04 \text{ г/см}^3$.

Клинкерное стекло представляет собой не успешную закристаллизоваться жидкую фазу клинкера с переменным составом. Состоит из оксидов MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , щелочей и содержится в клинкере в количестве 5...15 %. Его содержание зависит от условий охлаждения клинкера после выхода из зоны спекания.

Быстро охлажденное стекло значительно интенсивнее реагирует с водой, чем медленно охлажденное, способствуя возрастанию тепловыделения и прочности в начальные сроки твердения цемента.

Также в клинкере присутствуют свободные оксиды $CaO_{\text{своб}}$ и $MgO_{\text{своб}}$, содержание которых в клинкере ограничивается 0,5...1 % и 5 % соответственно.

Щелочи Na_2O и K_2O присутствуют в клинкере в виде сульфатов, а также входят в алюминатную и алюмоферритную фазы. Наличие повышенного количества щелочей может явиться причиной ложного схватывания.

Процентное содержание в клинкере важнейших минералов в значительной мере обуславливает основные технические свойства портландцемента. Поэтому, исходя именно из минералогического состава клинкера, различают следующие виды портландцемента:

- высокоалитовый портландцемент, содержание в котором трехкальциевого силиката $> 60 \%$, а отношение $C_3S:C_2S > 4$;
- алитовый портландцемент, содержащий трехкальциевый силикат 50...60 %;
- белитовый, содержащий двухкальциевый силикат более 37 % при отношении $C_3S:C_2S < 1$.

В зависимости от содержания алюминатов цементы разделяют на низкоалюминатные ($C_3A < 5 \%$), среднеалюминатные ($C_3A = 5...9 \%$) и высокоалюминатные ($C_3A > 9 \%$).

Алюмоферритный портландцемент содержит $C_4AF > 18\%$ или $C_3A < 2\%$.

В клинкере могут иногда присутствовать в повышенном количестве одновременно два минерала. Такой портландцемент приобретает двойное название: алито-алюминатный, белито-алюминатный, алито-ферритный или белито-ферритный.

Соотношения между главнейшими оксидами выражаются модулями.

Силикатный модуль (n), называемый также кремнеземным, показывает отношение количества вошедшей в реакцию двуокиси кремния (кремнезема) к содержанию окислов алюминия и железа:

$$n = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}.$$

Для обыкновенных цементов $n = 1,7 \dots 3,5$. Цементы с высоким силикатным модулем медленно схватываются и твердеют; прочность в отдаленные сроки высока; обладают стойкостью в минерализованных водах. Высокий силикатный модуль затрудняет спекание портландцементного клинкера. Низкий силикатный модуль вызывает затруднения при обжиге из-за легкоплавкости сырьевой смеси, сваривания ее в крупные куски и приводит к возможности образования на футеровке печи наваров.

Глиноземный (алюминатный) модуль (p) выражает собой отношение количества глинозема (оксида алюминия) к содержанию окиси железа:

$$p = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}.$$

Величина глиноземного модуля для обыкновенных портландцементов может составлять от 1 до 3. Цементы с высоким глиноземным модулем, т.е. повышенным содержанием C_3A , быстрее схватываются и твердеют, менее устойчивы при действии минерализованных вод. При низком глиноземном модуле цементы медленно схватываются и твердеют, но обладают более высокой конечной прочностью.

Коэффициент насыщения (K_H), разработанный советскими учеными В.А. Киндом и В.Н. Юнгом, выражает отношение между двух- и трехкальциевым силикатами:

$$K_H = \frac{(CaO_{\text{общ}} - CaO_{\text{своб}}) - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{2,8(SiO_{2(\text{общ})} - SiO_{2(\text{своб})})}.$$

Для обыкновенного портландцемента он находится в пределах 0,8...0,95. Низкий K_H вызывает медленное твердение цемента, вследствие повышенного содержания C_2S и пониженного C_3S .

Структура клинкера может быть с равномерным распределением минералов в объеме клинкерных зерен (монадобластическая) или же со скоплениями полей нераскристаллизованных минералов (гломеробластическая). Кристаллическая структура клинкера зависит от состава сырья, режима обжига и охлаждения.

4.2.2. Производство портландцемента

Для производства портландцемента применяют известковые, мергелистые и глинистые породы, отходы производства (доменные кислые и основные шлаки, нефелиновый шлам, золу и др.). Наряду с перечисленными видами сырьевых материалов используются различные корректирующие добавки.

В качестве известковых пород применяют известняк, мергелистый известняк, мел, известковый туф, известняк-ракушечник. В них могут содержаться примеси глинистых веществ, углекислого магния, кварца, гипса и др.

Мергели представляют собой природную смесь известняка и глинистых минералов в виде тончайших частиц. Различают известковые мергели, глинистые мергели и т.д. Мергели, в которых соотношение между $CaCO_3$ и глинистым веществом приближается к необходимому для производства портландцемента, называют цементными или натуральными. Цементные мергели обжигаются в виде кусков без добавок, чем устраняется предварительная подготовка сырьевой смеси и снижается стоимость готового продукта.

В качестве глинистых пород применяют глину, глинистый сланец, мергелистую глину и лесс.

Глина представляет собой тонкодисперсную осадочную горную породу с размером частиц меньше 0,01 мм. В состав глины могут входить различные минералы: каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, монтмориллонит $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$, монотермит $0,2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$, гидрослюда различного состава и другие гидроалюмосиликаты. По основному слагающему глину минералу ее называют каолинитовой, монтмориллонитовой (бентониты). Наряду с этими минералами в глине встречаются примеси железистых соединений, кварца, известняка, гипса, органических веществ и т.д.

Большинство глин легко размывается водой, что используется в технологическом процессе производства портландцемента. Цвет глины, в зависимости от примесей, весьма разнообразен: белый, серый, черный,

желтый, красный, зеленый и синий. После обжига он изменяется. Естественная влажность глин колеблется в пределах 10...25 %, в зависимости от времени года и степени уплотнения глины. Присутствие кварцевых зерен затрудняет помол, а включения крупной гальки делают глину практически непригодной для производства без предварительного обогащения.

Нефелиновый шлам является отходом при производстве глинозема. Химический состав колеблется в следующих пределах: 23...30 % SiO_2 , 2...6 % Al_2O_3 , 2...5 % Fe_2O_3 , 50...59 % CaO и 2...10 % прочих соединений. Нефелиновый шлам представляет собой, по сравнению с известняком, декарбонизированный материал с высоким содержанием CaO , что значительно облегчает обжиг, повышает на 25...30 % производительность печей и снижает примерно на 25 % расход топлива.

В качестве корректирующих добавок в производстве портландцемента применяются колчеданные (железные, пиритные) огарки, колошниковая пыль, железная руда, охристая глина, песок, трепел, опока, диатомит, туф, боксит и др.

Сырье в карьерах цементных заводов обычно добывают открытым способом. Предварительно вскрывают полезное ископаемое, т.е. удаляют покрывающие его породы и земляной нанос.

Вскрышные работы, а также добыча сырья в карьерах при мягких породах, могут производиться экскаваторами, скреперами и гидромеханическим способом. При твердых породах куски отделяют от горного массива при помощи взрыва, после чего породу экскаваторами загружают в вагонетки или автосамосвалы и доставляют в сырьевое отделение завода.

Производство портландцемента заключается в добыче сырья, приготовлении сырьевой смеси, ее обжиге, размоле обожженного продукта (клинкера) в порошок и упаковки портландцемента.

Существуют мокрый, сухой и комбинированный способы производства портландцемента. При производстве по мокрому способу сырьевая смесь, называемая шламом, приготавливается путем измельчения и смешения сырьевых материалов с водой, содержание которой в такой сметанообразной массе находится в пределах 32...45 %. По сухому способу производства готовится тонкий сухой порошок, называемый сырьевой мукой. Сырьевые материалы при этом предварительно высушивают, затем измельчают и смешивают. Существует и комбинированный способ, который заключается в подготовке сырьевой смеси по мокрому способу, дальнейшем обезвоживании шлама на специальных установках

и обжиге его в печи. При применении комбинированного способа снижается расход топлива на 20...30 % по сравнению с расходом по мокрому, но при этом возрастают трудоемкость производства и расход электроэнергии. Для помола сырьевых материалов применяют шаровые мельницы мокрого и сухого помола, а также валковые.

Топливо для обжига сырьевых материалов применяется твердое, жидкое и газообразное. Лучшими видами топлива являются жидкое и газообразное, при сгорании которых зола не образуется. Газообразным топливом в цементной промышленности служит природный газ.

При производстве по мокрому способу существует возможность получения однородной сырьевой смеси, способствующей получению клинкера высокого качества при высоком расходе топлива. Сухой способ производства применяется при использовании сырья со сравнительно небольшой влажностью, при применении в качестве глинистого компонента гранулированного доменного шлака, при обжиге натуральных мергелей. Мокрый способ применяется при содержании посторонних примесей в глине, для удаления которых необходимо отмучивание.

Дробленый материал от дробилок первичного дробления к дробилкам вторичного дробления и далее в мельницу или на склад поступает по ленточным транспортерам. Клинкер от печей на склад доставляется тяжелыми металлическими транспортерами. Цементный порошок от мельниц к силосам и от силосов к упаковочным машинам транспортируется пневматическими винтовыми насосами.

Для выпуска обычных марок портландцемента необходимо измельчать сырьевые материалы и клинкер до остатка на сите № 0085 в пределах 8...10 %. Для более высоких марок остаток на сите должен быть до 5 % и меньше.

При сухом способе производства сырьевая мука после помола подается в специальные железобетонные или металлические смешивающие силосы, в которых она тщательно перемешивается, состав ее усредняется и корректируется.

При мокром способе производства шлам из мельницы транспортируется насосами в шламовые бассейны, где тщательно перемешивается, определяется его титр (содержание углекислого кальция) с корректировкой химического состава.

Обжиг сырьевой муки или шлама производят во вращающихся печах. На рис. 15 показана печь длиной 150 м. Современная вращающаяся печь представляет собой стальной барабан 1, отфутерованный изнутри огнеупорными материалами для защиты металла от воздействия высоких температур и для уменьшения теплотеря в печи. Огнеупорные материалы подбираются в зависимости от условий их работы.

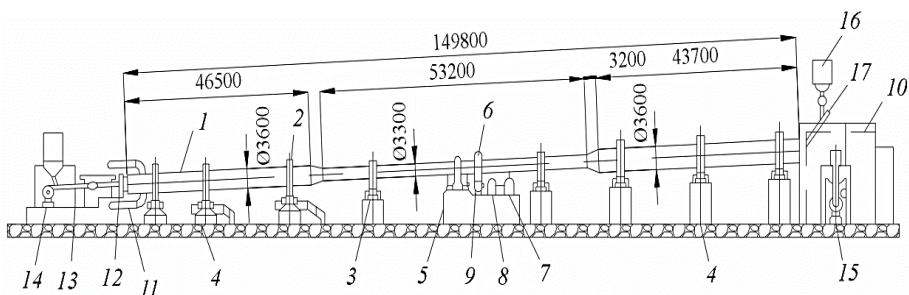


Рис. 15. Вращающаяся печь длиной 150 м:

1 — печь; 2 — бандаж; 3 — роликовая опора; 4 — железобетонный фундамент; 5 — контрольный ролик; 6 — венцовая шестерня; 7 — электродвигатель; 8 — редуктор; 9 — подвенцовая шестерня; 10 — пылеосадительная камера; 11 — рекуператорный холодильник; 12 — головка печи; 13 — форсунка для подачи топлива; 14 — вентилятор для подачи углевоздушной смеси; 15 — вентилятор для создания тяги в печи

Концы печи на длине примерно 45 м расширены до диаметра 3,6 м, диаметр средней части печи составляет 3,3 м. Барабан печи специальными бандажами 2 установлен на девяти опорных роликах 3, расположенных на железобетонных фундаментах 4. Для контроля за сползанием печи на средней опоре установлен контрольный ролик 5.

В средней части печи имеется венцовая шестерня 6, через которую она приводится во вращение от электродвигателя 7 (мощностью 180 КВт) через редуктор 8 и подвенцовую шестерню 9. На случай прерыва в подаче электроэнергии печь снабжается резервным двигателем внутреннего сгорания.

Печь может вращаться с тремя скоростями — 0,5; 0,75 и 1 об/мин, что достигается изменением числа оборотов электродвигателя. Она установлена с наклоном 4° , что обеспечивает при ее вращении продвижение материала вдоль барабана. Поднятый конец печи входит в пылеосадительную камеру 10. Для предупреждения подсосов наружного воздуха зазор между пыльной камерой и барабаном уплотняется специальными приспособлениями.

Нижний конец печи снабжен десятью рекуператорами 11 длиной 6 м и диаметром 1,3 м. Клинкер поступает в рекуператоры через прямоугольные отверстия в барабане. Торец печи в нижней части закрыт головкой 12 с отверстиями для двух форсунок 13, по которым подается топливо вентилятором 14. Для создания необходимой тяги печь снабжается вентилятором 15, нагнетающим очищенные от пыли газы в дымовую

трубу (на рисунке не показана). Кроме печей длиной 150 м, промышленностью выпускаются более и менее мощные печи, имеющие соответственно большую или меньшую длину, применяемые для производства порландцементного клинкера.

Работа вращающейся печи протекает по следующей схеме. Шлам из шламового бассейна перекачивается насосом в распределительный бачок 16, установленный над печью. При помощи ковшового питателя шлам из бачка по трубе 17 стекает в печь.

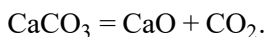
С противоположной стороны в печь нагнетается угольная пыль в виде пылевоздушной смеси. Попадая в раскаленное пространство, уголь на расстоянии порядка 10...15 м от конца печи сгорает. Образующиеся раскаленные дымовые газы печи протягиваются вентилятором 15 вдоль барабана. Навстречу дымовым газам движется обжигаемый материал. Раскаленные газы, встречаясь с менее нагретым материалом, передают ему тепло, охлаждаясь при этом сами. В результате жидкий шлам, имеющий температуру наружного воздуха, при своем движении постепенно нагревается до температуры спекания (1450 °С). Спекшиеся раскаленные зерна клинкера в конце печи встречают холодный поток воздуха и отдают ему тепло. Подогретый воздух направляется дальше в зону сгорания топлива, а клинкер, охлажденный до температуры порядка 1000 °С, через отверстия в барабане печи ссыпается в рекуператорный холодильник, где охлаждается до температуры 50...100 °С, а затем отправляется на склад.

Процессы, происходящие при обжиге клинкера во вращающихся печах

Шлам, имеющий температуру наружного воздуха, попадая в печь, подвергается резкому воздействию высоких температур отходящих дымовых газов, температура которых может достигать 700...800 °С. Под воздействием такой температуры шлам быстро нагревается до 100 °С с энергичным испарением из него влаги. Часть печи, в которой сырьевая смесь высушивается, называется *зоной сушки (I)*. Постепенно шлам загустевает, а при потере значительного количества воды он превращается в крупные комья, которые затем распадаются на более мелкие вследствие того, что потеря влаги глиняным компонентом шлама ухудшает его вязкие свойства. Процесс сушки шлама длится примерно до температуры 200 °С, эта зона является самой длинной (около половины печи), расход тепла на испарение влаги материала может составлять до 35 % от общей затраты тепла на обжиг.

По мере дальнейшего продвижения материал попадает в область более высоких температур, в сырьевой смеси начинают протекать химические процессы: при температуре свыше 200...300 °С выгорают органические примеси, при этом процесс дегидратации глинистых минералов начинается при 450 °С. Потеря минералами глины химически связанной воды (дегидратация) приводит к полной потере глиной ее связующих свойств, и куски шлама рассыпаются в порошок. Этот процесс длится до интервала температур примерно 600...700 °С. По существу процессов, протекающих в интервале температур от 200 до 700 °С, эта зона печи носит название *зоны подогрева (или дегидратации) (II)*.

При дальнейшем повышении температуры до 800 °С начинает разлагаться известняковый компонент шлама по реакции:



Эта зона печи получила название *зоны кальцинирования (или декarbonизации) (III)*, где температура обжигаемого материала колеблется в пределах 900...1200 °С.

Появление в сырьевой смеси окиси кальция и наличие высокой температуры обуславливают начало химического взаимодействия находящихся в глине окислов кремния, алюминия и железа с окисью кальция. Это взаимодействие может протекать между окислами в твердом состоянии (в твердых фазах).

Реакции в твердом состоянии развиваются в области температур 1000...1350 °С. Они протекают с выделением тепла, поэтому эта зона печи получила название *экзотермической зоны (IV)*. В результате пребывания обжигаемой смеси в экзотермической зоне образуются $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Однако это еще не приводит к получению нормального клинкера портландцемента, так как отсутствует одна из главнейших его составляющих — трехкальциевый силикат ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Образование этого минерала происходит уже на следующем участке печи (в области наибольших температур), называемом *зоной спекания (или зоной усвоения извести) (V)*.

В зоне спекания наиболее легкоплавкие минералы C_3A и C_4AF расплавляются с образованием жидкой фазы. Максимальная температура материала в этой зоне находится в пределах 1420...1480 °С, однако спекание начинается уже при 1300 °С. Для получения клинкера заданных свойств необходимо его выдерживание в течение определенного времени, которое зависит от температуры в зоне спекания и размера обжигаемых гранул.

В образовавшейся жидкой фазе происходит растворение C_2S и насыщение его до C_3S . Для ускорения процесса клинкерообразования, а также при изготовлении клинкеров с высоким содержанием C_3S применяют некоторые вещества (фтористый кальций CaF_2 , окись железа и др.), обладающие способностью снижать температуру плавления силикатных смесей. Более раннее образование жидкой фазы сдвигает процесс образования клинкера в область менее высоких температур.

Клинкер из зоны спекания попадает в *зону охлаждения*, где навстречу ему движутся потоки холодного воздуха. Пройдя эту зону, клинкер имеет температуру 1000...1200 °С. Для окончательного охлаждения клинкер поступает в колосниковый, барабанный, рекуператорный или скребковый холодильник, при выходе из которого его температура находится в пределах 50...150 °С. При охлаждении клинкера его тепло возвращается обратно в печь.

Из холодильника печи клинкер скребковыми транспортерами или вагонетками подается на склад для магазинирования, в процессе которого происходит гашение влагой воздуха свободной извести, содержащейся в клинкере. При этом структура клинкера становится более рыхлой вследствие частичного перехода $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$, в результате чего облегчается помол и повышается производительность мельниц на 10 %.

Помол клинкера ведут по открытому и замкнутому циклу. При помолу по открытому циклу материалы из мельницы направляются непосредственно на склад готовой продукции без какой-либо дополнительной обработки; при замкнутом цикле материалы, выходящие из мельницы, подвергаются рассеву в сепараторах; крупные зерна цемента (крупка) возвращаются на вторичный помол, а мелкие фракции отправляются на склад готовой продукции. Осаждение частиц цемента из транспортируемой пылевоздушной смеси производится в циклонах и фильтрах.

Применение интенсификаторов помола, к которым относятся антрацит, сажа, мылонафт, ПАВ, позволяют сократить его длительность.

На заводах готовый цемент хранят в железобетонных или стальных силосах. Общая емкость цементного склада обеспечивает хранение цемента в размере 20-дневного выпуска.

Устройство складов такой значительной емкости необходимо не только на случай неравномерности отгрузки цемента потребителю, но и для вылеживания для окончательного гашения свободной влагой воздуха. Кроме того, из мельниц цемент выходит с температурой до 100...150 °С, и в силосах он охлаждается (в течение 1...2 недель).

Для предупреждения слеживания цемента силосы оборудуют пневматическими устройствами. В нижней части силоса через специальные аэрирующие днища периодически нагнетается воздух, который разрыхляет цемент. Подача сжатого воздуха облегчает также разгрузку цемента из силоса.

Для транспортирования цемента на склад и внутри склада применяют механический, пневматический или смешанный пневмомеханический транспорт. При использовании механического транспорта перемещение цемента в горизонтальном направлении производится шнеками, а в вертикальном — элеваторами. Пневматическое транспортирование цемента осуществляется винтовыми пневматическими насосами, перекачивающими цемент в виде пылевоздушной смеси по трубопроводам на склад. Внутри склада пневмотранспорт цемента в горизонтальном направлении осуществляется аэрожелобами.

Процессы, протекающие при обжиге сухой сырьевой смеси во вращающихся печах, принципиально не отличаются от тех, что происходят при использовании шлама. Аналогичными, что и при мокром способе производства, являются и другие технологические операции — помола, хранения и отправки цемента.

4.2.3. Взаимодействие портландцемента с водой

Взаимодействие портландцемента с водой приводит к образованию новых гидратных соединений, обуславливающих схватывание и твердение цементного теста, растворной или бетонной смеси. Состав новообразований зависит от температуры, химического и фазового (минерального) состава цемента, соотношения твердой и жидкой фаз.

По убыванию гидратационной активности соединения, входящие в состав портландцемента, можно расположить в следующем порядке: в начальные сроки $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$; в поздние сроки $C_3S > C_3A > C_4AF > C_2S$.

В общем виде взаимодействие алита (белита) с водой можно представить следующей схемой: $C_3S(C_2S) + H_2O = C - S - H - \text{гель} + Ca(OH)_2$.

По данным ряда исследователей на начальной стадии взаимодействия C_3S с водой формируется первичный продукт в виде мембраны вокруг цементных зерен из первичного гидросиликата C_3SH_x . По истечении 2...6 часов первичный гидрат разлагается с выделением $Ca(OH)_2$ и образованием вторичного гидросиликата кальция меньшей основности $(0,8...1,5) CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, обозначаемого формулой C-S-H(I) по Тейлору или CSH(B) по Боггу.

Вторичный гидрат взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в водном растворе с образованием метастабильного гидросиликата кальция состава $(1,5 \dots 2) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обозначаемого по Тейлору как C-S-H(II), по Боггу — C_2SH_2 . В цементном тесте преимущественно преобладает гидросиликат кальция состава $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$), относящийся к C-S-H(I) по Тейлору, CSH(B) по Боггу, образуемый по реакции:



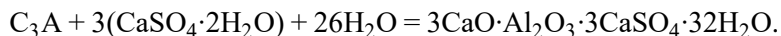
Гидратация C_3S при повышенных температурах ($50 \dots 100$ °C) приводит к образованию тех же гидросиликатов кальция типа CSH(B) и отчасти C_2SH_2 (или C-S-H(I) и C-S-H(II), по Тейлору). Эти же гидросиликаты при соответствующих концентрациях $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе образуются и при взаимодействии $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (белита) с водой. В этом случае параллельно с гелевидными гидросиликатами выделяется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но в значительно меньшем количестве, чем при гидратации C_3S .

При повышенных температурах гидратация C_3S при $175 \dots 200$ °C приводит к образованию смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2SH_2 , $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ($\text{C}_2\text{S}\alpha$ -гидрат) и $\text{C}_3\text{SH}_{1,5}$.

Образование низкоосновных гидросиликатов кальция приводит к повышенной прочности цементного камня, в то время как возникновение высокоосновных гидросиликатов, таких как $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, дают значительно меньшую прочность.

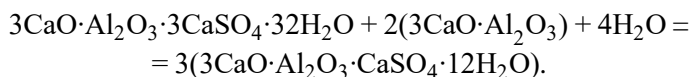
Трехкальциевый алюминат C_3A и алюминатная фаза клинкера взаимодействуют с водой очень активно, со значительным тепловыделением, что может вызвать слишком быстрое схватывание цементного теста. Образующие первоначально в результате гидратации C_3A метастабильные гидроалюминаты кальция, преимущественно C_2AH_8 и C_4AH_{19} , и имеющие гексагонально-пластинчатую морфологию, в дальнейшем переходят в термодинамически устойчивый при обычной температуре продукт C_3AH_6 .

В присутствии гипса активность C_3A по отношению к воде снижается и образуются совсем иные продукты. Реакция с гипсом протекает в две стадии. На первой стадии фаза C_3A реагирует с водой и гипсом с образованием соединения, известного как этtringит (трехкальциевый гидросульфалюминат):



Фаза такого состава образуется на ранних стадиях гидратации практически любого портландцемента. Образование этtringита блокирует активность алюминатной и алюмоферритной фаз по отношению к воде и обеспечивает гидратацию цементного зерна как единого целого. Этtringит образуется в виде кристаллов с гексагонально-призматической или игольчатой морфологией, участвует в формировании ранней прочности камня, выступая в качестве армирующего компонента.

Как правило, содержание гипса в цементе недостаточно для полного связывания алюмосодержащих фаз в этtringит. Поэтому в дальнейшем, на второй стадии (спустя 24...48 ч с момента начала гидратации), этtringит вступает во взаимодействие с алюминатной фазой, образуя моносulьфогидроалюминат кальция:



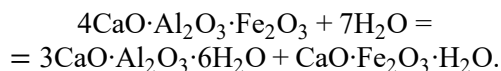
Моносulьфоалюминат кальция кристаллизуется в виде гексагональных пластинок. Образование моносulьфоалюмината из этtringита сопровождается тепловыделением.

Трехкальциевый гидросulьфоалюминат при температурах 70...110 °С вначале дегидратируется, пока количество воды не составит 8...10 H₂O, а затем разлагается с образованием односульфатной формы и гипса.

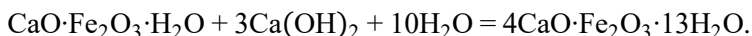
При автоклавной обработке (175...200 °С) обе формы гидросulьфоалюмината кальция разлагаются с образованием C₃AH₆, полуводного гипса и ангидрита.

Алюмоферритная фаза реагирует медленнее, чем алюминатная, причем скорость взаимодействия ферритной фазы с водой снижается с уменьшением отношения F/A.

Алюмоферритная фаза, представленная в обычных портландцементях C₄AF, взаимодействует с водой по следующей схеме:



Однако в водной среде со значительным содержанием Ca(OH)₂ соединение CaO·Fe₂O₃·H₂O переходит в 4CaO·Fe₂O₃·13H₂O по схеме:



Продукты гидратации C_4AF в составе портландцемента во многом сходны с продуктами гидратации алюминатной фазы. Гидроферриты кальция образуют комплексное соединение с гипсом $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30 - 32) \cdot H_2O$ и $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

При автоклавной обработке C_4AF в смеси с молотым кварцевым песком состава 1:1 образуются гидрогранаты $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot xSiO_2 \cdot 6H_2O$ и алюминийзамещенные гидросиликаты типа CSH(B).

Гидратация клинкерного стекла при взаимодействии с водой приводит к образованию твердых растворов C_3AH_6 , C_3FH_6 и $C_3(A,F)S_xH_{(6-2x)}$, особенно в условиях автоклавной обработки.

Свободный оксид кальция CaO и MgO гидратируются с образованием $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$. Их взаимодействие с водой происходит медленно и может стать причиной неравномерного изменения объема цементного камня в отдаленные сроки твердения.

Взаимодействие щелочей $Na_2O + K_2O$ с водой, содержащихся преимущественно в алюминатах, алюмоферритах и клинкерном стекле, способствуют образованию $NaOH$ и KOH . В присутствии гипса щелочи реагируют с ним, образуя Na_2SO_4, K_2SO_4 и $Ca(OH)_2$, тем самым влияя на состав возникающих гидросиликатов.

4.2.4. Структура цементного теста и камня

Гель из гидросиликатов кальция имеет слоистую структуру. Каждый слой образован несколькими параллельными элементарными слоями, которые разделены межслоевым пространством и содержит поры, количество которых с течением времени возрастает.

Цементный камень включает:

- непрореагировавшие зерна клинкера;
- продукты гидратации:

а) гель, состоящий из частичек гидратных новообразований размером $50 \dots 200 \text{ \AA}$ и более и гелевых пор диаметром от 0,5 до 10 нм, объем которых при твердении цемента в нормальных условиях по Пауэрсу составляет 0,28 общего объема геля с порами. Это составляет $\frac{0,28}{1-0,28} = 0,39$ объема твердой фазы геля. При повышенных температурах под давлением объем гелевых пор может уменьшаться до 0,22. В сформированном цементном камне гидросиликатный гель составляет примерно 50...60 % объема твердой фазы;

б) крупные кристаллы $Ca(OH)_2$, количество которого может достигать 20...25 %;

- в) гидросульфоалюминаты кальция — 15...20 %;
- г) капиллярные и контракционные поры;
- д) большие сферические поры, образованные в результате воздухововлечения.

Качество новообразований в цементном камне определяется их составом и дисперсностью. Количество новообразований прямо пропорционально степени гидратации цемента α , численно равной отношению прореагировавшей с водой части цемента к общей массе цемента. Степень гидратации цемента к определенному моменту α с достаточной точностью может быть определено методом РФА или по содержанию химически связанной воды ω , неиспаряемой при высушивании. Степень гидратации определяют:

$$\alpha = \frac{\omega_t}{\omega_{max}},$$

где ω_t — количество воды, связанное к определенному моменту; ω_{max} — количество воды, связанное при полной гидратации цемента.

Установлено, что для цементного камня $\alpha_{max} = 2 \frac{B}{Ц}$.

Горчаков Г.И. предложил экспериментально-расчетный метод определения групповой пористости цементного камня, выделив три группы пор:

1. **Капиллярные поры** Π_K , образуемые «капиллярной» испаряющейся водой, имеют с поверхностью физико-механическую связь, размер которых находится в пределах $1 \cdot 10^{-4} - 50 \cdot 10^{-4}$ см. Их можно определить, зная степень гидратации α :

$$\Pi_K = \frac{B/C - 0,5\alpha}{\frac{B}{C} + 0,32}.$$

2. **Контракционные поры** $\Pi_{контр}$ образуются вследствие уменьшения абсолютного объема в системе цемент — вода, располагаются в цементном геле и имеют размер от 5 до 20 нм и рассчитываются по следующей формуле:

$$\Pi_{контр} = \frac{0,09\alpha}{\frac{B}{C} + 0,32}.$$

3. **Поры геля** Π_r представляют собой промежутки между его частицами, образованные испаряющейся водой, адсорбционно связанной в гидратных оболочках геля. Они имеют размеры от $15 \cdot 10^{-8} - 40 \cdot 10^{-8}$ см и рассчитываются по формуле:

$$\Pi_r = \frac{0,2\alpha}{\frac{V}{\Pi} + 0,32}.$$

Общая пористость $\Pi_{\text{ОБЩ}}$ цементного камня представляет сумму всех трех видов пор:

$$\Pi_{\text{ОБЩ}} = \frac{V/\Pi - 0,21\alpha}{V/\Pi + 0,32}.$$

В ходе гидратации портландцемента происходит химическое связывание воды в кристаллогидраты с увеличением объема продуктов гидратации, который значительно превышает (почти в 2 раза) объем исходного цемента. Суммарное уменьшение общего первоначального объема взаимодействующих веществ носит название *контракции* или химической усадки, которая развивается по мере гидратации цемента, составляющей примерно 5...7 % или 5...8 мл на 100 г цемента. При образовании контракционных пор в системе возникает вакуум, под влиянием которого они заполняются водой или воздухом в зависимости от условий твердения цементного камня или бетона. Величина контракции зависит от многих факторов: состава и тонкости помола цемента, В/Ц, вида и содержания добавок и др. Повышенными показателями контракции характеризуются цементы с увеличенным содержанием алюминатов и алюмоферритов кальция, а также более тонкоизмельченные.

При полной гидратации цемента пористость уменьшается при понижении В/Ц. При В/Ц = 0,38 относительная пористость приблизительно равна пористости цементного геля. При меньших В/Ц она уменьшается за счет включения частиц негидратированного цемента. При В/Ц > 0,38 к пористости геля добавляется контракционная пористость, а при В/Ц > 0,5 еще и капиллярная пористость.

Таким образом, при В/Ц > 0,5 в бетоне всегда будут присутствовать капиллярные поры, доступные для миграции влаги, и стойкость его будет понижаться. При В/Ц = 0,38...0,5 в цементном камне могут сохраниться капиллярные и контракционные поры при отсутствии притока влаги извне за счет того, что не будет полностью проходить гидратация

цемента. При водном твердении эти поры частично зарастают продуктами гидратации. При $V/C < 0,38$ в цементном камне отсутствуют капиллярные поры. Он весь состоит из цементного геля, но в нем обязательно сохраняются остатки негидратированного цемента.

Вода в цементном камне находится в различных состояниях. Различают химически связанную воду, адсорбционно связанную воду, свободную воду и воду, связанную капиллярными силами.

4.2.5. Строительно-технические свойства портландцемента

Истинная плотность портландцемента без добавок зависит от химического и минерального состава и составляет $3,0...3,2$ г/см³. Цементы с повышенной плотностью применяются для возведения защитных конструкций и содержат в своем составе повышенное количество C_4AF и C_2F . Пуццолановый и шлаковый цементы отличаются пониженной истинной плотностью ($2,7...2,9$ г/см³) по сравнению с обычным портландцементом.

Насыпная плотность цемента в рыхлом состоянии составляет $900...1100$ кг/м³, в уплотненном состоянии — $1400...1700$ кг/м³.

Тонкость помола портландцемента характеризуется по остатку на сите № 008 или № 009 или по удельной поверхности по методу воздухопроницаемости. По ГОСТ 10178-85 цемент измельчают до остатка на сите № 008 не более 15 %. Тонкость помола у современных цементов характеризуется остатком на сите 4,5 % и $S_{уд} = 3000...5000$ см²/г.

Под водопотребностью вяжущего вещества понимают то количество воды, которое необходимо добавить к нему для получения теста стандартной консистенции (нормальной густоты). Нормальной густотой (стандартной консистенцией) цементного теста считают такую консистенцию, при которой пестик прибора Вика, погруженный в заполненное цементным тестом кольцо, не доходит на (6 ± 1) мм до пластинки, на которой установлено кольцо. Водопотребность цементного теста колеблется в пределах 24...28 %. Введение активных минеральных добавок осадочного происхождения (диатомита, трепела, опоки) повышает водопотребность и может достигать 32...37 %.

С увеличением количества воды затворения цементное тесто становится подвижнее. Однако до значения V/C_{min} цементное тесто имеет жесткую консистенцию. Начиная со значения V/C_{min} , тесто приобретает вязко-пластичные свойства и может уже самостоятельно формоваться. Состояние V/C_{min} соответствует составу, когда воды достаточно для

смачивания частиц и заполнения пустот между зернами цемента (рис. 16). Значение V/C_{\min} определяется через нормальную густоту: $V/C_{\min} = 0,876 K_{\text{НГ}}$, где $K_{\text{НГ}}$, — коэффициент, равный отношению V/C цементного теста нормальной густоты.

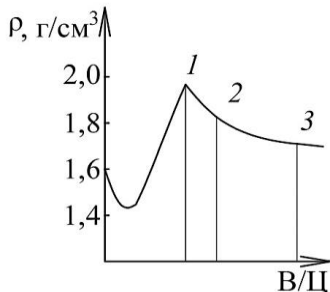


Рис. 16. График зависимости средней плотности цементного теста от водоцементного отношения (V/C):

$$1 - V/C_{\min}; 2 - \frac{B}{C} = \text{НГ}; 3 - V/C_{\max}.$$

С увеличением воды затворения устанавливают и максимальное отношение V/C (V/C_{\max}), характеризующее водоудерживающую способность цемента, которая определяется выражением $V/C_{\max} = 1,65 K_{\text{НГ}}$.

Сроки схватывания и равномерность изменения объема цемента определяют на тесте нормальной густоты. Сроки схватывания определяют с помощью прибора Вика путем погружения иглы в тесто нормальной густоты. *Началом схватывания* считают время, прошедшее от начала затворения до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 1...2 мм. Начало схватывания цемента должно наступать для класса 32,5 — не ранее 75 мин, для класса 42,5 — не ранее 60 мин, а для класса 52,5 — не ранее 45 мин.

По ГОСТ 30744-2001 конец схватывания определяется специальной короткой иглой с кольцеобразной насадкой на поверхности цементного теста, контактировавшего с пластиной. Это время от начала затворения до того момента, когда игла погружается в тесто не более чем на 0,5 мм или момент, когда кольцеобразная насадка впервые не оставляет отпечатка на поверхности цементного теста.

Для получения нормальных сроков схватывания при помолу клинкера на цементном заводе вводят добавку двуводного гипса в количестве 3...6 %. Чем больше алюминатов и щелочей, чем выше тонкость помола,

тем больше гипса необходимо вводить в цемент при помоле. Замедление схватывания объясняется отложением на зернах цемента тонких пленок гидросульфатоалюмината кальция, образовавшегося при взаимодействии введенного сульфата кальция с трехкальциевым алюминатом. Эти пленки замедляют диффузию воды к цементным зернам, и скорость их гидратации уменьшается.

Явление «ложного» схватывания наблюдается у цементов, помол которых производился при повышенных температурах (80...140 °С). При этом в мельнице происходит дегидратация двухводного гипса до полуводного и обезвоженного полугидратов. Цементное тесто чрезмерно загустевает или схватывается почти немедленно в начальный период из-за появления дегидратированного гипса.

Замедлителями схватывания служат также фосфаты, нитраты калия, натрия и аммония, сахар. Ускорителями схватывания портландцемента являются карбонаты щелочных металлов и хлориды, добавки, являющиеся центрами кристаллизации (гидратированный цемент).

Равномерность изменения объема по ГОСТ 310.3-76 определяют на образцах-лепешках, изготовленных из теста нормальной густоты образцы, которые после предварительного твердения в течение 24 ч подвергают испытанию кипячением. Лепешки не должны деформироваться, не допускаются радиальные трещины. Причиной неравномерного изменения объема цементного камня является присутствие повышенного содержания свободных оксидов СаО и MgO.

Активность цемента — это показатель предела прочности при сжатии, достигаемый в возрасте 28 сут нормального твердения и вычисляемый как среднее арифметическое четырех наибольших результатов испытаний. Марку цемента определяют испытанием стандартных образцов-призм размером 4×4×16 см, изготовленных из цементно-песчаного раствора состава 1:3 (по массе). Для испытаний применяется стандартный монофракционный песок по ГОСТ 10178-85. Раствор готовят определенной консистенции с количеством воды, необходимым для получения диаметра расплыва конуса на встряхивающем столике и равным 106...115 мм. При этом уплотнение растворной смеси производят на виброплощадке.

Через 28 сут нормального твердения образцы сначала испытывают на изгиб, а затем — на сжатие. По ГОСТ 10178-85 порландцементы подразделяются на марки: М400, М500, М550 и М600. У быстротвердеющих портландцементов нормируется не только 28-суточная прочность, но и начальная, трехсуточная.

В разных странах применяют различные методы определения основных физико-механических свойств цементов: прочности, водопотребности, сроков схватывания, равномерности измерения объема, которые дают различные результаты при испытаниях одних и тех же цементов.

В настоящее время Европейским комитетом по стандартизации приняты европейские стандарты серии EN 196, регламентирующие единые для стран ЕС методы испытаний физико-механических свойств цементов на пластичных растворах с использованием полифракционного песка и специального оборудования.

В странах СНГ вся нормативная база строительства основана на характеристиках цемента, получаемых при испытании образцов, изготовленных из более жестких растворов с использованием монофракционного песка.

В настоящее время в нашей стране принят межгосударственный стандарт ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка», ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия», ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия».

По ГОСТ 30744-2001 началом схватывания считают время, прошедшее от начала затворения до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 3-5 мм. Равномерность изменения объема цемента характеризуют величиной расширения образца из цементного теста нормальной плотности в кольце Ле Шателье при кипячении. Активность цементов определяют на стандартных образцах размером 4x4x16 см, изготовленных из цементно-песчаной растворной смеси состава 1:3 (по массе), с использованием стандартного полифракционного песка с фиксированным значением В/Ц, равным 0,5. Уплотнение растворной смеси производят на встряхивающем столике.

В соответствии с ГОСТ 31108-2016 по прочности на сжатие в возрасте 28 сут цементы подразделяются на классы: 32,5; 42,5; 52,5. По прочности на сжатие в возрасте 2 (7) сут и скорости твердения каждый класс цементов подразделяется на три подкласса: М (медленнотвердеющий), Н (нормальнотвердеющий) и Б (быстротвердеющий).

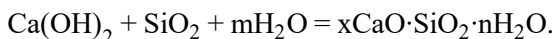
В соответствии с ГОСТ 31108-2016 и ГОСТ 30515 по вещественному составу цементы подразделяют на пять типов: ЦЕМ I — портландцемент с содержанием портландцементного клинкера от 95...100 %; ЦЕМ II — портландцемент с минеральными добавками; ЦЕМ III — шлакопортландцемент; ЦЕМ IV — пуццолановый цемент; ЦЕМ V — композиционный цемент. По содержанию портландцементного клинкера и добавок цементы типов ЦЕМ II...ЦЕМ V подразделяют на подтипы А, В и С.

4.2.6. Коррозия портландцементного камня

Коррозия происходит под действием агрессивных сред, воздействующих на составляющие части цементного камня.

Коррозия I вида. Коррозия выщелачивания происходит в результате действия мягких (пресных) вод с вымыванием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который является наиболее растворимым компонентом цементного камня. В то же время все минералы цементного клинкера могут длительно существовать в водных условиях только при условии определенной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде — не ниже так называемой равновесной концентрации. При снижении концентрации ниже равновесной происходит распад (растворение) составляющих цементного камня до аморфных рыхлых гидратов кремнезема, глинозема и окиси железа с выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в раствор.

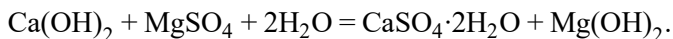
Выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно устранить введением в состав портландцемента гидравлических добавок и связыванием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в малорастворимое соединение по схеме:



Коррозия II вида. Вода, воздействующая на цементный камень, может содержать в растворенном виде различные соли, которые способны вступать в обменные реакции с компонентами цементного камня. Образующиеся при этом продукты реакции либо оказываются легко растворимыми и уносятся с фильтрующей водой, либо выделяются в виде аморфной массы, не обладающей связующими свойствами. В этом и другом случае прочность цементного камня снижается, а пористость возрастает, и коррозия усиливается.

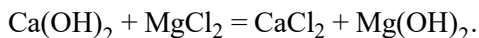
Главнейшими среди указанных обменных реакций являются реакции, протекающие под действием сернокислых и хлористых солей.

Действие сернокислого магния проявляется в том, что он, взаимодействуя с известью, образует труднорастворимое аморфное вещество — гидрат окиси магния по схеме:



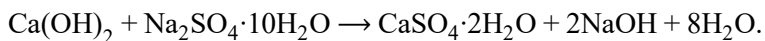
В результате концентрация извести, растворенной в цементном камне, снижается, что вызывает разложение гидросиликатов и алюминатов кальция. Аморфный $\text{Mg}(\text{OH})_2$, не обладающий связующими свойствами, либо остается на месте образования, либо выщелачивается из цементного камня.

В присутствии хлористого магния развивается реакция:



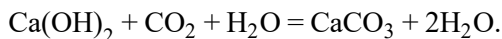
В результате образуются аморфный гидрат окиси магния и хорошо растворимый хлористый кальций, легко уносимый фильтрующей водой.

Коррозия возникает также при действии на цементный камень вод, содержащих сернокислый натрий. Обменная реакция при этом протекает по схеме:

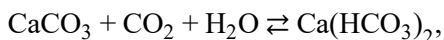


Образующийся гидрат окиси натрия — хорошо растворимое вещество, вымываемое из цементного камня.

Нередко на практике встречается также коррозия бетона под воздействием углекислых вод. Вначале растворенная углекислота CO_2 взаимодействует с Ca(OH)_2 , образуя CaCO_3 по схеме:



В результате реакции сравнительно хорошо растворимый Ca(OH)_2 переходит в труднорастворимый углекислый кальций. Однако при значительной концентрации CO_2 (250...300 мг/л) возникает вторичный процесс по схеме:



являющийся легкорастворимым веществом, вымываемым из цементного камня.

В кислых водах, которые во всех случаях разрушающе действуют на цементный камень, происходит растворение не только Ca(OH)_2 , но и всех других минералов цементного камня с образованием кальциевой соли и аморфных бесвязных масс $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$, Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 .

Реакция идет по схеме (на примере соляной кислоты):



Так же действуют азотная, уксусная и другие кислоты.

Все виды портландцементов нестойки к действию кислот. Для службы в агрессивных кислых средах бетоны изготавливают на специальных кислотостойких цементах с использованием соответствующих заполнителей. Для этого применяется смесь кварцевого тонкомолотого песка и кремнефтористого натрия, затворенного раствором силиката натрия (калия).

Действие растворов щелочей (NaOH, KOH) на портландцементный камень различно. Сами по себе щелочные растворы низкой концентрации не оказывают вредного влияния. Оно может оказаться разрушительным только в случае карбонизации щелочей при действии углекислоты воздуха: накапливающиеся в порах цементного камня углекислые соли щелочных металлов при дальнейшей кристаллизации увеличиваются в объеме, что может вызвать разрушение камня (коррозия III вида). Однако такая коррозия при слабых растворах щелочей наблюдается редко.

Растворы же щелочей высокой концентрации разрушают цементный камень. При действии концентрированного щелочного раствора щелочь взаимодействует с минералами цементного камня, в результате чего образуются легко растворимые щелочноземельные силикаты и алюминаты.

Коррозия III вида. При воздействии на цементный камень сильно минерализованных вод в порах цементного камня может происходить отложение малорастворимых веществ, содержащихся в воде, или продуктов взаимодействия их с цементным камнем. При накоплении же и кристаллизации этих отложений в стенках пор возникают значительные растягивающие усилия, препятствующие росту кристаллов; стенки пор под влиянием этих усилий разрушаются.

К этому виду коррозии относятся разрушения, вызываемые действием сульфатных вод (сульфатная коррозия), которые могут содержать растворенный сернокислый кальций (гипс) или другие соли сульфатов. Гипс выделяется из раствора и откладывается в порах цементного камня, а в присутствии других солей сульфатов он образуется при взаимодействии этих солей с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот случай разрушения цементного камня получил название «гипсовой коррозии».

Однако влияние сульфатных вод не ограничивается отложением и кристаллизацией гипса в порах цементного камня. Наиболее опасно взаимодействие сульфатов, в частности растворенного гипса, с трехкальциевым гидроалюминатом, которое протекает по схеме:



В ходе этой реакции образуется труднорастворимый гидросульфатоминерал кальция, который при кристаллизации поглощает 30...32 молекулы воды, причем объем его увеличивается примерно в 4,76 раза по сравнению с C_3AH_6 , что и производит сильное разрушающее действие на цементный камень.

К основным способам защиты цементного камня от коррозии можно отнести мероприятия по правильному подбору минерального состава цемента, изготовлению особо плотных бетонов, применению специальных добавок при изготовлении бетона и использованию защитных покрытий.

4.2.7. Разновидности портландцемента

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) получают совместным тонким измельчением высокоалитового ($C_3S = 65...75\%$), среднеалитового ($C_3S = 50...60\%$) портландцементного клинкера с содержанием $C_3A = 5...6\%$. Присутствие активных минеральных добавок в таких цементах ограничивается 5...6%. Этот цемент отличается повышенной прочностью в возрасте 3 сут и измельчается до удельной поверхности 3500...4000 $см^2/г$. БТЦ выпускают марок М400 и М500.

БТЦ применяется при производстве сборных железобетонных конструкций, при проведении зимних бетонных работ, но не используется в массивных конструкциях из-за повышенного тепловыделения.

К сульфатостойким портландцементам относятся цементы с нормированным минералогическим составом клинкера. В соответствии с ГОСТ 22266-2013 по вещественному составу цементы подразделяют на типы:

– ЦЕМ I СС — сульфатостойкий портландцемент с классом по прочности 32,5Н; 32,5Б; 42,5Н; 42,5Б.

– сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками и их содержанием в цементе от 6 до 35%: ЦЕМ II/A-Ш СС; ЦЕМ II/B-Ш СС; ЦЕМ II/A-П СС; ЦЕМ II/A-К(Ш-П) СС; ЦЕМ II/A-К (Ш-П, МК) СС. При этом Ш, П, МК соответственно означают, что в цементе присутствуют доменный или электротермофосфорный шлак, пуццолана и микрокремнезем;

– ЦЕМ III/A СС — сульфатостойкий шлакопортландцемент с содержанием шлака от 36 до 65%.

Клинкер сульфатостойкого портландцемента должен содержать:

– $C_3A \leq 3,5\%$ для ЦЕМ I СС;

– $C_3A \leq 5\%$ для ЦЕМ II/A СС и ЦЕМ II/B СС;

– $C_3A \leq 7\%$ для ЦЕМ III/A СС.

При этом содержание двуводного гипса в пересчете на SO_3 должно быть не более:

- для ЦЕМ I СС — 2,7...3 %;
- для ЦЕМ II/A СС и ЦЕМ II/B СС до 3 %;
- для ЦЕМ III/A СС — до 3,5 %.

Такие цементы применяют для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред.

Пластифицированный портландцемент изготавливают совместным помолом клинкера и гидрофильных поверхностно-активных веществ в небольших количествах (например, лигносульфонат технический до 0,25 %). Пластифицирующий эффект используется для уменьшения водоцементного отношения, повышении подвижности растворов и бетонных смесей, повышения плотности, морозостойкости и водонепроницаемости бетона. Если же сохранить водоцементное отношение, то можно снизить расход цемента примерно на 10...15 % без ухудшения качества бетона.

Гидрофобный портландцемент получают при введении в небольших количествах в процессе помола гидрофобизирующих добавок (мылонафт, асидол, синтетические жирные кислоты). Основным назначением гидрофобизации является повышение сохранности при хранении и перевозках. Гидрофобные портландцементы пластифицируют бетонные и растворные смеси, повышают морозостойкость и водонепроницаемость бетонов.

Белый портландцемент — это гидравлическое вяжущее вещество, которое получают тонким помолом белого клинкера, содержащего незначительное количество окиси железа (до 0,3...0,45 %). При помоле клинкера допускается введение гидравлической (до 15 %) или инертной (до 10 %) добавки и гипса для регулирования сроков схватывания (не более 3 % в пересчете на SO_3). Белизна гипса и добавки в измельченном состоянии должна быть не ниже белизны, установленной для цемента данного сорта. При производстве белого портландцемента применяется сырье, не содержащее оксиды железа или содержащее их в незначительном количестве. В таком клинкере почти отсутствует C_4AF (до 1 %). Сырьем для производства клинкера белого портландцемента служат материалы, отличающиеся высокой степенью белизны: чистый известняк или мел, каолины.

Цветным портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, получаемое совместным измельчением клинкера белого портландцемента и гидравлических добавок с минеральным пигментом, придающим цементу определенный цвет.

Дорожный портландцемент — гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением клинкера, содержащего $C_3A < 8\%$. При помолу допускается добавка к клинкеру гипса в количестве до 3 % в пересчете на SO_3 .

По ГОСТ 10178-85 портландцемент для дорожных и аэродромных покрытий изготавливается из клинкера нормированного минерального состава с содержанием C_3A до 8 %, марками по прочности М400 и М500, без добавок или с доменным гранулированным шлаком в количестве не более 15 %, началом схватывания — не ранее 2 ч и удельной поверхностью не менее 280 м²/кг.

Дорожный портландцемент отличается повышенной морозостойкостью, стойкостью против истирающих и ударных воздействий и достаточно высоким пределом прочности при изгибе. Применяется дорожный портландцемент для цементобетонных покрытий автомобильных дорог, а также для изготовления тротуарных плит и бортовых камней.

4.2.8. Активные минеральные добавки и пуццолановые цементы

При получении композиционных (смешанных) вяжущих в состав готового продукта вводят минеральные вещества — добавки. В зависимости от реакционной способности минеральные добавки могут быть активными и инертными (микронаполнителями). Активные добавки, в свою очередь, подразделяются на: кислые, называемые часто гидравлическими; основные — гранулированные доменные шлаки и белитовый (нефелиновый) шлак.

Инертные добавки не взаимодействуют с продуктами гидратации исходных вяжущих веществ, а активные реагируют с вяжущими веществами с образованием новых аморфных или кристаллических фаз.

К инертным добавкам относятся кварцевые пески, песчаники, маршаллиты, карбонатные породы. Инертные минеральные добавки вводятся для улучшения микрогранулометрии цемента за счет увеличения дисперсности материала и замещения частиц клинкера с диаметром от 40...60 мкм и выше на инертные частицы. К вяжущим, содержащим инертные минеральные добавки, относятся карбонатная известь, песчаный портландцемент и кладочные цементы.

Активные минеральные добавки (АМД) — это природные или искусственные вещества, при смешении которых в порошкообразном состоянии с воздушной известью они придают ей способность к гидравлическому твердению, а при смешении с портландцементом повышают его стойкость в пресных и сульфатных водах.

По происхождению гидравлические добавки классифицируют на добавки естественного и искусственного происхождения (табл. 6).

Таблица 6

Классификация активных минеральных добавок по происхождению

Естественные		Искусственные
Вулканического происхождения	Осадочного происхождения	
Вулканические пеплы Пуцоланы Вулканические туфы Трассы Пемзы	Диатомиты Трепелы Опоки Глиежи (глины, естественно обожженные)	Обожженные глинистые вещества (глиниты, цемянки и т.д.) Активные кремнеземистые отходы Горелые породы Кислые золы и топливные шлаки

По химическому составу активные минеральные добавки разделяются на:

– активные кремнеземистые добавки, к которым относятся опоки, трепелы, диатомиты, отходы химических заводов;

– активные алюмосиликатные добавки, к которым относятся добавки вулканического происхождения, золы, шлаки, легкие заполнители, глиежи, кирпичный бой;

– активные кальциево-алюмосиликатные добавки, к которым относятся металлургические шлаки, электротермофосфорные шлаки, золы от сжигания горючих сланцев, торфа и углей.

Активные кремнеземистые добавки. Роль кремнеземистых активных минеральных добавок, состоящих из SiO_2 , заключается в связывании гидрата окиси кальция, имеющегося в составе известковых смешанных вяжущих или выделяющегося при гидролизе минералов портланд-цемента.

В зависимости от соотношения концентраций CaO и SiO_2 в жидкой фазе связывание гидроокиси кальция происходит по следующим схемам:

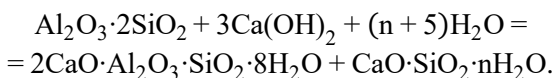
1) $Ca(OH)_2 + SiO_2 + (n - 1)H_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ (концентрация CaO меньше концентрации SiO_2);

2) $2Ca(OH)_2 + SiO_2 + (n - 2)H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ (концентрация CaO выше концентрации SiO_2).

Взаимодействие между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 выражается в растворении компонентов в жидкой фазе, химической реакции в растворе и выделении труднорастворимых продуктов реакций. Такие реакции наблюдаются при твердении известково-пуццолановых, пуццоланового портландцемента и сульфатостойкого пуццоланового портландцемента.

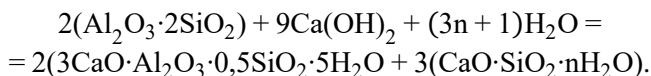
Активные алюмосиликатные добавки:

1. При температурах 20...50 °С и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ осуществляется по схеме (на примере метакеолинита):

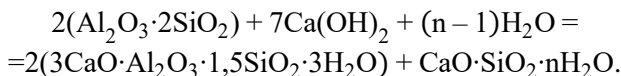


В результате образуются кристаллический гидрогеленит и гелевидные гидросиликаты группы CSH(B).

2. При температуре 95 °С в пропарочной камере реакция идет по схеме:



3. При температуре 174,5 °С в автоклаве реакция идет по схеме:



Активные кальцево-алюмосиликатные добавки. Продуктами гидравлического твердения вяжущих на кальцево-алюмосиликатных стеклах являются низкоосновные гидросиликаты кальция группы тоберморита, гидросульфоалюминаты кальция и, в случае автоклавного твердения, также гидрогранаты.

Пуццолановый портландцемент изготавливается путем совместного помола из портландцементного клинкера, активных минеральных гидравлических добавок осадочного происхождения (20...30 %) или вулканического происхождения (25...40 %), зол от сжигания пылевидного топлива (15...30 %). Для регулирования сроков схватывания к цементу при его измельчении добавляют гипс в количестве, не превышающем 4 % в пересчете на SO_3 . В зависимости от вида клинкера выпускают пуццолановый портландцемент двух подтипов: ЦЕМ IV/A с содержанием клинкера обыкновенного рядового портландцемента в количестве

60...89 % и 11...35 % активных минеральных добавок; ЦЕМ IV/B с содержанием клинкера обыкновенного рядового портландцемента в количестве 45...64 % и 36...55 % активных минеральных добавок. Эти цементы имеют класс прочности 32,5; 42,5; 52,5.

Истинная плотность этого цемента составляет 2,7...2,9 г/см³. Водопотребность пуццолановых портландцементов выше, чем обычного портландцемента, особенно с минеральными добавками осадочного происхождения (диатомитом, трепелом или опокой). Она составляет в среднем 30...40 % вместо 22...27 % для портландцемента без добавок. Бетоны и растворы на пуццолановом портландцементе отличаются пониженной морозостойкостью вследствие повышенной водопотребности. Обычно выдерживают 25...50 циклов попеременного замораживания и оттаивания, а после 100...150 циклов они полностью разрушаются.

Известково-пуццолановое вяжущее изготавливается из гашеной или негашеной извести (15...30 %) с добавлением гипса до 5 %. Истинная плотность этого цемента составляет 2,1...2,7 г/см³ и зависит от плотности добавки. Насыпная плотность в рыхлом состоянии — 500...800 кг/м³, в уплотненном — 800...1100 кг/м³. Для повышения морозостойкости и долговечности допускается введение портландцемента до 15...25 %. По ранее действовавшему ГОСТ 2544-76 вяжущее должно измельчаться до остатка на сите № 008 не более 10 %.

Сроки схватывания по ГОСТ 2544-76 составляют: начало схватывания — не ранее 25 мин, конец схватывания — не позднее 24 часов от момента затворения и зависят от того, в каком виде известь вводится в цемент. При введении негашеной извести схватывание ускоряется. Это вяжущее по прочности разделяется на марки 50, 100, 150, 200, которая определяется в возрасте 28 суток комбинированного хранения.

Известково-зольный цемент является продуктом совместного помола золы от сжигания твердых видов топлива в пылевидном состоянии (65...80 %) совместно с гашеной или негашеной известью (15...30 %) и двуводным гипсом (до 5 %).

4.2.9. Шлаки и шлаковые цементы

В зависимости от происхождения шлаки делятся на металлургические, шлаки химической промышленности и топливные (табл. 7).

Шлаки и золы образуются в условиях высоких температур в результате физико-химического взаимодействия компонентов исходных твердых материалов (топлива, руды и плавня) и газовой среды.

Классификация шлаков

Металлургические шлаки		Шлаки химической промышленности	Топливные шлаки
Шлаки черной металлургии	Шлаки цветной металлургии		
Доменные, мартеновские, сталеплавильные, ваграночные, шлаки ферросплавов	Медеплавильные, никелевые	Гранулированные шлаки фосфорного производства — электротермофосфорные	Антрацитовые, шлаки каменных и бурых углей, шлаки от сжигания торфа и горючих сланцев

В технологии производства шлаковых вяжущих наибольшее распространение получили основные и кислые доменные и электротермофосфорные шлаки.

В качестве сырьевых материалов при производстве клинкера в ограниченном количестве используются также и некоторые другие виды металлургических и топливных шлаков.

Доменные шлаки. При доменной плавке в шлаковом расплаве связываются алюмосиликатные компоненты руды и кокса. Расплавленный шлак с температурой 1300...1500 °С подвергают охлаждению либо путем грануляции, т.е. быстрого охлаждения водой, воздухом или паром, либо в некоторых случаях путем медленного охлаждения. При быстром охлаждении шлакового расплава образуются гранулы с размером до 0,5...1 см.

Шлаки, особенно гранулированные, имеют явные или скрытые гидравлические свойства, обуславливающие их способность в размолотом виде при затворении водой самостоятельно или под воздействием возбудителей твердения переходить в камневидное состояние.

Химический состав доменных шлаков обычно представлен окислами CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO, FeO, а также сернистыми соединениями CaS, MnS, FeS. Кроме того, в зависимости от состава руды в доменных шлаках могут содержаться и другие окислы.

В обычных шлаках оксиды CaO, SiO₂, Al₂O₃ составляют 90...95 %, по химическому составу они близки к портландцементу, отличаясь от него в основном лишь соотношением этих окислов (CaO содержится меньше, а SiO₂ больше, чем в портландцементе).

При определении степени пригодности доменных шлаков для производства шлаковых цементов химический состав шлаков оценивают (в соответствии с ГОСТ 3476-74) по модулям основности и активности:

$$1. \text{ Модуль основности } M_O = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3},$$

причем шлаки с $M_O > 1$ носят название основных, а с $M_O < 1$ — кислых;

$$2. \text{ Модуль активности } M_A = \frac{\%Al_2O_3}{\%SiO_2}.$$

По ГОСТ 3476-74 гидравлическая активность гранулированных доменных и электротермофосфорных шлаков должна оцениваться коэффициентом качества K . Чем выше этот показатель, тем больше проявляются гидравлические свойства шлака.

Электротермофосфорные шлаки характеризуются преобладанием CaO и SiO_2 с суммарным содержанием 87–88 %, небольшим содержанием Al_2O_3 (2...3 %), физические свойства их идентичны доменным гранулированным шлакам. В соответствии с ГОСТ 3476-74 в них должно быть: $SiO_2 > 38$ %; $CaO + MgO > 43$ %; $P_2O_5 < 2,5$ %.

К наиболее активным относятся шлаки как основные, так и кислые, с высоким относительным содержанием глинозема, при условии содержания не более 2 % MnO .

При медленном охлаждении доменные шлаки, содержащие более 45–46 % CaO , проявляют склонность к саморассыпанию (силикатный распад) из-за перехода двухкальциевого силиката из $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$, причем переход в γ -модификацию сопровождается увеличением объема на 10 %; при этом шлак растрескивается и рассыпается в порошок. При резком охлаждении двухкальциевый силикат остается в β -модификации, при этом распад не наступает и резко повышается активность шлака. В связи с этим для повышения активности шлаков, применяемых для изготовления цементов, все огненно-жидкие шлаки подвергаются грануляции.

В настоящее время на металлургических заводах применяются два способа грануляции: мокрый и полусухой. Мокрый способ грануляции заключается в том, что расплавленную струю шлака из шлаковозных ковшей (или непосредственно из доменной печи) выливают в большие, наполненные водой железобетонные бассейны, где он мгновенно охлаждается и разбивается на мелкие зерна паром и газами. Далее шлак элеваторами или грейферными кранами выгружается и подается в железнодорожные вагоны. Шлак, гранулированный мокрым способом, имеет влажность 25...35 %.

Полусухая грануляция осуществляется барабанной или гидроударной установкой. Влажность гранулята составляет от 2 до 8 %.

Топливные шлаки и золы являются продуктами сжигания твердого топлива при температуре 1500...1700 °С и состоят из стекла, которое по своему составу содержит до 85...92 % $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Для получения шлаковых цементов применяются возбуждители (активизаторы) твердения шлака, в качестве которых применяются щелочи и сульфаты, соответственно чему различают щелочной, сульфатный и комбинированный способы возбуждения шлаков. На основе такого возбуждения изготавливают шлакопортландцемент и известково-шлаковый цемент, на основе комбинированного, преимущественно сульфатного, — сульфато-шлаковые цементы (шлаковый бесклинкерный и гипсо-шлаковый).

Шлакопортландцемент — это гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного помола портландцементного клинкера и гранулированного доменного или электротермофосфорного шлака, или же тщательного смешения в сухом виде раздельно измельченных в тонкий порошок тех же компонентов, с добавлением гипса до 4,5 % (в пересчете на SO_3). Содержание шлака в шлакопортландцементе в соответствии с ГОСТ 31108-2016 должно быть от 36 до 95 % по весу.

Получение шлакопортландцемента заключается в предварительной сушке в сушильном барабане до влажности 1 % доменного гранулированного шлака. При этом следует избегать нагревания шлаков выше температуры 600 °С, так как при более высоких температурах наступает их расстекловывание. Высушенный доменный шлак, портландцементный клинкер и гипс (в качестве добавки, регулирующей сроки схватывания цемента) загружают в бункеры, дозируют и направляют на помол в многокамерные шаровые мельницы. После помола шлакопортландцемент подвергается маганизированию.

В соответствии с ГОСТ 10178-85 по прочности ШПЦ подразделяется на марки М300, М400 и М500.

Шлакопортландцемент (ШПЦ), в сравнении с портландцементом, характеризуется замедленным нарастанием прочности в начальные сроки твердения. Этот недостаток устраняется применением быстротвердеющего шлакопортландцемента ШПЦ М400-Б, который в возрасте трех суток должен иметь прочность при сжатии не менее 20 МПа при сжатии, а при изгибе — не менее 3,5 МПа.

При затворении шлакопортландцемента во взаимодействие с водой в первую очередь вступают клинкерные частички. В основном образуются те же соединения, что и при гидратации портландцемента.

При обычных температурах гидратация C_3S и C_2S в клинкерной составляющей приводит сначала, когда в твердеющем тесте имеется пересыщенный раствор гидрата окиси кальция, к образованию волокнистых гидросиликатов кальция состава $(1,7 - 2)CaO \cdot SiO_2 \cdot (2 - 4)H_2O$, обозначаемых общей формулой C_2SH_2 , по Боггу, или C-S-H(II), по Тейлору. В дальнейшем, вследствие снижения концентрации гидрата окиси кальция в растворе, частично поглощаемого шлаковым компонентом, образуются менее основные гидросиликаты состава $(0,8 - 1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ типа CSH(B) по Боггу.

Параллельно при гидратации C_3S и C_2S выделяется $Ca(OH)_2$. Гидратация C_3A и C_4AF портландцемента на начальной стадии его взаимодействия с водой приводит к образованию $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ соответственно и $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$. Одновременно гипс взаимодействует с алюминатами кальция с образованием $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30 - 32)H_2O$, регулирующего схватывание шлакопортландцемента. Но по мере вовлечения доменного шлака в реакции гидролиза и гидратации под воздействием щелочной и сульфатной активизации и взаимодействия его с $Ca(OH)_2$ состав новообразований претерпевает значительные изменения. Преобладающими в них оказываются CSH(B) и метастабильный двухкальциевый гидроалюминат C_2AH_8 .

Ряд исследований дает основание полагать, что в этих условиях образуется также гидрогеленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ или же гидрогранаты общей формулы $C_3(A,F)S_xH_{(6-2x)}$, а трехсульфатная форма гидросульфалюмината кальция преобразуется в односульфатную $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

Таким образом, в затвердевшем шлакопортландцементе преобладают низкоосновные гидросиликаты кальция, образующиеся в высокодисперсном гелевидном состоянии. Это отражается на его технических свойствах — повышенные по сравнению с портландцементом усадочные деформации затвердевшего камня при его увлажнении и высыхании и др.

При твердении шлакопортландцементов при повышенных температурах ($80 \dots 100$ °C) состав новообразований практически остается таким же, как и при твердении при обычных температурах ($10 \dots 25$ °C). В процессе же твердения этих вяжущих в автоклавах при температурах $174,5 \dots 200$ °C и давлении насыщенного водяного пара $0,8 \dots 1,5$ МПа возникают иные новообразования, из которых свойства цементного камня определяют гидросиликаты состава $(1,8 - 2,4)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1 - 1,25)H_2O$ с общей формулой $C_2SH(A)$, CSH(B) и $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot xSiO_2 \cdot 6H_2O$.

Истинная плотность шлакопортландцемента колеблется в пределах 2,8...3 г/см³, уменьшаясь с увеличением содержания в цементе гранулированного доменного шлака. Плотность в рыхлонасыпном состоянии 900...1200 кг/м³, а в уплотненном — 1400...1700 кг/м³. Водопотребность составляет 23...25 %.

Скорость схватывания зависит от химического состава шлака и отношения в шлакопортландцементе шлака и портландцементного клинкера, а также содержания гипса. Добавление 30...50 % шлака к быстротсхватывающемуся измельченному клинкеру (даже без гипса) позволяет получать, как правило, нормально- и медленносхватывающийся продукт. Введение гипса замедляет схватывание портландцементного клинкера, но значительно ускоряет схватывание шлакопортландцемента, возбуждая гидравлическую активность шлака. Обычный шлакопортландцемент, содержащий 50...60 % шлака, схватывается медленнее, чем рядовой портландцемент. Однако он удовлетворяет общим для всех клинкерных цементов нормам; начало схватывания — не ранее 45 мин, конец — не позднее 10 ч. ШПЦ характеризуется медленным нарастанием прочности, особенно при пониженных температурах (2...6 °С.)

Известково-шлаковое вяжущее получают совместным помолом гранулированных доменных шлаков с гашеной и негашеной известью и 3...5 % двуводного гипса. Обычно применяемое соотношение компонентов по весу: гранулированный шлак 75...85 %, известь 10...20 %, гипс 5 %.

Гипсо-шлаковый и сульфатно-шлаковый цементы получают при совместном помоле гранулированных доменных шлаков (80...85 %) с двуводным гипсом или ангидритом (10...15 %) и портландцементом (3...5 %). Иногда портландцемент заменяется известью (2...3 %).

Шлаковый бесклинкерный цемент получается при совместном помоле гранулированных шлаков (85 %), ангидрита (7...8 %) и каустического доломита (5...7 %).

4.2.10. Цементы с микронаполнителями

Цементы с микронаполнителями получают путем введения в портландцемент от 10 до 50 % минеральных порошков, получаемых измельчением горных пород (кварцевого песка, песчаников, известняков, доломитов, мергелей, полевых шпатов, гранитов, гнейсов, сиенитов, диоритов, известково-глинистых пород, лессов), отвалных доменных шлаков и зол, а также гидравлических добавок и гранулированных доменных шлаков, отличающихся незначительным поглощением извести из раствора.

Введение тонкомолотых малоактивных и даже инертных при обычной температуре добавок позволяет полнее использовать клинкерную часть цементов, увеличить плотность бетонов, уменьшить их деформации усадки и набухания, увеличить стойкость против действия агрессивных вод, а также значительно снизить их стоимость.

При длительном твердении бетонов клинкерные частички размером более 40...60 мкм обычно полностью не гидратируются и выполняют в цементном камне роль микронаполнителей. Поэтому без существенного снижения прочностных характеристик портландцемента частицы такого размера могут быть заменены на добавки-микронаполнители. Микронаполнители при обычных температурах практически не взаимодействуют $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как в условиях автоклавной обработки происходит химическое взаимодействие между клинкерной составляющей и наполнителем с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$ и гидрогранатов $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot x\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом достигается прочность, значительно превышающая прочность бетонов на исходном портландцементе.

К цементам с микронаполнителями относятся песчаный и карбонатный портландцементы. Песчаный портландцемент получают совместным помолом клинкера, песка (25...60 %) и гипса, содержание которого в пересчете на ангидрит серной кислоты SO_3 должно быть не более 3,5 %. Соотношение между клинкером и песком устанавливают опытным путем (песка массы цемента).

Карбонатный портландцемент представляет собой гидравлическое вяжущее вещество, состоящее из смеси портландцементного клинкера, пород, содержащих карбонат кальция (25...60 %), и двуводного гипса (5...6 %).

В присутствии карбонатного наполнителя прочность такого цемента повышается, что объясняется тем, что алюминаты и алюмоферриты кальция (C_3A и C_4AF) образуют комплексные соединения типа $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ в виде гексагональных кристаллов, которые срастаются между собой, с зернами карбонатного микронаполнителя, образуя прочный кристаллический конгломерат, который и обуславливает повышение прочности алюминатных и алюмоферритных составляющих клинкера. Гидросиликаты кальция не образуют общих соединений и прочного сростка с частицами карбонатного наполнителя.

4.3. ТОНКОМОЛОТЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И ВЯЖУЩИЕ НИЗКОЙ ВОДОПОТРЕБНОСТИ

Тонкомолотые многокомпонентные цементы (ТМЦ) представляют собой продукт повторного помола портландцемента с минеральными добавками природного и искусственного происхождения, вводимых в состав вяжущего в количестве до 50 %. Удельная поверхность ТМЦ составляет в среднем $4500 \text{ см}^2/\text{г}$. Пример условного обозначения: ТМЦ-50, где 50 — содержание клинкерной составляющей в цементе в %. Бетоны на основе ТМЦ характеризуются повышенными физико-механическими характеристиками, высокой морозостойкостью (F200) и водонепроницаемостью (W12...W15). Применение ТМЦ целесообразно совместно с пластификаторами и суперпластификаторами. Активность ТМЦ без суперпластификатора по показателю прочности составляет 27...44 МПа, с С-3 — 41...61 МПа.

Вяжущие низкой водопотребности (ВНВ) получают путем интенсивной механохимической обработки портландцемента или смеси портландцемента с минеральной добавкой в присутствии порошкообразного суперпластификатора, обладающие высокой дисперсностью ($S_{\text{уд}} = 4000 \dots 5000 \text{ см}^2/\text{г}$), низкой водопотребностью (16...20 %), высокой прочностью (до 100 МПа), зависящей от содержания оптимальных количеств суперпластификатора и химико-минералогического состава клинкера. По вещественному составу вяжущие низкой водопотребности разделяются на чистоклинкерные (ВНВ-100) и многокомпонентные, содержащие различные активные (гранулированные доменные шлаки, зола-унос) и инертные (кварцевый песок, хвосты горно-обогатительных комбинатов) минеральные добавки.

4.4. ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ЦЕМЕНТ

Глиноземистый цемент — быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, получаемое измельчением обожженной до плавления (или спекания) сырьевой смеси, которая состоит из известняка и бокситов с преобладанием в готовом продукте низкоосновных алюминатов кальция.

Химический состав глиноземистого цемента: Al_2O_3 — 30...50 %, CaO — 35...45 %, SiO_2 — 5...15 %, Fe_2O_3 — 5...15 %.

Минералогический состав цемента может существенно меняться в зависимости от химического состава сырьевой смеси и способа производства.

Основными минералами глиноземистого цемента являются (СА) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_5\text{A}_3)$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_2)$.

Глиноземистые цементы, содержащие $\text{CaO} > 40\%$, являются высокоизвестковыми и содержат в своем составе, помимо СА, также и C_5A_3 .

Глиноземистые цементы, содержащие $\text{CaO} < 40\%$, являются малоизвестковыми и содержат в своем составе СА и CA_2 .

Сырьем для глиноземистого цемента служат бокситы и известняки.

Существуют два способа производства глиноземистого цемента: спекание и плавление. При производстве по способу спекания тонкоизмельченная смесь боксита и известняка обжигается при температуре $1150 \dots 1250\text{ }^\circ\text{C}$ во вращающихся, шахтных, кольцевых, камерных, туннельных печах, на спекательной решетке с дальнейшим помолом полученного продукта.

Сырьевая смесь, содержащая повышенное количество оксидов железа, непригодна для получения глиноземистого цемента методом спекания из-за близких температур спекания и плавления. Этот способ не получил широкого распространения, так как по этому способу необходимо применять чистые бокситы с небольшим содержанием кремнезема (до 8%) и оксида железа (до 10%).

При получении глиноземистого цемента методом плавления можно использовать сырье с большим количеством примесей и менее тонко размалывать сырьевую смесь. Глиноземистый цемент по этому способу получают плавлением в вагранках, электрических, доменных печах, а также в конвертерах.

Охлажденный шлак подвергается двухступенчатому дроблению на щековой и конусной дробилке, а затем измельчается в шаровых мельницах. Глиноземистый цемент измельчается до прохождения сквозь сито № 008 не менее 90% подвергаемой просеиванию пробы (ГОСТ 969-91).

Процесс твердения глиноземистого цемента выражается общей реакцией: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который при температуре $22 \dots 30\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

При температурах выше $30\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ переходят в $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что может сопровождаться появлением напряжений и снижением прочности цементного камня.

Глиноземистый цемент быстротвердеющий, но не быстрохватывающийся. Начало его схватывания по ГОСТ 969-91 должно наступать не ранее 30 мин, а конец не позднее 12 ч.

Ускоряют схватывание глиноземистого цемента и добавки гидрата окиси кальция, гидрата окиси натрия, сульфатов кальция, натрия и железа, карбонатов натрия, серной кислоты. Замедляют схватывание глиноземистого цемента добавка хлористых натрия, калия и бария, азотно-кислого и уксуснокислого натрия, соляной кислоты, бурь.

Добавка 10...20 % гранулированного шлака не снижает прочности глиноземистого цемента. При добавке большего количества шлака получается шлаковый глиноземистый цемент, также быстротвердеющий, но дающий меньшую прочность.

При твердении глиноземистого цемента в короткий промежуток времени выделяется большое количество тепла. За первые сутки 70...80 % всего тепла, тогда как у портландцемента такое же количество тепла выделяется за 7 сут твердения, что приводит к значительному повышению температуры в первые сроки твердения и полезно в случае использования этого цемента при низких температурах для зимних работ. Однако при сооружении бетонных массивов с относительно большим поперечным сечением выделяющееся тепло вызывает сильное повышение температуры. В результате образуются вредные напряжения и появляются трещины. Образование при температуре выше 25...30 °С $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ (соли Торвальдсена) отрицательно влияет на прочность цемента. Для снижения температуры твердеющего глиноземистого цемента применяют различные способы его охлаждения, ведут укладку небольших объемов бетона, используют для укладки в первую очередь зимой. Чтобы устранить вредное влияние трехкальциевого гидрoалюмината, П.П. Будников предложил вводить в глиноземистый цемент 25...30 % ангидрита, полученного обжигом гипса при 600...700 °С. Ангидрит связывает $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ в гидросульфoалюминат кальция по реакции:



Это улучшает строительные свойства глиноземистого цемента и дает возможность использовать его для больших бетонных массивов. Глиноземистый цемент с добавкой ангидрита называют ангидрито-глиноземистым цементом (АГ-цемент). Этот цемент дает при повышенных температурах (45...65 °С) значительно более высокую прочность, чем чистый глиноземистый цемент.

Плотность глиноземистого цемента — $3,1...3,3 \text{ г/см}^3$, плотность в рыхлонасыпном состоянии — $1000...1300 \text{ кг/м}^3$, в уплотненном — $1600...1800 \text{ кг/м}^3$. Водопотребность составляет $24...28 \%$. По ГОСТ 969-91 вяжущее должно характеризоваться равномерным изменением объема при испытании образцов кипячением и в парах воды.

Начало схватывания теста должно наступать не ранее 30 мин, а конец — не позднее 12 ч. Обычно начало и конец схватывания наступают через $1...1,5$ и $4...6$ ч соответственно. При необходимости замедлить схватывание применяют хлористые натрий и кальций, буру и др.

Марки глиноземистого цемента: М400, М500 и М600. Бетон на глиноземистом цементе более плотный и водонепроницаемый, чем на портландцементе, отличается также большей стойкостью в сульфатных, хлористых, углекислых и других минерализованных водах по сравнению с портландцементом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis // Cement and Concrete Research, 41, 2011.
2. Алимов Л.А. Строительные материалы : учебник для студ. учреждений высш. проф. образования / Л.А. Алимов, В.В. Воронин. М. : Изд. центр «Академия», 2012.
3. Баженов Ю.М. Технология бетона: учебник. М. : АСВ, 2003.
4. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М. : Стройиздат, 1990.
5. Буров Ю.С., Колокольников В.С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества». М. : Стройиздат, 1974.
6. Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов: учебник. М. : Стройиздат, 1976.
7. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для студентов вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев; под ред. В.В. Тимашева. М. : Высшая школа, 1980.
8. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: учебник для вузов. М. : Стройиздат, 1986.
9. ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».
10. ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия».
11. ГОСТ 22688-77 «Известь строительная. Методы испытаний».
12. ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».
13. ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия».
14. ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка».
15. ГОСТ 310.1-76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения».
16. ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия».
17. ГОСТ 9179-77 «Известь строительная. Технические условия».
18. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. М. : Высшая школа, 1989.
19. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М. : Стройиздат, 1988.
20. Попов Л.Н. Лабораторный контроль строительных материалов и изделий: справочник. М. : Стройиздат, 1986.

21. Рамачандран В. Наука о бетоне: пер. с англ / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн. М. : Стройиздат, 1986.
22. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. М. : Стройиздат, 1993.
23. Тейлор Х. Химия цемента: пер. с англ. М. : Мир, 1996.
24. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) : справочник / под ред. А.В. Ферронской, В.Ф. Коровякова, Л.Д. Чумакова. М. : АСВ, 2004.