

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет будівництва і архітектури

**О.П. Константиновський, В.В. Троян, І.І. Руденко**

## **В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ**

Конспект лекцій  
для студентів спеціальності 192 «Будівництво і цивільна інженерія»  
спеціалізації 192.04 «Технологія будівельних конструкцій, виробів і  
матеріалів»

Київ 2023

УДК 66.011

К 65

Рецензент: А.А. Майстренко, канд. техн. наук, доцент

*Затверджено на засіданні навчально-методичної ради КНУБА,  
протокол № від 202 року.*

**Константиновський О.П.**

К 65 В'язучі речовини: конспект лекцій / О.П. Константиновський, В.В. Троян, І.І. Руденко – Київ: КНУБА, 2023. – 87 с.

Містить основні поняття про в'язучі речовини за всією їх номенклатурою, класифікаційними ознаками, станом виробництва і застосування, фізико-хімічними процесами, які супроводжують отримання і тверднення, основними тенденціями розвитку.

Призначені для студентів спеціальності 192 «Будівництво і цивільна інженерія» спеціалізації 192.04 «Технологія будівельних конструкцій, виробів і матеріалів».

УДК 66.011

© О.П. Константиновський

В.В. Троян

І.І. Руденко, 2023

© КНУБА, 2023

## Зміст

|  |    |
|--|----|
| <b>ВСТУП</b> .....   | 5  |
| <b>Лекція 1. Поняття про в'язучі матеріали, будівельні розчини та бетони, історичний шлях та основні тенденції їх розвитку</b> ..... | 7  |
| Запитання для самоконтролю .....   | 12 |
| <b>Лекція 2. Загальна класифікація в'язучих матеріалів. Нормативна база класифікації</b> .....                                       | 10 |
| Запитання для самоконтролю .....   | 13 |
| <b>Лекція 3. Гіпсові в'язучі речовини</b> .....  | 13 |
| 3.1. Загальні поняття .....  | 13 |
| 3.2. Сировинні матеріали .....   | 14 |
| 3.3. Основи технології низькотемпературних гіпсових в'язучих .....   | 15 |
| 3.4. Основи технології високотемпературних гіпсових в'язучих .....   | 16 |
| 3.5. Твердження гіпсових в'язучих речовин .....  | 17 |
| 3.6. Властивості гіпсових в'язучих та їх застосування .....  | 17 |
| Запитання для самоконтролю .....   | 20 |
| <b>Лекція 4. Будівельне вапно</b> .....  | 20 |
| 4.1. Загальні поняття і класифікація.....  | 20 |
| 4.2. Сировина для виробництва вапна .....  | 21 |
| 4.3. Основи виробництва негашеного вапна .....   | 22 |
| 4.4. Основи виробництва гашеного вапна .....   | 24 |
| 4.5. Процеси твердження вапна .....  | 25 |
| 4.6. Властивості і застосування вапна .....  | 26 |
| Запитання для самоконтролю .....   | 27 |
| <b>Лекція 5. Магнезіальні в'язучі речовини</b> .....   | 28 |
| 5.1. Умови отримання активного MgO і його гідратація .....   | 28 |
| 5.2. Технологія магнезіальних в'язучих .....   | 29 |
| 5.3. Властивості. Сфера застосування .....   | 30 |
| Запитання для самоконтролю .....   | 43 |
| <b>Лекція 6, 7. Портландцемент</b> .....   | 32 |
| 6.1. Основні поняття і класифікація .....  | 32 |
| 6.2. Сировина і паливо для отримання клінкеру і портландцементу .....  | 33 |
| 6.3. Основи технології і процеси, що супроводжують виробництво портландцементу .....   | 35 |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.4. Фізико-хімічні процеси, що супроводжують підготовку сировинних матеріалів ..... | 36        |
| 6.5. Процеси при випалюванні клінкеру .....  | 37        |
| 6.6. Хімічний і фазовий склад клінкеру .....   | 38        |
| 6.7. Дисперсність цементу .....  | 40        |
| 6.8. Зберігання, пакування, контроль якості цементу .....                            | 41        |
| Запитання для самоконтролю .....   | 42        |
| <b>Лекція 8, 9. Гідратація і тверднення портландцементу .....</b>                    | <b>42</b> |
| Запитання для самоконтролю .....   | 45        |
| <b>Лекція 10. Будівельно-технічні властивості портландцементів .....</b>             | <b>46</b> |
| Запитання для самоконтролю .....   | 53        |
| <b>Лекція 11, 12, 13. Різновиди цементів загально-будівельної призначення .....</b>  | <b>54</b> |
| 11.1. Загальні властивості і призначення портландцементу типу ПЦ I .....             | 54        |
| 11.2. Фізико-хімічна сутність дії мінеральних добавок в цементі .....                | 56        |
| 11.3. Цементи з мінеральними добавками типів ПЦ II та КЦ V .....                     | 59        |
| 11.4. Шлакопортландцемент типу ШПЦ III .....   | 61        |
| 11.5. Пуцоланові цементи типу ПЦ I V .....   | 65        |
| Запитання для самоконтролю .....   | 66        |
| <b>Лекція 14. Високоміцні і швидкотверднучі цементи .....</b>                        | <b>66</b> |
| Запитання для самоконтролю .....   | 69        |
| <b>Лекція 15. Білий портландцемент .....</b>   | <b>69</b> |
| Запитання для самоконтролю .....   | 71        |
| <b>Лекція 16, 17, 18. Глиноземистий цемент .....</b>                                 | <b>71</b> |
| 16.1. Загальні поняття і характеристика .....  | 71        |
| 16.2. Сировина .....   | 73        |
| 16.3. Технологія виробництва .....   | 74        |
| 16.4. Тверднення глиноземистого цементу .....  | 76        |
| 16.5. Властивості і застосування глиноземистого цементу .....                        | 77        |
| Запитання для самоконтролю .....   | 79        |
| <b>Лекція 19. Шлаколушний цемент .....</b>   | <b>79</b> |
| 19.1. Загальні поняття і характеристика .....  | 79        |
| 19.2. Сировина .....   | 80        |

|  |           |
|--|-----------|
| 19.3.Технологія виробництва .....                          | 81        |
| 19.4.Твердження шлаколужного цементу .....                 | 82        |
| 19.5.Властивості і застосування шлаколужного цементу ..... | 83        |
| Запитання для самоконтролю .....                           | 85        |
| <b>Список літератури .....</b>                             | <b>85</b> |

## Вступ

Дисципліна «В'язучі матеріали, будівельні розчини та бетону» з врахуванням спеціалізації зорієнтована на отримання студентами знань щодо сутності хімічних процесів як переробки сировини в в'язучі матеріали, так і перетворення таких матеріалів в штучний камінь з формуванням особливих властивостей, необхідних при використанні в будівельних композитах – будівельних розчинах і бетонах. Метою лекційного курсу є надання системних знань з хіміко-технологічних основ отримання в'язучих матеріалів, а також будівельних розчинів та бетонів на їх основі.

*Метою* лекційного курсу є викладення основних положень про класифікацію, процеси структуроутворення, властивості, хіміко-технологічних основ виробництва в'язучих матеріалів, а також будівельних розчинів і бетонів на їх основі, та області їх застосування.

Завданнями дисципліни є вивчення: основних видів в'язучих матеріалів, будівельних розчинів та бетонів; сировинної бази для виробництва в'язучих матеріалів, бетонних сумішей і будівельних розчинів; особливостей структуроутворення і твердіння бетонних сумішей і розчинних сумішей; вивчення основних експлуатаційних характеристик в'язучих матеріалів, будівельних розчинів та бетонів.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

*знати:* класифікаційні ознаки в'язучих матеріалів, будівельних розчинів та бетонів; основні вимоги до якості і властивостей вихідних (сировинних) матеріалів для виробництва в'язучих матеріалів, будівельних розчинів та бетонів; експлуатаційні характеристики в'язучих матеріалів, будівельних розчинів та бетонів.

*вміти:* визначати показники якості в'язучих речовин, будівельних розчинів та бетонів згідно чинної нормативної документації.

З метою поліпшення засвоєння матеріалу за дисципліною пропонується скорочений конспект лекцій у вигляді двох частин, підпорядкований робочій програмі.

В першу частину включені лекції, присвячені хіміко-технологічним основам отримання в'язучих матеріалів. Запропоновано систему знань про в'язучі матеріали за загальною схемою для всіх представників: «сировина для виробництва в'язучого матеріалу – основи технології – процеси тверднення – властивості, що визначають застосування». Обов'язковим є

зв'язок теоретичних знань з практикою застосування в'язучих матеріалів у будівництві та нормативною базою, що регламентує умови їх використання і наводиться у відповідному переліку стандартів.

Кожна лекція супроводжується контрольними питаннями до студентів для підтвердження засвоєння основних положень лекції.

## Лекція 1

### Поняття про в'язучі матеріали, будівельні розчини та бетони, історичний шлях та основні тенденції їх розвитку

В'язучі матеріали, а також бетони та будівельні розчини на їх основі – одні з найстаріших і найважливіших будівельних матеріалів. Важко навіть уявити, як можна без цих матеріалів збудувати різні будівлі і споруди, інженерні комунікації тощо.

Впродовж багатьох тисячоліть розвивалося і вдосконалювалося застосування бетонів і будівельних матеріалів при будівництві найбільш величких споруд стародавнього світу. Так, наприклад, уже за 3 600 років до нашої ери були збудовані галереї єгипетського лабіринту, важливі гідротехнічні і культові споруди, мости тощо. В Карфагені Адгорський акведук збудовано з бетону на вапняному в'язучому і мармуровому щебені. На американському континенті, в Мексиці, знайдені бетонні фундаменти древніх споруд давно зникнутої культури, в Китаї – значна частина Великої китайської стіни.

В стародавньому Римі будівельники вперше застосували бетон у II столітті до нашої ери на будівництві гідротехнічних споруд при зведенні молу в порту Калігула біля Неаполю, при спорудженні великого храму Пантеон із бетонним куполом діаметром більш як 40 м.

В середні віки застосування бетону було досить обмежено. Спочатку бетон використовували для зведення масивних стін і фундаментів, але вже в XV столітті бетонні роботи були майже повністю припинені.

Друге народження цього будівельного матеріалу відносять до початку XIX століття завдяки появі нових гідралічних в'язучих – гідралічного вапна, романцементу і особливо портландцементу.

У 1811 році інженер Луї Віка збудував міст через річку Дордонь у Франції. Конструкції опор і фундаментів цього мосту були виготовлені із бетону на гідралічному вапні.

У 1834 році в Англії збудовані морські гідротехнічні споруди (док і набережні) з бетону на гідралічному вапні, замішаному на гарячій воді.

У 1836 році в Англії з'явилася перша праця, написана Годвиним – «Природа і властивості бетону і його використання в будівництві». У 1865 році в Англії видається перший патент на спосіб зведення бетонних споруд у дерев'яній опалубці.



Дуже важливою подією для розвитку технології бетону був винахід портландцементу. Ця подія відбулась на початку XIX століття майже одночасно в Росії (Є.Г. Челієв) і Англії (Дж. Аспдін).

До 1880 року вже були збудовані тисячі різних споруд із бетону. Німецькі спеціалісти Вайс і Баушінгер вперше виконали наукові дослідження міцності і вогнестійкості залізобетонних конструкцій, зчеплення бетону з арматурою і збереження її в бетоні. В 1885 році з'явилися перші залізобетонні конструкції.

В 1891 році професор М.А. Белелюбський виконав ґрунтовні експерименти з метою визначення несучої здатності залізобетонних конструкцій, які працюють на згин (плити, елементи склепінь тощо). Отримані результати досліджень значною мірою сприяли широкому впровадженню в будівництво різних залізобетонних конструкцій.

В 1901 році з'їзд Німецького бетонного об'єднання затвердив перші Норми випробування міцності бетону, в яких встановлені стандартні (однотипні) способи виготовлення і випробування контрольних зразків. В 1905 році в Німеччині розроблені норми по зведенню і випробуванню споруд із трамбованого бетону.

В останні десятиріччя сфера і обсяги застосування бетонів різних видів розширюються у зв'язку з тим, що поряд із збірним будівництвом, все більшу увагу наших будівельників привертає зведення будівель і споруд із монолітного бетону і залізобетону. Як показує вітчизняний і закордонний досвід, за певних умов монолітний бетон за деякими техніко-економічними показниками має суттєві переваги в порівнянні зі збірним бетоном.

Останні десятиріччя двадцятого століття відзначені суттєвими досягненнями в технології бетону. З'явилися і набули широкого розповсюдження нові ефективні в'язучі, модифікатори для в'язучих і бетонів, активні мінеральні добавки і наповнювачі, армуючі волокна, нові технологічні прийоми і методи утворення будівельних композитів. Все це дозволило не тільки створити і освоїти виробництво нових видів бетону, але і значно розширити номенклатуру виробів і конструкцій, а також і галузь їхнього застосування в будівництві від суперлегких теплоізоляційних (середня щільність менше 100 кг/м<sup>3</sup>) до високоміцних, конструкційних (з міцністю на стиск більше 200 МПа). Найбільш повні сучасні можливості технології бетону отримали при створенні і виробництві високоякісних, високотехнологічних бетонів. Застосування високорухливих і литих бетонних сумішей з обмеженим водовмістом дозволяє одержати міцність

бетону на стиск у віці двох діб 30...50 МПа, у віці 28 діб 60...150 МПа, морозостійкість F600 і вище, водонепроникність W12 і вище, водопоглинання менше 1...2% за масою, стиранність не більше 0,3...0,4 г/см<sup>2</sup>, регульовані показники деформативності, в тому числі з компенсацією усадки, у віці 14...28 діб нормального тверднення, високу газонепроникність. В реальних умовах прогнозований термін служби такого бетону перевищує 200 років. Можливе отримання і супердовговічних бетонів з терміном служби до 500 років.

Розробка спеціальних цементів для особливо високоміцних бетонів і нові технології відкривають принципово нові можливості синтезу міцності.

Розроблені так звані DSP – композити (ущільнені системи, що вміщують гомогенно розподілені ультрамалі частинки) з міцністю на стиск більше 250 МПа. Ці матеріали, які вміщують спеціально підготовлені цементи, мікрокремнезем, спеціальні заповнювачі і мікрволокна, за рахунок спеціальних технологічних прийомів при В/Ц=0,12...0,22 дозволяють досягти міцності до 270 МПа при високій стійкості до корозійного впливу і стирання.

На початку 80-х років розроблені MOF – цементи (цементи без макродефектів). Доведено, що при каландруванні цементів у присутності суперпластифікаторів і гелеутворювачів (наприклад, полівінілацетату) при В/Ц=0,10...0,18 можна отримати композити, які мають надмірно щільну мікроструктуру без капілярних пор. Вони мають міцність на згин 40...150 МПа, міцність при стиску 100...300 МПа.

Близьку структуру мають цементні матеріали з пониженим вмістом пор (PRC). При отриманні цих композитів цементні пасти піддають спеціальній обробці під тиском більше 200 МПа, в результаті чого неадсорбована вода повністю віджимається, знижуючи реальне В/Ц відношення. Такий високонаповнений композит з міцністю на стиск більше 250 МПа, і з міцністю на розтяг при згині більше 35 МПа містить негідратовані цементні частинки, рівномірно розподілені в щільній матриці гідратованого продукту.

Використання отриманих результатів на макрорівні привело до розвитку концепції реактивних порошкових композитів (RPC). Реактивні порошкові композити – це спеціальні високоміцні фібронатовані розчини з великим вмістом мікрокремнезему і хімічних добавок, зокрема, суперпластифікаторів. Міцність на стиск таких систем може досягти 200...300 МПа, а міцність на розтяг при згині – до 100 МПа.

При цьому для отримання композитів з міцністю до 200 МПа досить простого витримування приготовлених розчинів при температурі приблизно

90 °С, а для синтезу особливо високоміцних матеріалів необхідна спеціальна техніка і температура приблизно 400°С.

В результаті використання різноманітних прийомів направленої структуризації сьогодні є можливість ефективно застосовувати високоякісний багатокомпонентний цементний камінь, модифікований мінеральними і хімічними добавками, для виробництва бетонів різних видів і призначення, зокрема:

- при введенні міцних заповнювачів – високоякісний бетон;
- при введенні тонкодисперсної газової фази або особливо легких заповнювачів – суперлегкі ефективні теплоізоляційні бетони;
- при введенні дисперсних волокнистих наповнювачів – фібробетони підвищеної експлуатаційної надійності;
- при введенні пігментів, наповнювачів і заповнювачів із оздоблювального каменя, декоративного склобою та інших подібних матеріалів – архітектурно-декоративні бетони;
- при використанні полімерних компонентів – полімербетони і бетонополімери різного призначення;
- при застосуванні спеціальних компонентів – спеціальні бетони (захисні, електротехнічні тощо).

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Назвіть етапи розвитку технології виготовлення в'язучих матеріалів, розчинів та бетонів.
2. Перерахуйте основні наукові школи України з технології в'язучих речовин, розчинів та бетонів.
3. Назвіть сучасні тенденції розвитку технології в'язучих матеріалів, розчинів та бетонів.
4. Наведіть сучасні заходи ефективного застосування високоякісного цементного каменя в бетонах та розчинах.

## **Лекція 2**

### **Загальна класифікація в'язучих матеріалів. Нормативна база класифікації**

Наведений аналіз розвитку в'язучих систем свідчить про те, що надзвичайно велика кількість речовин здатна проявляти в'язучі властивості.

Чи значить це, що всі вони широко застосовуються в будівництві? Практика свідчить про певну обмеженість такого використання. Серед в'язучих речовин існують досить «екзотичні» представники, в тому числі високоефективні адгезиви. В'язучі речовини будівельного призначення складаються двома нерівними за об'ємами виробництва та застосування групами: 1) мінеральні та 2) органічні.

Мінеральні в'язучі становлять основу бетонів загальнобудівельного та спеціального призначення, будівельних розчинів, оздоблювальних та захисних матеріалів. Органічні, головним чином полімерні в'язучі, використовуються в ефективних технологіях будівельних матеріалів самотійно або в поєднанні з мінеральними в'язучими системами. Пріоритетність мінеральних в'язучих для будівництва підкреслює і наявність пропозицій щодо їх класифікації.

Теоретичні уявлення стосовно природи в'язучих речовин, механізму їх тверднення, пропозицій щодо раціонального вибору класифікаційних ознак стали основою для розробки державного стандарту ДСТУ Б В. 2.7-91 «В'язучі мінеральні. Класифікація».

Стандарт пропонує класифікувати мінеральні в'язучі речовини за ознаками:

- визначаючих фізико-механічних властивостей (групи);
- механізму та умов тверднення (класи);
- хімічної природи визначаючих сполук (види);
- кількості складових (типи).

Оцінка в'язучих речовин *за властивостями* є найголовнішою і дозволяє визначити пріоритетність при виборі в'язучого для використання в матеріалі конкретного призначення. Як свідчать дані, в'язучі об'єднані такими властивостями, як швидкість тверднення, швидкість тужавлення, міцність при стиску, спеціальними властивостями.

*Умови і механізм тверднення* в'язучих речовин як класифікаційна ознака важливі для уявлень про розвиток процесів, якими забезпечується ефективність їх застосування. Залежно від умов тверднення в'язучі речовини поділяють на повітряні, гідравлічні та автоклавного тверднення. Повітряні в'язучі можуть тверднути, набирати міцність і тривало зберігати її лише на повітрі. До цієї групи відносяться гіпсові і магнезіальні в'язучі, повітряне будівельне вапно, рідке скло. Гідравлічні в'язучі здатні тверднути, набирати міцність і тривало зберігати її як у повітряному, так і у водному середовищі. Ця група в'язучих має більш універсальне значення. До неї відносяться

портландцемент, глиноземистий цемент, лужні цементы, їх різновиди. В'яжучі автоклавного тверднення утворюють штучний камінь при підвищеному тиску насиченої пари, що досягається в автоклавах. До них відносяться суміші вапна чи портландцементу і малоактивних за звичайних умов тверднення мінеральних матеріалів, наприклад, кварцового піску, шлаків, зол тощо.

За механізмом тверднення в'яжучі матеріали поділяють на гідратаційні, контактнo-конденсаційні, коагуляційні та поліконденсаційні (полімеризаційні).

В'яжучі *гідратаційного* тверднення тверднуть після замішування водою внаслідок реакцій гідратації і гідролізу. В результаті утворюються малорозчинні новоутворення гідратів, що призводять до формування штучних каменеподібних тіл. Гідратаційний механізм тверднення характерний для більшості мінеральних в'яжучих речовин, що використовуються у будівництві. Часто в'яжучі системи тверднуть за змішаним механізмом. Так, при використанні гашеного вапна тверднення ускладнюється кристалізацією  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з подальшим перетворенням у  $\text{CaCO}_3$ .

*Контактнo-конденсаційний* механізм тверднення характерний, зазвичай, в умовах пресування деяких гідратованих продуктів, коли в результаті поверхневих явищ між макрочастками речовин аморфної або нестабільної кристалічної структури, що контактують, без зміни хімічного складу вихідної речовини в момент виникнення контактів утворюється міцний водостійкий камінь (конденсується).

*Коагуляційний* механізм тверднення здійснюється при формуванні висококонцентрованої колоїдної маси при видаленні з деяких високодисперсних речовин, таких як глини вільної води, прояві капілярних сил і утворенні при цьому каменеподібного матеріалу.

*Поліконденсаційний* механізм тверднення реалізується при утворенні міцного каменеподібного тіла при додаванні до порошків розчинів за рахунок конденсації молекул і утворення гелю чи за рахунок охолодження високотемпературного розплаву. До в'яжучих цього класу відносяться кислотостійкий цемент на основі кислотостійких порошків, що замішуються рідким склом, фосфатні в'яжучі, сірчаний цемент.

Класифікаційна ознака за *хімічною природою* дозволяє оцінити весь діапазон визначаючих сполук, якими представлені мінеральні в'яжучі речовини. Мінеральні в'яжучі речовини поділяються на лужноземельні,

магнезіальні, лужні, лужно- лужноземельні, алюмосилікатні, кислотно-основні, елементні.

Згідно ознаки *за вмістом компонентів* в'яжучу речовину можна вважати «чистою», коли вона представлена тільки однією сполукою. Наприклад, глиноземистий цемент можна класифікувати як високоміцна, нормально тужавіюча швидкотверднуча гідравлічна в'яжуча речовина гідратаційного тверднення, представлена лужноземельними сполуками у вигляді алюмінатів кальцію в складі одного технологічного компоненту - клінкеру. Портландцемент не є чистою речовиною, відноситься до змішаних, оскільки вміщує крім клінкеру добавку гіпсу.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Надайте класифікацію мінеральних в'яжучих матеріалів згідно нормативному документу.
2. Як поділяються в'яжучі матеріали за механізмом тверднення?
3. Наведіть основних представників з групи повітряних і гідравлічних в'яжучих речовин.
4. Надайте повну класифікацію згідно нормативної документації глиноземистому цементу.

## **Лекція 3**

### **Гіпсові в'яжучі речовини**

#### **3.1. Загальні поняття**

Матеріали, що випускаються на основі гіпсових в'яжучих, відрізняються гігієнічністю, порівняно невеликою середньою густиною, високою тепло- і звукоізолюючою здатністю, вогнестійкістю, архітектурною виразністю, високими техніко-економічними показниками.

Сучасна сфера застосування гіпсових в'яжучих речовин суттєво розширилась за рахунок сухих технологій (суміші, гіпсокартон).

Гіпсові в'яжучі речовини – порошкові матеріали, які отримують шляхом теплової обробки природної сировини або промислових відходів, що містять в своєму складі сульфати кальцію.

Параметри теплової обробки визначають стан структури речовини, що отримується, і відповідно – її властивості. За температурним показником обробки сировини гіпсові в'язучі розподіляються на:

- *низьковипалювальні* (120-160 °C або тиск  $P=0,13...0,17$  МПа)

будівельний гіпс

високоміцний (технічний) гіпс

в основі  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

формувальний

- *високовипалювальні* (>600 °C)

ангідритовий цемент

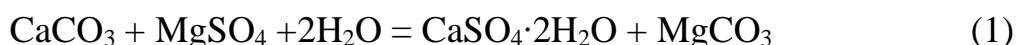
оздоблювальний ангідритовий цемент

в основі  $\text{CaSO}_4$

естріх-гіпс

### 3.2. Сировинні матеріали

За своїм походженням гіпсова порода – це типовий морський осад, який утворився внаслідок взаємодії вапняків з сульфатними розчинами у водному середовищі і кристалізується у вигляді двоводного гіпсу:



Природними мінералогічними різновидами гіпсової сировини є такі:

- *алебастр*, біла цукровидна порода, що нагадує мармур;
- *гіпсовий шпат*, кристалічна прозора порода;
- *селеніт*, ниткоподібна кристалічна порода з шовковистим блиском;
- *ангідрит*, безводна модифікація.

Вимоги до гіпсового і гіпсоангідритового каменю наведені в ДСТУ Б В.2.7-82. Гіпсовий камінь в залежності від вмісту  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  поділяють на 4 сорти, %, не менше: I сорт – 95, II сорт – 90, III сорт – 80, IV сорт – 70. Гіпсоангідритовий камінь в залежності від вмісту  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$  в перерахунку на  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , %, не менше: I сорт – 95, II сорт – 90, III сорт – 80.

Поряд з природним каменем як сировину для виготовлення гіпсових в'язучих можна застосовувати відходи хімічного та деяких інших галузей виробництва. Найбільш масовим гіпсомістким відходом є фосфогіпс, який отримують при виробництві фосфорної кислоти та фосфорних добрив.

### 3.3. Основи технології низькотемпературних гіпсових в'язучих

#### *Технологія отримання будівельного гіпсу*

Отримання гіпсового в'язучого у вигляді  $\beta$ -напівгідрату становить технологію будівельного гіпсу; утворення  $\alpha$ -напівгідрату забезпечує виробництво більш високоякісного гіпсу, який умовно називають високоміцним, або технічним.

Основними схемами виробництва будівельного гіпсу є:

- подрібнення гіпсового каменю і помел з підсушкою  $\rightarrow$  дегідратація в котлах циклічної або безперервної дії;
- подрібнення  $\rightarrow$  дегідратація в сушильних барабанах  $\rightarrow$  помел.

За схемою I гіпсовий камінь підлягає двостадійному подрібненню до отримання спочатку щербенистого продукту з подальшим помелом до отримання сировинного борошна. Форма часточок, отриманих при подрібненні та помелі, має значення для подальшого процесу дегідратації. Вважається, що кращий результат забезпечується при кульовій формі часток, а не пластинчастій. З врахуванням того, що сировина має вологість від 2 до 10 %, для ефективного помелу подрібнений камінь доцільно підсушувати теплом відведеного з випалювального агрегату повітря.

Гіпсова порода після помелу з підсушкою поступає в котел при температурі 60-70 °C і досить швидко нагрівається до температури 120-150 °C. Подальше нагрівання не супроводжується підвищенням температури борошна, але воно починає «кипіти»: теплота поглинається речовиною за рахунок процесу диспергації з дегідратацією.

Випалювання здійснюється в гіпсоварочних котлах переважно безперервної дії, оснащених внутрішніми теплообмінниками та зовнішнім нагрівачем.

За схемою II будівельний гіпс отримують в обертовій печі (сушильному барабані) при забезпеченні того ж процесу дегідратації, але нерівномірне випалювання може негативно впливати на якість в'язучого. Теплоносій поступає прямою або протитоком в барабан діаметром 1,6-2,2 м довжиною 8-14 м. Для повної дегідратації сировини потрібно біля 2 год, тому необхідно забезпечувати відповідні параметри роботи обладнання: швидкість обертання барабану, кут нахилу. При невідповідності таких параметрів погіршується якість кінцевого продукту. Після випалювання гіпс підлягає помелу.



### ***Технологія отримання високоміцного гіпсу***

Високоміцний гіпс ( $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) отримують обробкою сировини в умовах надлишкового тиску при відповідній температурі або в рідких середовищах (в тому числі – сольових). В ДСТУ Б В.2.7-82 не використовується такий термін, але він позначений в літературних джерелах і увійшов у практику використання.

Суттєвість способу отримання гіпсу в герметичних сосудах (автоклавах, демпферах, запарниках) полягає в тому, що сировина у вигляді щебеня або борошна піддається тепловій обробці в умовах, при яких кристалізаційна вода виділяється в рідкому стані.

Автоклави можуть бути горизонтальними та вертикальними. Тиск в них піднімають до 0,1-0,13 МПа, що відповідає температурі 124°C, або більш високо до 0,4 – 0,7 МПа при температурі 160 °С. Термін обробки сировини залежить від тиску в апараті і може становити 3-4 год або 6-7 год. Отримана гіпсова в'язуча речовина характеризується початком тужавлення 5 хв, кінцем – 10-11 хв, міцністю на стиск 45-50 МПа, на розтяг 5-6 МПа, на згин 15-16 МПа.

### **3.4. Основи технології високотемпературних гіпсових в'язучих**

В основі технології високотемпературних гіпсових в'язучих речовин – отримання нерозчинного ангідриту –  $\text{CaSO}_4$ .

*Ангідритовий цемент* – продукт термічної обробки двогідрату при температурі 600-700 °С та його помелу разом з добавками-каталізаторами тверднення. В якості каталізаторів використовують сульфатні солі ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ) та кальційвміщуючі сполуки (вапно, доменний шлак, доломіт) відповідно в кількості від 0,5% для солі до 15% для шлаку та 2-3% для вапна.

*Оздоблювальний ангідритовий цемент* отримують при ускладненні технології. Перш за все, сировина повинна бути практично без домішок, вміст  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не менше 98%. В якості каталізатора тверднення найбільш ефективною сполукою є калієві галуни  $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , які мають високу розчинність, їх розчинами просочують сировину перед випалюванням. Випалювання слід здійснювати в дві стадії: спочатку при температурі 180-200 °С, потім при 600-700 °С; можливо двократно піддавати випалюванню при високих температурах. Помел необхідно здійснювати в млинах,

футеровка та мелючі тіла яких дозволяють уникнути погіршення білого кольору остаточного продукту.

*Високовипалений гіпс (естрих-гіпс)* отримують при температурі випалювання сировини 800-1000 °С з наступним тонким помелом. Сировина зневоднюється до отримання нерозчинного ангідриду, на основі якого частково утворюється СаО. Особливість фізико-хімічних процесів полягає в тому, що в середовищі сульфатної солі оксид кальцію не карбонізується, а утворює основний сульфат загального виду  $n\text{CaO}\cdot m\text{CaSO}_4$ .

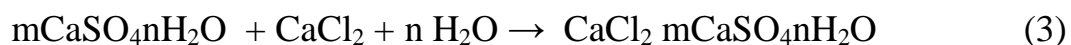
### 3.5 Тверднення гіпсових в'язучих речовин

Основу тверднення низькотемпературних гіпсових в'язучих становить реакція гідратації за схемою:

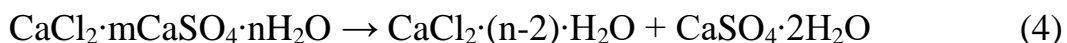


Тепловиділення, що супроводжує таку реакцію, становить 27 ккал/кг і спостерігається досить чутливо. Ця реакція проходить однаково як для  $\alpha$ - так і для  $\beta$ -напівгідрату. Різна водопотреба пояснюється виключно різною дисперсністю таких модифікацій.

При твердненні високотемпературних різновидів реакція гідратації проходить в присутності солі-каталізатора за схемою:



Комплексна сіль нестійка і в подальшому процесі тверднення розпадається за схемою:



### 3.6. Властивості гіпсових в'язучих та їх застосування

Основні технічні вимоги до гіпсових в'язучих означені ДСТУ Б В.2.7-82, але властивості цих матеріалів значно ширші, ніж ті, що стандартизовані.

*Істинна густина* для будівельного гіпсу  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O становить 2,67 г/см<sup>3</sup>,  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O – 2,73 г/см<sup>3</sup>, розчинного ангідриту – 2,93 г/см<sup>3</sup>, нерозчинного ангідриту – 3,1 г/см<sup>3</sup>.

*Насипна густина* гіпсових в'язучих становить 900-1100 кг/м<sup>3</sup> і може збільшуватися при ущільненні до 1450 кг/м<sup>3</sup>.

Вимоги до *строків тужавлення* гіпсових в'язучих наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Групи гіпсових в'язучих за термінами тужавлення за ДСТУ Б В.2.7-82

| Група                  | Індекс | Початок, хв. | Кінець, хв |
|------------------------|--------|--------------|------------|
| Швидкого тверднення    | А      | 2            | 15         |
| Нормального тверднення | Б      | 6            | 30         |
| Повільного тверднення  | В      | 20           | Не норм.   |

*Водопотреба* гіпсових в'язучих визначається водогіпсовим відношенням, необхідним для отримання тіста нормальної густоти – визначеної стандартом консистенції. Для будівельного гіпсу  $\beta$  - модифікації і високоміцного гіпсу  $\alpha$ -модифікації стандартна консистенція характеризується розпливом тіста на віскозиметрі Суттарда, при якому діаметр розпливу знаходиться в межах 180±5 мм. Нормальна густина тіста для будівельного гіпсу досягається при 50...70% води, високоміцного 30...40%. Для ангідритових в'язучих водопотреба тіста нормальної густоти визначається за допомогою приладу Віка і становить 30...35%.

*Границя міцності при стиску* для гіпсових в'язучих характеризується марками. Маркою будівельного гіпсу вважають округлені до середнього показника та відповідні вимогам стандарту результати випробування на стиск зразків 4x4x16 см, отриманих з тіста нормальної густоти, після їх тверднення протягом 2 год в нормальних повітряних умовах (температура 20±3°C, вологість не більше 60%). Визначення міцності виконується на зразках з гіпсового тіста стандартної консистенції через 2 год після контакту в'язучого з водою. Гіпсові в'язучі характеризуються згідно з ДСТУ Б В.2.7-82 марками Г2 (міцність на стиск – 2 МПа)...Г25 (міцність на стиск – 25 МПа).

*Водостійкість* штучного каменю на основі будівельного гіпсу оцінюється *коефіцієнтом розм'якшення* – відношенням границі міцності зразків в насиченому водою і в сухому стані. Відомо, що до водостійких

відносяться матеріали з  $K_p > 0,8$ . Гіпсові в'язучі речовини належать до повітряних і тому утворюють неводостійкий камінь. Найменший коефіцієнт розм'якшення має будівельний гіпс в зразках і виробих литої консистенції. Він складає 0,35...0,4 і дещо підвищується при отриманні виробів з жорстких сумішей, а також при використанні високоміцного гіпсу до 0,40...0,45. Приблизно у цих же межах знаходиться коефіцієнт розм'якшення ангідритових в'язучих.

Характерною рисою гіпсових в'язучих є *здатність до розширення* при початковому твердненні – в межах 0,05...0,15 %. Слід зауважити, що ангідритові в'язучі при твердненні в об'ємі не збільшуються.

Тверднення гіпсу супроводжується утворенням середовища з  $pH \leq 7$ , що є небезпечним для металевої арматури – вона інтенсивно кородує. Тому металеві деталі перед контактом з гіпсом обов'язково потрібно обробляти антикорозійним покриттям.

Відповідно наведеним властивостям визначаються і області застосування гіпсових в'язучих. До пріоритетних переваг гіпсових в'язучих відносять екологічність і забезпечення комфортності повітряного середовища в приміщенні. Традиційним є використання будівельного гіпсу в оздоблювальних та ремонтних розчинах, у виготовленні декоративних елементів інтер'єру.

Поряд з традиційними областями застосування з'явилися нові, які надали значний поштовх для збільшення виробництва будівельного гіпсу, а саме:

- система сухого будівництва;
- сухі будівельні суміші.

Для системи сухого будівництва гіпс забезпечує всю номенклатуру продукції заводського виробництва, яка дозволяє здійснювати на будівельному об'єкті тільки монтаж без мокрих процесів. Для цього використовується гіпсокартон різної номенклатури, який виробляють на спеціалізованих технологічних лініях.

В номенклатурі сухих будівельних сумішей модифікованих продукція на основі будівельного гіпсу займає значне місце. Популярними є шпаклівочні та штукатурні розчини загального призначення, спеціальні ремонтні склади, суміші для влаштування наливних підлог. Штукатурні розчини на основі гіпсу мають білий колір, здатні забезпечувати декоративність різними способами. За рахунок високої пластичності такі розчини ефективні при машинному нанесенні. Виробляються суміші, що

забезпечують різну динаміку набору міцності. За рахунок високої адгезійної здатності модифіковані гіпсові суміші при машинному нанесенні дозволяють інтенсивно виконувати штукатурні покриття на різних за щільністю основах.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Як розподіляються гіпсові в'язучі речовини за параметрами теплової обробки?
2. Наведіть основні вимоги до сировинних матеріалів, які використовуються при виготовленні гіпсових в'язучих речовин.
3. Які існують основні схеми виробництва будівельного гіпсу?
4. Надайте характеристику високотемпературним гіпсовим в'язучим речовинам.
5. Які існують шляхи підвищення водостійкості гіпсових в'язучих речовин?

## **Лекція 4**

### **Будівельне вапно**

#### **4.1. Загальні поняття і класифікація**

Потреби сучасного будівництва сформували три основних напрямки його ефективного використання:

- самостійна в'язуча речовина з притаманними їй особливостями;
- компонент пуцоланових в'язучих систем;
- складова композиційних матеріалів – сухих будівельних сумішей модифікованих.

За хімічною природою повітряне вапно може бути кальцієвим (містить до 5% MgO), магнезіальним (5-20% MgO) і доломітовим (20-40% MgO), що визначається складом кальцієво-магнієвих карбонатних порід.

Фізичний стан випаленої речовини визначає такі різновиди вапна:

- *Негашене грудкове вапно* – суміш грудок випаленої при температурі 1000-1100°C природної сировини, що містить карбонат кальцію і не більше 6% глинистих домішок.
- *Негашене мелене вапно («кипіла»)* – порошкоподібний продукт помелу грудкового вапна.

- Негашене вапно називають також вапном – «кипількою», враховуючи, що при його гашенні підвищення температури може викликати кипіння води.

- *Гашене гідратне вапно («пушонка»)* – порошкоподібний продукт взаємодії грудкового або меленого негашеного вапна з водою в такій кількості, яка забезпечує перехід  $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

- *Вапняне тісто* – пластична пастоподібна маса, що утворюється при наданні надлишку води (понад 100%) порівняно з отриманням вапна-«пушонки».

- *Вапняне молоко* – суспензія, яку готують при наданні надлишку води до вапняного тіста або негашеного вапна.

Якість вапна оцінюється за ДСТУ Б В.2.7-90 декількома показниками. За активністю (вмістом активних, тобто здатних до гашення оксидів кальцію і магнію) негашене вапно може бути трьох сортів в залежності від вмісту суми активних оксидів кальцію та магнію, %, не менше: I сорт – 90, II сорт – 80, III сорт – 70. Гашене вапно характеризується двома сортами, %, не менше: I сорт – 67, II сорт – 60%.

Залежно від тривалості гашення вапно поділяється на види, хв: швидкого гашення (А) – до 8, середнього гашення (Б) – до 25, повільного гашення (В) – понад 25.

Стандартом обумовлюється дисперсність негашеного меленого вапна за залишком на ситі № 02 (гратка 0,2 мм) не більше 1,5% та ситі № 008 (гратка 0,08 мм) не більше 15% від маси проби, а для гашеного вапна обумовлюється вологість не більше 5%.

#### **4.2. Сировина для виробництва вапна**

Для отримання вапняних в'язучих речовин використовуються гірські породи осадового походження, що складаються з карбонатів кальцію  $\text{CaCO}_3$  або подвійної карбонатної солі – доломіту  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Переважно це продукти вивітрювання та седиментації, які зустрічаються у вигляді масивних агрегатів, що утворюють в земній корі потужні товщі мономінеральних порід. Поширені також породи органогенного походження у вигляді ракушняка.

Кращою сировиною для виробництва повітряного вапна є чисті (практично без домішок) вапняки, які теоретично вміщують 56%  $\text{CaO}$  та 44%  $\text{CO}_2$ .

Вапняки складаються мінералами ізоморфного ряду кальциту-арагоніту загальної формули  $\text{CaCO}_3$ .

Зовнішній вигляд вапнякових порід, їх колір залежить від наявності домішок, серед яких найбільш характерними є доломіт  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , магнезит  $\text{MgCO}_3$ , глини, двоводний гіпс, кремнезем, залізовміщуючий пірит. При вмісті глинистих домішок від 8 до 25% вапняки вважаються мергелистими, при вмісті карбонату магнію від 5 до 30% - доломітизованими, а при 25-45% - доломітами ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ).

Присутність відповідних домішок, хімічний склад породи впливає на характер процесів при випалюванні і якість вапна.

Фізичні властивості вапняків значною мірою визначаються їх структурою, яка може бути крупнозернистою (мармур), щільною дрібнозернистою (вапняк), крихкою (крейда), ніздрюватою (вапнисті туфи), складатися зцементованими кульками (оолітовий вапняк) або дрібненькими раковинами органогенного походження (ракушняк). Структура впливає на міцність породи, що в свою чергу регламентує умови та спосіб випалювання сировини – в шахтних чи обертових печах.

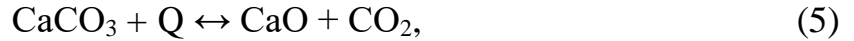
### **4.3. Основи виробництва негашеного вапна**

Негашене вапно може бути отриманим у вигляді грудкового та дрібнодисперсного матеріалів, що визначається умовами його подальшого використання. Технологічний процес включає загальні для виробництва в'язучих речовин етапи:

- підготовчі операції, якими передбачається отримання сировини в такому вигляді, який забезпечує можливість здійснення її випалювання;
- випалювання;
- помел (вибірково).

Основна частина підготовчих операцій здійснюється в кар'єрі, де добувається карбонатна порода. Після розробки пласта порода у вигляді глиб досить великих розмірів (для високощільних вапняків) подається відповідними транспортними засобами на систему дробарок, а при отриманні грудок до 150 мм – на склад підприємства. Ефективним способом покращення процесу випалювання з отриманням однорідного продукту є фракціонування сировини та використання грудок однакового розміру.

Випалювання супроводжується фізико-хімічними процесами, в основі яких – дисоціація карбонату кальцію:



де Q теоретично становить 3,18 МДж/кг.

Технологічний процес випалювання в шахтній печі умовно підрозділяється на етапи, які здійснюються в конкретних температурних умовах.

Після завантаження в піч в її верхній зоні, що становить до 12% пічного простору, вапняк *підсушується* при температурі 250-400 °С. На цьому етапі сировина втрачає вільну вологу. Пересипаючись до долу, вона підпадає під дію температури 800-850 °С і *підігривається* при проходженні ще 40 % об'єму печі. На цьому етапі вапняк максимально підготовлений до процесу дисоціації, а домішки глини переведені в активний стан зневоднених гідратів. Далі така сировина попадає в зону горіння палива, де температура теплоносія може досягати 1300 °С і проходить активний *процес декарбонізації* з утворенням CaO та виведенням летючих продуктів згорання, які містять CO<sub>2</sub> та частково CO (до 1%). Перед вивантаженням з печі вапно охолоджується до 100-150 °С.

Для переведення в дисперсний стан здійснюють попередній помел грудкового вапна з отримання меленого негашеного вапна. Після помелу за вимогами стандарту дисперсність в'язучої речовини оцінюється залишком на ситі №02 не більше 1,5%, а на ситі №008 – 15% або питомою поверхнею в межах 3500 – 5000 см<sup>2</sup>/г. В технології отримання в'язучих речовин для автоклавних виробів (силікатна цегла, блоки з ніздрюватого бетону) вапно піддають помелу разом з кварцовим піском або добавками таких речовин як домений гранульований шлак та паливна зола.

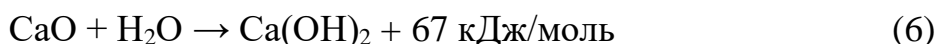
Грудкове вапно повинно зберігатися в механізованих складах бункерного чи силосного типу, і транспортуватися в спеціально обладнаних транспортних засобах, що захищають його від зволоження, оскільки при підвищеній вологості не лише погіршується якість вапна, але й розвивається також висока температура.

Мелене негашене вапно зберігають на механізованих складах не більше 5...10 діб і відправляють споживачам у бітумізованих паперових мішках або в контейнерах і автоцементовозах. Зберігати вапно в мішках можна не більше 15 діб.



#### 4.4. Основи виробництва гашеного вапна

Оснoву виробництва гашеного вапна становить процес взаємодії між оксидом кальцію та водою за загальною схемою:



Технологічний процес здійснюється в лопатевих багатобарабанних апаратах-гідрататорах, головним чином, безперервної дії. Переходячи поступово з барабану в барабан, негашене вапно гаситься під дією певної кількості води або водяної пари і вивантажується у вигляді порошку. Об'єм гашеного вапна в 2-2,5 рази перевищує об'єм вихідного вапна-кипілки. Обов'язковою операцією є сепарація продукту гашення з метою видалення непогашених часток, залишати які небезпечно з точки зору можливостей розвитку процесу у виробі і відповідних йому деформацій руйнування. Залежно від конструкції та потужності гідрататора термін гашення може становити 15-20 хв. Процес можна прискорити за рахунок додавання солей електролітів, які сприяють підвищенню розчинності вапна або утворенню з ним більш розчинних сполук. Типовими з них є NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Наявність алюмінатів, силікатів, оксиду магнію у вапні практично не впливає на розвиток самого процесу, але погіршує пластичність пушонки, утворюючи «пісне» тісто і розчин. Прискорюється процес гашення і за рахунок перемішування суміші.

Дуже ефективним є спосіб гашення парою при постійному перемішуванні з отриманням сухогашеного гідратного вапна-пушонки. Для отримання сухого продукту доцільно використовувати високопористий м'яковипалений продукт, подрібнений до розмірів 1-2 мм, а при гашенні додавати речовини, що прискорюють цей процес: хлориди, нітрати та інш. За таким способом дисперсність вапна становить від 8000 до 35000 м<sup>2</sup>/кг.

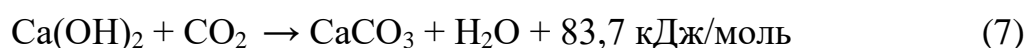
Саме гашене вапно є кінцевим продуктом для застосування в якості в'язучої речовини в більшості технологічних процесів, хоча як компонент змішаних в'язучих за певних технологічних умов може бути використаним і негашене мелене вапно.

Крім сухогашеного продукту в результаті гашення з надлишковою кількістю води отримують вапняне тісто і вапняне молоко. Для отримання молока в термомеханічну установку у вигляді обертового барабану безперервно подають грудкове або подрібнене негашене вапно і додають 200

– 300 % води. Отримане молоко зливають в ємкості у вигляді спеціальних резервуарів. Такий продукт найчастіше доводять до консистенції сметаноподібної пасти за рахунок відстоювання протягом 15-20 год з відведенням води через спеціальні фільтри. Вапняне тісто вміщує 60-75 % вільної води, є тиксотропною системою і після згущування легко оновлює свою консистенцію.

#### 4.5. Процеси тверднення вапна

*Карбонатне тверднення* здійснюється за рахунок взаємодії оксиду або гідроксиду кальцію з вуглекислим газом повітря, що супроводжується тепловиділенням і протікає досить повільно за схемою:



*Гідратне тверднення* розглядається як процес, що здійснюється за схемою (7) і має місце при використанні негашеного меленого вапна для отримання будівельного розчину, наприклад мурувального. В такому процесі здійснюється взаємодія оксиду кальцію з водою в таких умовах, коли присутність надлишкової води сприяє розвитку хімічного процесу і водночас не може сприяти формуванню максимальної міцності.

*Гідросилікатне тверднення* вапна має місце в присутності силікатної речовини, перш за все, кварцового піску, а його інтенсивність залежить від температурно-вологісних умов протікання. в умовах автоклавної обробки силікатної цегли або ніздрюватого бетону саме гідросилікатне тверднення визначає властивості виробу. При температурі вище 150 °С та надлишковому тиску 0,6-0,8 МПа у вапняно-кремнеземистій суміші різко зростає розчинність кремнезему і утворюються кремнієві аквакомплекси, реакційно здатні по відношенню до присутніх за рахунок гідролізу  $\text{Ca(OH)}_2$  катіони  $\text{Ca}^+$ . Результатом такої реакції є утворення гідросилікатів кальцію протягом декількох годин здійснення процесу в автоклаві.

При гідросилікатному твердненні в автоклавних умовах при 170...200 °С утворюються спочатку гідросилікати  $\text{C}_2\text{SH(A)}$  і  $\text{C}_2\text{SH}_2$ . Потім, по мірі збільшення температури і тривалості автоклавної обробки, в результаті збільшення розчинності кремнезему і зниження концентрації  $\text{Ca(OH)}_2$ , синтезуються низькоосновні гідросилікати групи  $\text{CSH(B)}$ .

#### 4.6. Властивості і застосування вапна

До особливих властивостей вапна, перш за все, слід віднести практично білий колір, що характеризує найбільш чистий від домішок продукт, та високу пластичність. Це завжди визначало придатність вапна до використання в оздоблювальних та мурувальних роботах.

*Густина вапна* може змінюватися залежно від температури випалу і наявності домішок. Для грудкового повітряного вапна істинна густина коливається в межах 3,1...3,3 г/см<sup>3</sup>. Для гідратного вапна вона залежить від ступеня кристалізації.

*Пластичність* вапна забезпечує легкоукладальність суміші і пояснюється здатністю дисперсних частинок Ca(OH)<sub>2</sub> адсорбційно утримувати на своїй поверхні шар води, що створює гідродинамічне змащення зерен і зменшує тертя між ними. Ця властивість доповнюється високою *водоутримуючою здатністю* (85-95% проти 50% для портландцементу), що в цілому і визначає ефективність використання вапняного розчину в тонкому шарі мурування або оздоблення.

*Нерівномірність зміни об'єму* може супроводжувати тверднення вапна і як результат – тріщиноутворення.

*Висока усадка і низька міцність* розчинів і бетонів на основі вапна викликана його високою *водопотребою*. Усадочні явища супроводжуються утворенням тріщин, особливо в поверхневих шарах виробів, де виникають значні розтягуючі напруження при висиханні.

*Міцність* вапна: на 28 добу затверділий розчин гідратного вапна має міцність при стиску 0,5-1,0 МПа, вапняно-піщаний розчин – 2,0-3,0 МПа.

Багаторічний досвід застосування вапняних розчинів і виробів показав їх високу *довговічність* в будівлях і спорудах при умові, якщо режим експлуатації відповідає властивостям вапняних в'язучих і особливостям прийнятої технології. Розчини і бетони на повітряному будівельному вапні є атмосферостійкими матеріалами. Процеси їх карбонізації при твердненні, а також взаємодія з активними мінеральними добавками сприяють покращенню їх властивостей.

Вапно, знаходить широке застосування у сучасному будівництві.

Останніми роками все більшого поширення набувають сухі будівельні суміші. В рецептурі багатьох з них одним з важливих компонентів є гідратне вапно-пушонка, що сприяє пластичності розчинів, підвищує їх водоутримуючу здатність і поліпшує ряд інших властивостей.

Висока пластичність і легкоукладальність вапняних і вапняно-цементних розчинів сприяють їх поширеному застосуванню при зведенні будівель і їх опорядженні. На основі вапна виготовляють різноманітні малярні склади, що відрізняються хорошим нанесенням на різні поверхні, сумісністю з багатьма пігментами і добавками.

Змішані вапновміщуючі в'язучі матеріали, що виготовляють на основі вапна, кремнеземистого або алюмосилікатного компонентів проявляють гідравлічність і мають більш високу міцність, ніж вапно.

Починаючи з ХХ століття, значення вапна суттєво зросло з розвитком автоклавної технології отримання виробів зі щільного дрібнозернистого і ніздрюватого бетонів. В технології силікатної цегли грудкове негашене вапно мелють разом з кварцевим піском і витримують в силосах для гашення вапна, після чого отримують сировинну суміш, яка подається на пресування. В технології ніздрюватого бетону негашене вапно підлягає гашенню в процесі мокрого помелу разом з піском або при сухому способі помелу витримується в силосах для гашення.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Які існують різновиди вапна в залежності від фізичного стану?
2. Назвіть сировинні матеріали, які використовуються при виробництві будівельного вапна.
3. Наведіть особливості етапів технологічного процесу випалювання вапна в шахтній печі.
4. Назвіть способи отримання гашеного вапна.
5. В чому особливість гідросилікатного тверднення вапна?
6. Надайте особливі властивості вапна, які обумовлюють сферу його використання в будівельних матеріалах.
7. В яких будівельних матеріалах наразі широко використовується вапно?

## Лекції 5

### Магнезіальні в'язучі речовини

#### 5.1. Умови отримання активного MgO і його гідратація.

Під активним MgO розуміють продукт помірною випалювання осадових магнезіальних порід – магнезиту  $MgCO_3$ , доломіту  $CaMg(CO_3)_2$ , бруситу  $Mg(OH)_2$ , який при нормальній температурі здатний хімічно взаємодіяти з водою і утворювати гідроксид. Для отримання активного MgO температура випалу вихідних матеріалів повинна бути достатньою лише для розкладання відповідних магнезіальних мінералів. Така температура зазвичай не перевищує  $700-800^{\circ}C$ . Оксид магнію, що виділяється при термічній дисоціації гідроксиду або карбонатів магнію, складається з дуже дрібних ( $10^6 - 10^8$  м) кристалів (кристалітів) MgO, які досить активні при взаємодії з водою.

При взаємодії з водою навколо часточок MgO повільно утворюється тонка оболонка  $Mg(OH)_2$  теж низької розчинності (0,016 г/л). Така оболонка практично призупиняє процес поглиблення гідратації. Відомо, що солі-електроліти сприяють інтенсифікації процесу розчинення, тому логічним є використання в якості затворювача для магнезіальних в'язучих речовин розчинів таких солей, як сульфати та хлориди магнію. При замішуванні MgO водним розчином таких солей відбувається його інтенсивне тверднення, що і покладено в основу застосування магнезіальних в'язучих речовин. Найбільша міцність характерна для систем  $MgO - MgCl_2 - H_2O$  при густині розчину  $MgCl_2$  1,15 – 1,20 г/см<sup>3</sup>. Підвищується інтенсивність тверднення MgO і при використанні розчинів  $MgSO_4$  і  $FeSO_4$ , проте міцність штучного каменю з застосуванням цих солей значно менша.

Для пояснення механізму тверднення магнезіальних в'язучих запропоновано дві основних теорії – оксихлоридна і гідратна. Прибічники першої теорії вважають основною причиною тверднення магнезіальних в'язучих утворення при його гідратації комплексних солей типу оксихлоридів  $xMgO \cdot MgCl_2 \cdot yH_2O$ .

Подібно оксихлоридам у результаті реакції між MgO і водним розчином  $MgSO_4$ , утворюються оксисульфати.

Оксихлориди і оксисульфати магнію за основними властивостями близькі, однак останні забезпечують меншу міцність штучного каменю і чутливість до дії підвищених температур.

Відповідно до гідратної теорії магнезіальних в'язучих О.О. Байкова вирішальну роль в їх твердненні грає гідратація оксиду магнію з утворенням  $Mg(OH)_2$ .

Більшість дослідників притримуються об'єднаної оксихлоридно-гідратної теорії тверднення магнезіальних в'язучих. Реакції комплексоутворення і гідратації  $MgO$  протікають паралельно. Отримані експериментальні дані, згідно яких при співвідношенні  $MgO: MgCl_2 \leq 5:1$  утворюється  $Mg(OH)_2$  (брусит), при співвідношенні  $5:1 = 2,5$  – брусит і оксихлорид, рівному або більшому  $1,7$  – оксихлорид. Аналогічно при застосуванні як замішувача розчину  $MgSO_4$ , в основному, утворюється брусит, а оксисульфат може виникнути при співвідношенні  $MgSO_4: MgO \geq 0,6$ .

## 5.2. Технологія магнезіальних в'язучих

Технологічний процес отримання магнезіальних в'язучих речовин складається з випалювання сировини для отримання оксиду магнію і приготування розчинів солей регламентованої концентрації. Виробництво каустичного магнезиту та каустичного доломіту не відрізняється від процесу отримання кальцієвого вапна і здійснюється в шахтних та обертових печах за параметрами, що визначені сировиною і регламентованими властивостями продуктів випалювання. З врахуванням необхідності здійснення м'якого випалу дуже важливим є постійний точний контроль температури в печі.

При промисловому випалюванні магнезіальних в'язучих речовин, яке відбувається в шахтних печах з винесеними топками або обертових печах, витрата умовного палива складає  $10\text{...}15\%$  від маси готового продукту. Бажано, щоб сировина була монофракційною з розмірами кусків  $40\text{...}60$  мм. Для випалу каустичного доломіту, в якому вміст вільного  $CaO$  знаходиться в межах  $1\text{-}2\%$ , застосовують шахтні печі з рециркуляцією димових газів з концентрацією  $CO_2$   $25\text{-}30\%$ , а також обертові печі. Введення добавок деяких солей дозволяє знизити температуру дисоціації магнезіальної складової доломіту і майже не впливає на розпад  $CaCO_3$ .

Після випалювання отриманий продукт підлягає помелу. Гідратаційна активність магнезіальних в'язучих зростає при підвищенні дисперсності продукту випалювання. При просіюванні на ситі № 02 максимальний залишок залежно від марки в'язучих повинен знаходитись в межах  $0 - 5\%$ , № 008 –  $15\text{-}25\%$ . Для попередження агрегування окремих зерен при помелі його доцільно здійснювати в сепараторних млинах.

Технологія каустичного магнезиту і каустичного доломіту передбачає отримання розчинів солей для використання в якості змішувачів. Такі солі, як  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  і  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  одержують у вигляді кристалогідратів із ропи

соляних озер. Хлористий магній отримують також як побічний продукт при виробництві хлористого калію з карналіту  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ , а також з розсолів природного мінералу – бішофіту шляхом випарювання і кристалізації. Хлорид і сульфат магнію можна отримати також в результаті взаємодії каустичного магнезиту відповідно з соляною та сірчаною кислотами. Розчини кислот 5...15%-ної концентрації застосовують і для безпосереднього замішування магнезіальних в'язучих. В цьому випадку витрата кислот значно менша, ніж при проміжному виготовленні відповідних солей. В якості замішувачів для магнезіальних в'язучих можуть використовуватися також відходи при вилученні бромиду, штучний карналіт (карналіт, збагачений хлористим магнієм, при співвідношенні  $MgCl_2:KCl=3:1$ ), та деякі інші промислові відходи.

Типовими складами магнезіальних в'язучих, які застосовуються з врахуванням витрат солей-замішувачів (у перерахунку на безводні  $MgCl_2$  і  $MgSO_4$ ) можна вважати (без врахування  $CaCO_3$  для каустичного доломіту):

- $MgO - 62...67 + MgCl_2 \cdot 6H_2O - 33...38$
- $MgO - 80...84 + MgSO_4 \cdot 7H_2O - 16...20$

При комплексному застосуванні хлористого магнію ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) і залізного купоросу ( $FeSO_4 \cdot 9H_2O$ ) знижується гігроскопічність і підвищується водостійкість виробів. Дещо меншу міцність, але більшу водостійкість в'язучі мають при замішуванні розчином сульфату магнію.

### 5.3. Властивості. Сфера застосування

Визначаються технічними умовами виробника (ТУ), що є його інтелектуальною власністю. Замішані розчином хлористого магнію густиною 1,15...1,20 г/см<sup>3</sup>, в'язучі є швидкоотверднувачами, нормально тужавіючими. Початок тужавлення каустичного магнезиту настає не раніше 20 хв., кінець – не пізніше 6 год від початку замішування. Каустичний доломіт тужавіє повільніше магнезиту: початок його тужавлення може наступати через 3 год. і пізніше.

Марки каустичного магнезиту при випробуванні на міцність при стиску на зразках розчинів 1:3 (в'язуче : кварцовий пісок), що тверднули 28 діб в повітряно-сухих умовах - M400, M500 і M600. При високій якості магнезіальної сировини розчини на каустичному магнезиті можуть досягати через 28 діб міцності при стиску 80...100 МПа. При цьому через 1 добу міцність зразків складає 30...50%, 7 діб – 60...90% 28-добової міцності при твердненні у повітряно-сухих умовах. Характерною особливістю каустичного магнезиту є більш високе співвідношення міцності на розтяг або згин до міцності на стиск, що можна пояснити мікроармуючою дією голкоподібних кристалів оксихлоридів.

Міцність магнезіальних в'язучих змінюється пропорційно вмісту активного  $MgO$ . На рис. 65 наведені експериментальні дані В.Рамачандрана, отримані для розчину, який містить, % за масою, 15% тирси, 5% пігменту,

20% крупного кварцового піску при різному вмісті MgO в складі продукту випалу. При зменшенні кількості MgO в склад розчину додавався у відповідній кількості кварцовий пісок, що супроводжувалося зменшенням міцності.

Магнезіальні в'язучі є типовими повітряними в'язучими речовинами, які тверднуть і зберігають фізико-механічні властивості в повітряно-сухих умовах. Замішуванням їх сульфатом магнію, введенням добавки залізного купоросу можна дещо підвищити їх водостійкість. Розроблено ряд більш радикальних способів підвищення водостійкості каустичних магнезиту та доломіту і, таким чином, розширення області їх застосування. Значний ефект дає введення полімерних добавок. Захист виробів з магнезіальних в'язучих від дії води досягається просочуванням їх різними гідрофобізуючими речовинами: розплавленою сіркою, парафіном, полімерними розчинами.

Значно підвищують водостійкість та механічну міцність магнезіальних в'язучих, за даними Є.І. Ведя, алюмофосфатні добавки при співвідношенні  $Al_2O_3$  до  $P_2O_5 = 1:4$ , надає магнезіальним в'язучим гідравлічних властивостей.

Традиційно каустичний магнезит і каустичний доломіт застосовують для виготовлення матеріалів, у яких використовуються деревинні заповнювачі чи інші волокнисті органічні матеріали. Висока адгезія до органічних заповнювачів магнезіальних в'язучих пояснюється нейтральним середовищем при їх гідратації і мінералізуючою дією сольового замішувача. Типовими матеріалами цього типу є композиційні матеріали - ксилоліт ("дерево-камінь", грец.), і фіброліт («волокнистий камінь», грец.), де в якості заповнювачів застосовують відповідно деревинну тирсу і стружку. Ксилоліт як матеріал для підлог характеризується міцністю, пружністю, низькою тепло- і звукопровідністю, стійкістю до біопшкоджень, дії масел, органічних розчинників, низькою стираністю. Магнезіальний фіброліт - плитний матеріал, який не потребує спеціальної мінералізації деревної стружки розчинами солей і має більш високу міцність ніж цементний.

Промисловістю засвоєне виробництво бішофітового бруса («екобрусу») – біостійкого матеріалу на основі магнезіального в'язучого, деревних відходів і бішофіту – технічного хлориду магнію. Бішофітний брус має густину 900...1000 кг/м<sup>3</sup>, міцність при стиску не менше 8 МПа, стійкість до згоряння. Брус отримують способом екструзії з розкроюванням на заготовки необхідної довжини.

Із застосуванням магнезіальних в'язучих виготовляють опоряджувальні розчини і вироби. Серед них - ксилолітововолокнисті (скломагнезитові) плити – матеріал на основі суміші магнезіального в'язучого і деревинної стружки, армованого с обох сторін склотканиною. Для ксилолітововолокнистих плит характерні висока гнучкість, міцність, вогнестійкість, водостійкість. Вони призначені для влаштування міжкімнатних перегородок, каркасних стінових панелей, підвісних стель, опалубки, в якості опоряджувального матеріал. За фізико-механічними



показниками скломагнезитові плити перевершують гіпсоволокнисті листи: їх міцність при згині може досягати 16 МПа. Існує досвід отримання теплоізоляційних матеріалів - піно- і газомagneзиту шляхом замішування каустичного магнезиту розчинами хлориду чи сульфату магнезії з введенням піно- або газоутворюючих речовин.

Враховуючи підвищений вміст хімічно зв'язаної води в продуктах гідратації магнезіальних в'язучих речовин доцільне їх використання у бетонах, призначених для біологічного захисту від гама – і нейтронного випромінювань.

## **Лекції 6, 7**

### **Портландцемент**

#### **6.1. Основні поняття і класифікація**

Портландцемент – гідравлічна в'язуча речовина у вигляді порошкового продукту сумісного помелу портландцементного клінкеру з двоводним гіпсом. Різновиди цементу обумовлені нормуванням хіміко-мінералогічного складу клінкеру та додаванням при помелі мінеральних і органічних добавок різного походження і кількості.

Основним компонентом портландцементу є клінкер – продукт випалювання до спікання (1300-1450 °С) сировинної суміші, яка вміщує карбонатну (вапняки, крейда) та алюмосилікатну (глини, мергелі) природну сировину з добавками природного або техногенного походження, що забезпечує утворення в ньому силікатів, алюмінатів та алюмоферитів кальцію з залишковим вмістом склофази.

Згідно з класифікацією ДСТУ Б В.2.7-46 «Портландцемент загальнобудівельного призначення. Технічні умови» за видом і кількістю добавок виділено 5 типів цементу:

- портландцемент (ПЦ I) – без мінеральних добавок;
- портландцемент з добавками (ПЦ II) – з добавкою доменного гранульованого шлаку (6-35 %), з добавкою пуцолани, зола-виносу, вапняку (6-20 %), а також композиційний портландцемент (сумарний вміст доменного гранульованого шлаку, пуцолани не менше 2-х різновидів – 6-35 %);
- шлакопортландцемент (ПЦ III) – з добавкою доменного гранульованого шлаку (36-95 %);
- пуцолановий цемент (ПЦ IV) – з добавкою пуцолани (21-55 %);
- композиційний цемент (КЦ V) – з добавкою доменного гранульованого шлаку (18-60 %) і пуцолани, золи-виносу (10-40 %).

В усі види цементу може бути введено до 5% додаткових компонентів, що містять сульфат кальцію і технологічні добавки. Добавка гіпсу розраховується за вмістом  $SO_3$  по відношенню до всього складу цементу і становить не більше 4% (для шлакопортландцементу не більше 4,5%).

Загальний вміст хімічних добавок у цементі не повинен перевищувати 1,0% за масою (за винятком пігментів та добавок-дехроматорів). Вміст органічних добавок у цементі в розрахунку на суху речовину не повинен перевищувати 0,5 % за масою.

## **6.2. Сировина і паливо для отримання клінкеру і портландцементу**

Носіями основних фазоутворюючих оксидів для отримання клінкеру є карбонатні ( $CaCO_3$ ) і алюмосилікатні ( $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ ) породи.

*Карбонатні породи*, що використовуються для виробництва портландцементного клінкеру, є базовим компонентом сировинної суміші, оскільки вносять  $CaO$  і складають практично 75% за масою від всієї сировинної суміші.

*Алюмосилікатні породи* вносять до сировинної суміші оксиди  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  і представлені глинами, глинистими сланцями. Глини слід розглядати як конгломерат з багатьох мінералів шаруватої структури загального вигляду  $Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot nH_2O$  при різному вмісті молекул води або гідроксильних груп. Серед типових представників глинистих мінералів є каолінит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , галуазит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  та монтморилоніт, в якому вміст оксидів коливається в досить широких межах.

*Глинисто-карбонатна сировина* використовується у вигляді мергелів – порід осадового походження, які вміщують глинисту і карбонатну складові. Обов'язковою умовою їх утворення є одночасне осадження глинистого і карбонатного матеріалів. Залежно від породоутворюючого карбонатного мінералу визначають вапнякові і доломітові, залежно від складу некарбонатної частини – глинисті, кременисті, гіпсові, алевритові і т.ін. Мергелі, які містять 75-80%  $CaCO_3$ , називають цементними або натуральними.

*Корегуючі компоненти сировини для клінкеру* можуть бути природними та техногенними продуктами і забезпечувати відповідність складу сировинної суміші розрахунковим показникам.

*Мінералізатори* додаються в сировинну суміш в невеликій кількості – від 0,1 до 1,0% для сприяння заданому розвитку процесу мінералоутворення,

перш за все синтезу аліту. Найбільш ефективними мінералізаторами є солі фтористої кислоти  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , а також кремнефтористі солі  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{CaSiF}_6$ ,  $\text{MgSiF}_6$ .

*Легуючі* добавки відносять до мікрододатків, що вводяться в кількості від 0,1 до 1,0% для впливу на формування дефектної структури клінкерних мінералів, перш за все трикальцієвого силікату  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , що сприяє підвищенню гідратаційної активності, в тому числі – підвищенню ранньої міцності цементного каменю. Прикладом легуючої добавки є  $\text{BaSO}_4$ .

*Додаткові матеріали* для виробництва портландцементу і його різновидів використовують при сумісному помелі з клінкером. До них відносяться активні мінеральні та деякі інертні добавки різного походження. Разом з клінкером вони регламентують речовинний склад цементу. Природний двоводний гіпс, без добавки якого не існує сучасного портландцементу, розраховується як добавка понад 100% речовинного складу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46.

*Активні мінеральні добавки* здатні до хімічної взаємодії з продуктами гідrataції тверднучого цементу, в результаті чого забезпечуються деякі зміни у властивостях цементу. Такі добавки мають штучне (шлаки металургійного виробництва, зола-винесення, мікрокремнезем, метакаолін) і природне походження (діатоміти, трепели, опоки, глієжі, вулканічні добавки) та різну хімічну природу.

*Паливо* витрачається на основний технологічний процес – отримання клінкеру – і використовується у вигляді твердих, рідких та газових його різновидів. Загальна частка енерговитрат у процесі виробництва цементу сягає близько 30-40% собівартості готового продукту. Питома витрата палива на тону клінкеру характеризує технологічний рівень виробництва цементу в цілому.

В світовій практиці паливо ділять на:

- *первинне* – газ природний, кам'яне вугілля, буре вугілля, мазут, сланці;
- *вторинне* – гумові шини, побутове та промислове сміття, паперові та деревні відходи

Доцільність вибору палива визначається розташуванням підприємства по відношенню до наявності енергоносія. В свою чергу це визначає умови подання палива в технологічну систему.

Використання твердого палива потребує організації вуглепідготовчого відділення, де вугілля підлягає помелу, а його використання у вигляді

тонкомеленого продукту – вугільного пилу – відповідних засобів щодо забезпечення техніки безпеки, оскільки він є вибухонебезпечним.

Загалом екологічні проблеми сучасності безпосередньо торкнулися цементного виробництва як такого, що наносить суттєвий негативний вплив на навколишнє середовище. Аналіз проблеми щодо використання вторинного палива свідчить про те, що у процесі випалу в цементних печах створюється можливість безпечно і без одержання побічних продуктів спалювати практично всі види горючих відходів у значних об'ємах. Найбільш реалізованим є використання зношених шин.

### **6.3. Основи технології і процеси, що супроводжують виробництво портландцементу**

В технологічному процесі виробництва портландцементу виділяються два основних блоки операції:

- отримання портландцементного клінкеру шляхом високотемпературного випалювання підготовленої сировинної суміші;
- отримання портландцементу шляхом помелу клінкеру разом з гіпсом та мінеральними добавками природного або штучного походження.

Спосіб отримання цементу визначається умовами підготовки сировини для виробництва клінкеру - мокрий, сухий, комбінований:

- *мокрий спосіб* передбачає здійснення помелу сировинних матеріалів у водному середовищі з отриманням сировинного шламу;
- *сухий спосіб*, за яким підготовка сировини полягає в її зневодненні шляхом висушування і отримання сировинного борошна;
- *комбінований спосіб* поєднує мокрі умови отримання сировинного шламу з подальшим його частковим зневодненням та отриманням сировинних гранул.
- до особливостей мокрого способу слід віднести високу ступінь гомогенізації сировини за рахунок попереднього приготування глиняної суспензії та сумісного мокрого помелу з вапняком з наступним витримуванням в шламбасейнах, де здійснюється корегування сировинного шламу у відповідності з розрахунковими даними.
- до особливостей сухого способу слід віднести технологічне скорочення процесу випалювання за рахунок відокремлення його частини в систему циклонів і кальцинатора.

Серед загальних ознак слід вважати позитивним для сухого способу зменшення затрат теплової енергії порівняно з мокрим способом. В свою чергу мокрий спосіб забезпечує максимальну однорідність сировинної суміші, що позначається на якості і стабільності властивостей клінкеру.

В цілому виробництву портландцементу притаманні той же набір технологічних операцій і та ж послідовність їх здійснення, що є характерними для виробництва всіх мінеральних в'язучих речовин:

- підготовка сировини;
- високотемпературна обробка сировини;
- переведення продукту випалювання в тонкодисперсний стан.

#### **6.4. Фізико-хімічні процеси, що супроводжують підготовку сировинних матеріалів**

Всі підготовчі операції передбачають забезпечення підвищеної реакційної здатності вихідних матеріалів у подальших процесах клінкероутворення шляхом їх сумісного тонкого помелу в млинах. Під впливом механічної енергії за рахунок тертя та співудару часточок кристалічних речовин, якими є вапняк та глина, виникає високозбуджений стан речовини, в якому вона характеризується підвищеною здатністю до хімічних реакцій.

За участю води в процесі тонкого подрібнення в млинах мокрого помелу на поверхні зерен алюмосилікату та домішок кварцу виникають аморфізовані утворення, які сприяють забезпеченню кінетичної стійкості системи, гомогенності сировинного шламу. Введення органічних поверхнево-активних комплексів при помелі та гомогенізації шламу, крім забезпечення зменшення водовмісту, сприяє додатковому утворенню активних центрів на поверхні мінеральних часток, що теж підвищує їх активність в подальших процесах спікання.

При підготовчій операції за сухим способом, крім помелу, відбувається високотемпературна обробка сировинної муки в циклонах і теплообмінниках-кальцинаторах. Під дією відхідних з клінкеровипалювальної печі газів температурою 800-900 °С поряд з втратою сировиною вільної води відбувається виділення хімічно зв'язаної води з алюмосилікатної породи, перетворення мінералів глини стабільної кристалічної структури в продукти дегідратації аморфізованої (нестабільної) структури.

При цьому можлива часткова декарбонізація вапняку з утворенням оксиду кальцію, активного до процесів спікання.

Такі процеси здійснюються як за рахунок теплоти відхідних з печі газів так і штучно підведеної в спеціальні кальцинатори (декарбонізатори) при додатковому спалюванні палива або отриманого при охолодженні клінкеру.

## 6.5. Процеси при випалюванні клінкеру

Різниця в сухому і мокрому способах виробництва цементу визначає тільки особливості конструкції обертових печей для випалювання клінкеру, але залишає однаковими високотемпературні процеси в системі. При сухому способі частина процесів відбувається поза межами печі (дегідратація, часткова декарбонізація), за рахунок чого піч може бути скороченою. За мокрим способом в піч подається сировинний шлам вологістю 35...40 % і відповідно в печі відбуваються процеси всього циклу від зневоднення за температурою 110...550 °С до повного спікання при 1450 °С.

Хімізм процесів при випалюванні полягає у взаємодії між лужноземельним оксидом CaO та кислим ( $\text{SiO}_2$ ) і амфотерними ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) оксидами, що протікає через розплав та шляхом твердофазових реакцій.

Шлам попадає в обертову піч з її «холодного» кінця і під дією димових газів з температурою до 1100 °С його часточки розміром від 5 до 100 мкм нагріваються до температури 300-400 °С, віддаючи вільну вологу (зона сушіння).

При пересуванні суміші далі в напрямку гарячого кінця печі з неї вигоряють органічні домішки та розпочинається дегідратація глинистих мінералів при температурі 500-800 °С (зона підігріву).

При температурі теплоносія 1250-1600 °С сировина нагрівається до 950 °С, різко зростає інтенсивність розпаду карбонату кальцію вапнякової породи з утворенням оксиду кальцію (зона кальцинування), активного до участі у подальших високотемпературних процесах взаємодії з кислим та амфотерними оксидами.

З підвищенням температури сировини до 1000-1100 °С розпочинаються твердофазові реакції в системі активних оксидів з утворенням  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що супроводжується виділенням енергії – до 420 кДж на кг клінкеру (зона екзотерії). Інтенсифікується подальше утворення  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  насичується оксидом кальцію і утворює  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  а

потім і високоосновний  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При цьому температура матеріалу зростає до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  і в ньому розпочинаються процеси спікання і часткового утворення розплаву (зона спікання).

При температурі  $1300\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$  розплав характеризується дуже низькою в'язкістю ( $0,03\text{-}0,4\text{ Па}\cdot\text{с}$ ), в нього переходять  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , а потім і  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , доля розплаву становить  $25\text{-}30\%$ . Складаються умови для утворення  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  за рахунок того, що весь вільний залишковий оксид кальцію насичує двокальцієвий силікат.

Для зменшення енерговитрат внаслідок випалювання за температури  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  використовують добавки-мінералізатори (руда, недогарки, кремнефтористий натрій), які сприяють зниженню температури утворення розплаву, зменшенню його в'язкості.

На останній ділянці печі в клінкері проходять дуже важливі фізико-хімічні процеси під впливом охолоджуючого повітря, яке забезпечує зменшення його температури до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (зона охолодження). Чим інтенсивніше проходить охолодження, тим ефективніше здійснюється мінералоутворення. Після проходження зони охолодження в печі клінкер подається в холодильник, де його температура різко знижується до  $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 6.6. Хімічний і фазовий склад клінкеру

*Хімічний склад клінкеру* передбачає оцінку за вмістом оксидів. Оксидна форма цих елементів приймається в якості характеристики хімічного складу клінкеру в таких межах, %:  $\text{CaO}$  –  $62\text{-}65$ ,  $\text{SiO}_2$  –  $22\text{-}24$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $4\text{-}8$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $0,2\text{-}5$ ,  $\text{MgO}$  –  $0,5\text{-}5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  –  $0,5\text{-}1,5$ ,  $\text{MnO}$  –  $0,1\text{-}0,3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  –  $0,1\text{-}0,3$ ,  $\text{SO}_3$  –  $0,1\text{-}1,5$ .

Кожний з оксидів приймає участь у високотемпературних процесах, виконує певні функції при формуванні клінкеру і впливає на властивості цементу.

Оксид кремнію  $\text{SiO}_2$  приймає участь в кількісній координації навколо кальцію, що визначає основність силікатів кальцію і відповідно прояв ранньої або більш пізньої міцності; сприяє підвищенню водо- та корозійної стійкості цементу.

Оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сприяє створенню розплаву при формуванні клінкеру, відповідає за терміни тужавлення цементу і прискорене тверднення; знижує морозостійкість та сульфатостійкість цементу.

Оксид заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  теж виконує функції плавня, а при мінералоутворенні поводить себе подібно оксиду кремнію і сприяє підвищенню міцності цементу в часі та його корозійної стійкості.

Оксид магнію  $\text{MgO}$  є одним з найбільш небезпечних для портландцементу при наявності у підвищеній кількості у вільному стані, призводячи до розвитку деформаційних процесів при твердненні.

Оксиди калію і натрію (луги)  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  приймають участь у створенні розплаву, погіршують гідратацію силікатної складової клінкеру, утворюють висоли при твердненні, викликають деструкцію бетону при наявності в заповнювачі активного кремнезему, з яким вони взаємодіють, в зв'язку з чим контролюються за вмістом в глинистій сировині, до складу якої вони, головним чином, входять.

Оксид марганцю  $\text{MnO}$  здатний замінити оксид заліза в мінералах клінкеру, виконуючи його функції.

Оксид фосфору  $\text{P}_2\text{O}_5$  сприяє інтенсифікації тверднення, але є небезпечним при перевищеній кількості (понад 2 %), гальмує кристалізацію високоосновних силікатів.

*Фазовий і мінералогічний склад клінкеру визначається неоднорідністю системи, існуванням різних фаз. Фаза характеризується наявністю поверхні, яка відокремлює речовину однієї структури з однаковими властивостями від іншого утворення. При утворенні клінкеру окремими фазами можна вважати скловидний високотемпературний розплав і мінеральні кристалічні утворення в певних оксидних системах, їх тверді розчини.*

Основними клінкерними фазами є тверді розчини, які умовно узагальнені як аліт, беліт і проміжна алюмоферитна фаза, переважно у вигляді трикальцієвого алюмінату та алюмоферіту кальцію, що входять до склофази.

Трикальцієвий силікат  $\text{C}_3\text{S}$  (аліт) – найважливіший мінерал клінкеру, який «забирає» на себе основну частину оксиду кальцію, що постачається вапняковою сировиною, входить до складу алітової фази і забезпечує міцність цементу. В умовах земної поверхні термодинамічно нестабільний, що в значній мірі визначає його високу реакційну активність. Типовим вмістом аліту в рядових клінкерах вітчизняних цементних заводів можна вважати 50-64 %.

Двокальцієвий силікат  $\text{C}_2\text{S}$  (беліт) – найбільш насичений кремнеземом мінерал клінкеру, що утворює белітову фазу і характеризується уповільненим



набором міцності, яка в значній мірі проявляється з часом. Вміст алітової і белітової фаз може становити до 85 % складу клінкеру.

Трикальцієвий алюмінат  $C_3A$  – мінерал клінкеру, що має перевагу за вмістом перед існуючими в алюмінатній фазі менш насиченими кальцієм утвореннями.  $C_3A$  дуже активний до взаємодії з водою, його присутність визначає дуже швидке тужавлення, ранню міцність цементу і слабку протидію сульфатній корозії.

Для отримання оптимального мінерального складу клінкеру потрібна мінімізація вмісту трикальцієвого алюмінату, в рядових клінкерах вітчизняних заводів він присутній в кількості 5-8 %.

Чотирикальцієвий алюмоферит  $C_4AF$  – складова клінкеру, яка тільки наближено відповідає мінералу такого виду, що може виділятися у вигляді кристалів і входити до склофази. Досить активно взаємодіє з водою, швидко тужавіє, але повільно набирає міцність. Найчастіше мінерали цієї групи не відокремлюють від склофази, загальний вміст якої в клінкері коливається в досить широкому діапазоні від 4 до 15, а іноді до 25 %.

Склофаза утворюється за рахунок тієї частини клінкерного розплаву, яка не увійшла до складу мінералів, а при різкому охолодженні перейшла в скловидний стан. Основними складовими цієї фази є  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ , але до неї входять і такі незначні домішки, як  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$  і луги  $Na_2O$ ,  $K_2O$ . Розупорядкованість структури скла, умови отримання визначають рівень внутрішньої енергії і відповідно високу активність до хімічних процесів при гідратуутворенні. До склофази частково залучаються оксиди  $MgO$  та залишкового  $CaO$ .

## 6.7. Дисперсність цементу

Технологічний процес отримання цементу завершується типовою для виробництва всіх в'язучих речовин операцією – сумісним помелом його компонентів: клінкеру, гіпсу, мінеральних добавок. Клінкерні гранули мають розмір 20-60 мм, подрібнений попередньо гіпс практично має такі ж фракції.

Загальними характеристиками якості помелу є оцінка дисперсності цементу за його питомою поверхнею, що визначається приладами-поверхнемірами, наприклад прилад Блейна, та за залишками на контрольних стандартних ситах з розміром отвору 0,2; 0,08; 0,06 мм.

Дисперсність цементу впливає практично на всі його властивості, в тому числі найбільш суттєво на інтенсивність тверднення. Згідно з ДСТУ Б

В.2.7-46 рядові цементы мелють до отримання продукту, що має залишок на ситі 008 до 15 %, практично – 6-8%. Це відповідає значенню питомої поверхні в межах 2500-3000 см<sup>2</sup>/г. Для цементів високої ранньої міцності передбачається більш тонкий помел: залишок на ситі 008 складає 2-4 %, питома поверхня 3500-4500 см<sup>2</sup>/г.

Значна частка енергії, що надається на помел, не використовується корисно, переходить в теплову і витрачається марно на уникнення агрегації. Крім того, за рахунок підвищення температури портландцементу при помелі виникає небезпечна можливість перетворення двоводного гіпсу сировини в напівгідрат – будівельний гіпс. Його присутність в кінцевому продукті помелу впливає на скорочення терміну тужавлення, виникає явище «*хибного тужавлення*».

### **6.8. Зберігання, пакування, контроль якості цементу**

У відповідності з виробничими потужностями цементних заводів передбачаються ємкості для зберігання цементу. За допомогою транспортної системи, яка може включати різні типи передавальних пристроїв ( камерні та пневмогвинтові насоси, елеватори, аерожолоби та ін.) цемент подають для зберігання в силосний склад. Його ємкість розрахована на 7-10 - добову виробничу потужність підприємства.

Цементний порошок здатний до комкування, для його уникнення силоси обладнані спеціальними пристроями для аерації і розрихлення. Допустимий час зберігання цементу до його використання без погіршення якості – не більше 60 діб для рядових цементів і не більше 45 діб для цементів з високою ранньою міцністю.

Для транспортування цементу залізницею передбачаються спеціалізовані вагони-хопери ємкістю 60 т цементу, які завантажуються за допомогою пневмотранспорту протягом 15-20 хвилин. Сучасні цементні заводи обладнані пакувальними технологічними лініями, на яких здійснюється упаковка цементу в клапанні паперові мішки масою 25 кг.

Контроль якості цементу є складовою загальної системи контролю якості виробництва за сертифікованими світовими системами, наприклад системою ISO. Контроль якості цементу охоплює такі складові, як перевірку якості сировини у відповідності з нормативними вимогами, метрологічне забезпечення роботи обладнання, визначення нормованих стандартами властивостей продукції. Постачальник супроводжує цемент документом

якості, в якому зазначається тип цементу, вміст мінеральної добавки, його активність при пропарюванні, дисперсність, а також дату виготовлення продукції і номер партії. Цементні заводи для здійснення контролю якості продукції мають в своєму складі лабораторії, оснащені відповідним обладнанням для випробувань.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Дайте визначення портландцементу і портландцементного клінкеру.
2. Надайте основний мінералогічний склад портландцементного клінкеру.
3. Наведіть типи цементів загальнобудівельного призначення згідно ДСТУ Б В.2.7-46.
4. Які основні сировинні матеріали використовуються при виробництві портландцементного клінкеру?
5. Наведіть переваги і недоліки способів виробництва портландцементного клінкеру.
6. Наведіть основні процеси, які протікають в кожній зоні випалювальної печі.
7. Назвіть вплив оксидів клінкеру на його властивості.
8. Надайте мінералогічний склад клінкеру.
9. Наведіть основні показники дисперсності цементу.
10. Який допустимий термін зберігання цементу в мішках до його використання.

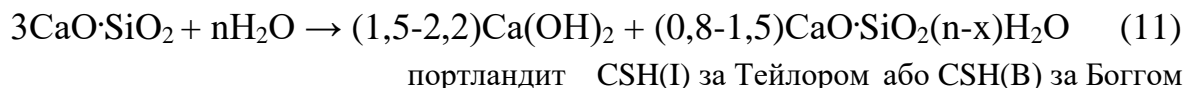
## **Лекція 8, 9**

### **Гідратація і тверднення портландцементу**

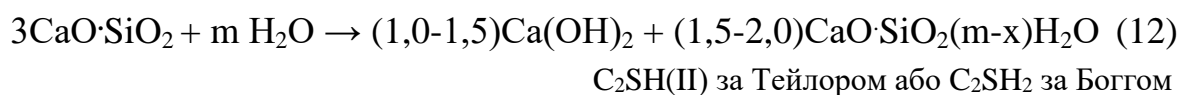
Взаємодія портландцементу з водою – складний фізико-хімічний процес, який приводить до зміни будови речовини цементних зерен, тобто супроводжується зміною їх *фізичного стану* в процесі руйнування кристалічної структури безводних мінералів та скловидної фази і виникненням кристалічної або аморфізованої структури водних утворень. Одночасно змінюється *хімічний склад* речовини – безводні продукти стають гідратами, зменшується їх основність.

$3CaO \cdot SiO_2$  ( $C_3S$ ) – основна складова клінкеру починає взаємодію з водою зразу при контакті з нею в нормальних умовах (температура  $20 \pm 2$  °C).

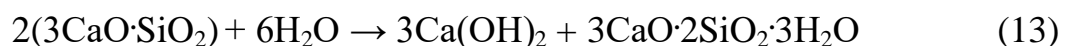
При концентрації в рідкій фазі  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в межах 0,05-1,1 г/л процес іде за схемою:



По мірі насичення рідкої фази портландитом, що відповідає максимальній концентрації 1,25 г/л в таких температурних умовах, зменшується кількість утвореного портландиту, а основність гідросилікатної фази відповідно збільшується:



В умовах підвищеної температури в межах 30-50 °С реакція іде за схемою:



Тепловологісна обробка системи ( $\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ) при температурі 60-100 °С супроводжується утворенням високоосновних гідросилікатів загального виду  $\text{C}_2\text{SH}_2$ .

В автоклавних умовах при температурі 172-184 °С та надлишковому тиску до 1,6 МПа утворюються найбільш високоосновні гідросилікати  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  та навіть  $\text{C}_3\text{SH}_{1,5}$ . Але такі утворення в присутності кремнезему  $\text{SiO}_2$  завжди зменшують основність, переходячи в низькоосновні гідросилікатні фази тоберморитової групи  $\text{CSH}(\text{I})$ .

$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) – другий компонент силікатної складової клінкеру, взаємодія якого підпорядкована таким же залежностям від умов, як і гідратація  $\text{C}_3\text{S}$ , але починається менш активно і протікає значно повільніше. Відповідно портландит утворюється в меншій кількості, а гідросилікати за складом відносяться до низькоосновних:



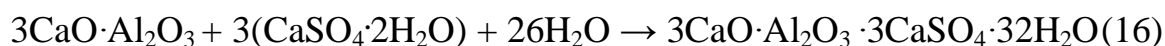
$\text{CSH}$ -фаза представляє собою рентгеноаморфну або субмікрокристалічну (слабозакристалізовану дрібнокристалічну) речовину

перемінного складу. Гідросилікатні продукти гідратації аліту і беліту описуються як пластинчасті утворення, що скручуються в голчасті волокна довжиною від 0,1 мкм з діаметром менше 50 нм, здатні утримувати воду. Їх з'єднання між собою подібне замку, що забезпечує міцність тверднучій системі. На противагу аморфізованій структурі гідросилікатів портландит кристалізується у вигляді крупних пластинчастих утворень псевдогексагональної форми площиною до 120 мкм.

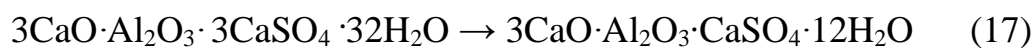
$3CaO \cdot Al_2O_3$  взаємодіє з водою з більшою швидкістю, ніж силікати кальцію, але за іншим механізмом. У нормальних умовах безводний алюмінат перетворюється в найбільш обводнений гідроалюмінат за схемою:



Гідроалюмінати кальцію формуються досить швидко у вигляді тонких пластинок, які вкривають собою зерно безводного мінералу, «запаковуючи» біля нього воду і призводячи до миттєвого тужавлення системи. Для запобігання такого явища і використовується в складі портландцементу двоводний сульфат кальцію – найчастіше у вигляді природного гіпсу. Він приймає участь у взаємодії з алюмінатом кальцію з утворенням тригідросульфоалюмінату кальцію – аналога природного мінерала еtringіту за реакцією:



Еtringіт формується як кристалічна речовина у вигляді тонких призматичних голок різної довжини діаметром від 0,06 до 1 мкм, що утворюють оболонку навколо зерна  $C_3A$ , здатної зменшити доступ води до нього. Таким чином, процес гідратації алюмінатної фази уповільнюється. Але процес формування еtringіту суттєво залежить від концентрації іонів  $SO_4^{2-}$  та наявності  $Ca(OH)_2$  в системі. При меншій концентрації  $SO_4^{2-}$  утворений еtringіт перекристалізовується в продукт, менш насичений гіпсом – гідромоносульфоалюмінат:



Для ефективного тверднення важливим є забезпечення рівноваги між продуктами гідратації  $C_3A$  в присутності гіпсу – еtringітом,

гідромоносульфоалюмінатом, гідроксидом кальцію та гідроалюмінатними фазами.

Гідратація  $C_3A$  в присутності інших солей та вуглекислоти повітря може проходити з утворенням гідрохлоралюмінатів  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  (сіль Фріделя) та гідрокарбоалюмінатів кальцію –  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ .

$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  при гідратації диспергується на дві складові – алюмінат і ферит кальцію, які потім утворюють гідрати, що загалом відображується реакцією гідратації:



Вважається, що оксид заліза може входити до структури гідроалюмінатів і утворювати тверді розчини загального виду  $3CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3)6H_2O$ ;  $4CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3)13H_2O$ .

Присутня в  $C_4A F$  алюмінатна складова при наявності гіпсу поводить себе подібно фазі  $C_3A$  і гідратація приймає схему розвитку з утворенням фероетрингіту  $3CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3)_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , який в літературі визначений як AFt – фаза (гідросульфоалюмоферит – *трисульфат*). При зменшенні концентрації сульфатіонів AFt – фаза перетворюється в гідрат з меншим вмістом  $CaSO_4$  і води загального виду  $3CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3)_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ , відомий як AFm – фаза (гідросульфоалюмоферит – *моносульфат*).

Процеси перекристалізації наведених фаз супроводжуються змінами в структурі тверднучої системи, що може привести до внутрішніх напружень та навіть руйнування каменю.

*Склофаза* вміщує, головним чином, оксиди алюмінію та заліза при наявності залишкових домішкових оксидів, що не увійшли до структури мінералів клінкеру. Її гідратація проходить виключно в умовах лужного середовища, утвореного портландитом, відповідно дещо затриманіше інших складових з урахуванням високої щільності скла. При взаємодії склофазы з водою в таких умовах утворюються тверді розчини з  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  та  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ , а також гідроалюмосилікати групи гідрогранатів загального виду  $3CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ .

### Запитання для самоконтролю:

1. Назвіть основні продукти гідратації силікатної складової клінкеру.

2. В чому відмінність продуктів гідратації силікатної складової клінкеру при різних умовах (температура, вологість)?

3. Які новоутворення формуються при гідратації алюмінатної складової клінкеру?

4. Назвіть особливості гідратації склофази.

## Лекція 10

### Будівельно-технічні властивості портландцементів

*Істинна та середня густина.* Ці показники важливі для врахування при проектуванні рецептури бетону, а також для визначення розрахункових характеристик силосних складів цементу. Істинна густина цементів становить 3,0-3,2 г/см<sup>3</sup>. При розрахунках складів приймається, що цемент має середню (насіпну) густину 1200-1300 кг/м<sup>3</sup>.

*Водопотреба.* Залежно від складу та якості помелу водопотреба тіста нормальної густоти становить 24-28 %. Найменшою водопотребою характеризується цемент типу ПЦ I, в якому відсутні мінеральні добавки. Зміна показника досягається використанням поверхнево-активних речовин, які здатні до водоредукуючої дії в межах зменшення водопотреби на 18-40%.

*Терміни тужавлення.* Регламентуються ДСТУ Б В.2.7-46, визначаються за методиками ДСТУ Б В.2.7- 185 та ДСТУ EN 196-3:2007 і обмежуються початком втрати пластичності тіста нормальної консистенції не раніше 60 хв та переходом тіста в камнеподібний стан не пізніше 10 год. Регулюються шляхом обов'язкового використання в складі цементу двоводного сульфату кальцію у вигляді природного двоводного гіпсу. Дуже важливим є визначення кількості гіпсу, що додається в цемент – вона підбирається в перерахунку за вмістом SO<sup>3</sup> для кожного складу клінкеру і цементу експериментально відповідно можливого розвитку процесів гідратації.

*Активність і міцність.* Міцність цементного каменю характеризує його опір механічному навантаженню стисканням, згином, розтягом. Міцність цементу є кінетичною характеристикою, оскільки має тенденцію до зміни в часі. Результат взаємодії цементу з водою, визначений міцністю, характеризує його активність. Стандартами різних країн прийнято вважати контрольними строками для характеристики міцності (активності) цементу 2, 7, 28, а іноді і 90 діб тверднення.

Для будівельно-технічної оцінки якості цементу важливо відрізнити дві характеристики міцності: проектна міцність у визначений термін тверднення і інтенсивність набору міцності в часі.

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-46 міцність цементу оцінюється марками, які можуть бути 300, 400, 500 (позначення в кгс). При цьому цементи марок 400 і 500 можуть характеризуватися як звичайні та як швидкотверднучі за показниками міцності на 2 добу, позначатися марками 400Р та 500Р.

В Україні адаптована європейська норма на цемент ДСТУ EN 197-1, згідно з якою міцність цементів оцінюється за класами 32,5; 32,5R; 42,5; 42,5R; 52,5; 52,5R (позначення МПа, R – швидкотверднучі).

Марку визначають за методикою ДСТУ Б В.2.7-187 або ДСТУ EN 196-1:2007 як показник міцності при стиску зразків з цементно-піщаного розчину 1:3. Згідно з ДСТУ EN 197 клас міцності - це стандартна міцність при стиску зразків цементу в віці 28 діб, яку визначають згідно з ДСТУ EN 196-1 і яка повинна бути гарантована ймовірністю не менше ніж 95 %.

Основний вклад в міцність забезпечується гідросилікатами кальцію, які утворюються не відразу в повному об'ємі через різну інтенсивність гідратації  $C_3S$  і  $C_2S$ . Цементи з максимальним вмістом  $C_2S$  в клінкері називаються білітовими, а їх властивості враховуються при такому призначенні, де необхідні уповільнений набір міцності і мінімальне тепловиділення при твердненні. Цементи з максимальним вмістом  $C_3S$  є алітовими і використовуються при необхідності забезпечення високої ранньої міцності, при цьому можливість зростання міцності практично вичерпується до 1 року.

Алюмінатна складова цементу приймає участь у формуванні міцності за рахунок активної взаємодії з гіпсом і утворення еtringіту та моносульфоалюмінату. Її позитивна роль вичерпується на початковому періоді тверднення, а можлива негативна пов'язується з утворенням вторинного еtringіту в затверділому матеріалі.

*Адгезія.* Характеризується зчепленням двох різнорідних за складом речовин. Якщо речовини однорідні за складом, таке зчеплення називають когезією, яка визначається дією сил міжмолекулярного притягання, утворенням хімічних зв'язків. Кількісно адгезія визначається роботою, яку потрібно витратити на розділення двох тіл. Така робота розраховується на одиницю площі контакту тіл та залежить від того, яким чином здійснюється їх розділення – зсувом чи відривом. Для цементних систем адгезія визначається методом відриву. За вказаною властивістю портландцемент належить до групи найкращих в'язучих речовин.



*Деформативні властивості.* Здатність затверділого цементу в залежності від вологості зовнішнього середовища зменшуватись або збільшуватись в об'єму з намаганням усереднення з ним власного водовмісту пояснюється його пружно-в'язкими властивостями, а деформації, що виникають в такому разі, відносяться до *власних зворотніх*. Повне висушування водонасиченого зразка до нульової вологості супроводжується деформаціями, які називають *повними незворотніми*. Така деформація значно вища, ніж заміряна в умовах зберігання зразків при вологості 50-60%.

Основна усадка проходить протягом 3-4 місяців з максимальною інтенсивністю в перший місяць і може досягати 3-5 мм/м. За узагальненими даними О.Є.Шейкіна, деформація усадки становить на 7 добу – 0,25-0,5 мм/м; на 28 добу – 0,5–1,0 мм/м; на 180 добу – 0,6-1,3 мм/м; на 360 добу – 0,7-1,4 мм/м. За даними Мюллера камінь з цементного тіста може мати і досить велику деформацію усадки – до 7 мм/м, цементний розчин – 2,5 мм/м, рядовий важкий бетон – 0,5 мм/м.

Серед головних усадки цементного каменю відзначають характер порової структури. Виділення води з крупних пор не призводить до усадки. В мікропорах геля та капілярних порах при виділенні води підвищуються сили поверхневого натягу, які спричиняють стягнення капілярів, подальшу усадку і можливе тріщиноутворення при остаточному виділенні води висушуванням (незворотні деформації).

Крім порової структури, на розвиток деформацій впливає мінералогія клінкеру і відповідно – характер новоутворень: портландит сприяє зменшенню усадки за рахунок своєї кристалічної структури, високообводнені гідросульфоалюмінати – її збільшенню також, як і гелеподібні гідросилікати кальцію. Високоосновні гідросилікати, які утворюються при автоклавній обробці дають меншу усадку, ніж низькоосновні.

Деформації, що виникають під дією зовнішнього навантаження, називаються пружними, а довготривала дія такого навантаження викликає *деформації повзучості*. Вони залежать від модуля пружності цементного каменю – показника його опору зміні форми під дією навантаження. Деформації повзучості стають особливо важливими, коли довготривале навантаження наближується до межі міцності цементного каменю. Наприклад, при напруженні в бетоні до 50-60% його межі міцності повзучість має лінійний характер, тобто стабільна і практично малозначуща. При збільшенні навантаження з'являються мікротріщини, непружні деформації розвиваються інтенсивніше зростання напружень і повзучість

приймає нелінійний характер. При напруженні в бетоні більше 0,8 його граничної міцності він руйнується.

Практика свідчить, що деформації повзучості цементної матриці в бетоні припиняються в межах 2-х років. Їх негативна дія найбільш чутлива в конструкціях, які працюють на згин – збільшується прогин, зменшується попереднє напруження в металі. Позитивний вплив повзучість має для бетону в масивній монолітній конструкції за рахунок зменшення напружень розтягу, які виникають внаслідок усадочних явищ і термонапруження.

*Стійкість цементів проти дії зовнішньої фізичної та хімічної агресії.*

З боку зовнішнього середовища цемент сприймає агресивні навантаження, які можна умовно розділити на дві групи (хоча може бути і сумісний їх вплив):

- фізичні - вогонь та високі температури, від'ємні та знакоперемінні температури, висушування та зволоження;
- хімічні - речовини, здатні до активної хімічної взаємодії з цементом та продуктами його гідратації (вода, кислоти, солі, органічні сполуки та мікроорганізми).

Опір дії фізичним факторам визначають такі властивості цементного каменю, як атмосферостійкість, морозостійкість та жаростійкість.

Хімічні фактори агресивної дії на цементний камінь досить різноманітні, але типовими є карбонізація, сольова, кислотна та мікробіологічна корозія.

*Морозостійкість* цементного каменю визначає його здатність протидіяти багаторазовому поперемінному заморожуванню та відтаванню в насиченому водою стані. Критеріями оцінки морозостійкості є збереженість після певної кількості циклів заморожування-відтавання (25...500 і вище) вихідної міцності при допустимій її втраті та збереженість маси теж при допустимій її втраті. Обмеження умов випробувань на морозостійкість регламентовані стандартами на бетони ДСТУ Б В.2.7-47, ДСТУ Б В.2.7-48 та ДСТУ Б В.2.7-49. Для визначення морозостійкості, крім прямого заморожування при (-)18°C та відтавання зразків у воді при (+15...+20) °C, застосовують прискорені методи з використанням замість води розчину NaCl при заморожуванні до (-)50 °C. Стандартами обмежені втрати міцності та маси, які визначають марку бетону за морозостійкістю після випробувальних циклів.

Деструкція при дії морозу супроводжується змінами в мікроструктурі цементної матриці і макронапруженнями в матеріалі. Вода, що замерзла і збільшилася в об'ємі не одразу створює напруження, утворений лід витискує

незамерзлу одразу воду у вільний поровий простір. Якщо такого простору не вистачає, виникає внутрішній гідростатичний тиск. У випадку перевищення такого тиску міцності на розтяг цементної матриці відбувається деструкція матеріалу. В структурі цементного каменю присутній певний об'єм пор, які не заповнені водою і сприймають її при переміщенні за рахунок гідростатичного тиску, що виникає в процесі заморожування. Це так звані резервні пори, об'єм яких і визначає морозостійкість цементного каменю. Руйнування каменю відбувається тоді, коли об'єм резервних пор малий порівняно з об'ємом утвореного льоду або коли в результаті багаторазових циклів заморожування всі пори поступово будуть заповнюватися водою.

Для цементного каменю джерелом таких резервних пор є пори гідросилікатного гелю, а також контракційні пори, які утворені при гідратації і твердненні цементу. У всякому випадку діаметр таких пор становить менше 1 нм. При недостатній кількості резервних пор цементна матриця може бути насиченою такими порами, які утворюються за рахунок спеціальних повітровтягуючих хімічних добавок групи ПАР. Для уникнення погіршення інших властивостей цементу об'єм таких «штучних» пор обмежується і, як правило, не перевищує 5% в об'ємі бетону.

*Стійкість при нагріванні.* При нагріванні цементного каменю, розчинів і бетонів на його основі до температури вище 200 °С розвиваються досить інтенсивні деструктивні процеси. Портландцементні зразки, прогріті до температури 600...800°C, цілком руйнуються після витримування їх у повітряно-сухих умовах в основному в результаті вторинної гідратації оксиду кальцію з переходом у  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що супроводжується збільшенням об'єму. Саме тому портландцемент за жаростійкістю значно поступається шлакопортландцементу, який утворює при гідратації меншу кількість  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

При безперервному нагріванні до температури 1200 °С міцність цементного каменю складає 35...40 % міцності контрольних зразків. При цьому розвивається значна усадка – до 1 % і більше.

Встановлення визначальної причини руйнування цементного каменю – гідратації оксиду кальцію, що утворюється при нагріванні, - дало можливість розробити основний спосіб підвищення його жаростійкості за рахунок введення в цемент або бетонні суміші тонкомелених мінеральних добавок що хімічно зв'язують  $\text{CaO}$ , не утворюють з мінералами цементу легкоплавких

речовин, є стійкими до впливу високих температур і зменшують усадку цементного каменю при нагріванні.

Специфічним видом руйнування цементного каменю при тепловому впливі є деструкція під впливом вогню в умовах пожежі, яка відбувається в результаті розвитку внутрішніх напружень унаслідок різних за значенням температурних коефіцієнтів лінійного розширення складових цементного каменю, а в бетоні – і заповнювачів. При температурі вище 500 °С підсилюється розкладання гідроксиду кальцію і поліморфне перетворення β-кварцу в α-кварц. Вогнестійкість характеризується тривалістю в часі опору впливу вогню до втрати ним міцності.

*Стійкість до хімічної корозії.* Агресивні середовища можуть бути газоповітряними, рідкими і твердими, які за характером дії розділяються на хімічно і біологічно активні.

*Газоповітряні агресивні середовища* характеризуються певною розчинністю газів у воді, температурою і вологістю. Залежно від концентрації основних агресивних газів їх поділяють на 4 групи – А, В, С і D. Ступінь агресивного впливу газів зростає від групи А до D та залежить від відносної вологості середовища, режим якого поділяють на: сухий (вологість до 60 %), нормальний (61...75 %) і вологий (вище 75 %).

Агресивні для цементного каменю газовиділення характерні для підприємств металургійної, нафтохімічної, коксохімічної та інших галузей промисловості. Найбільш розповсюдженими і агресивними є азот, хлор, хлорводень, сірчаний газ, сірководень. Агресивні гази є, як правило, кислими. Утворення з них кислот відбувається при наявності на поверхні конструкцій або в повітрі крапельно-рідкої вологи.

*Тверді середовища* у вигляді порошоків, аерозолів, пилу можуть здійснювати помітну, а іноді значну агресивну дію на цементний камінь при їх високій розчинності (більше 2 г/л) і гігроскопічності. Залежно від складу пилу у вологому середовищі утворюється кислий чи лужний розчин, що може бути більш агресивним, ніж розчин, отриманий при конденсації у вологому середовищі агресивних парів і газів.

*Рідкими агресивними середовищами* можуть бути природні поверхневі і ґрунтові води, промислові і господарсько-побутові стічні води та інші рідкі продукти. До рідких агресивних середовищ, крім водних розчинів солей, кислот і лугів, відносяться масла, нафтопродукти, розчинники. Для характеристики найбільш розповсюджених рідких середовищ, крім концентрації агресивних речовин, враховуються температура, напір або

швидкість руху біля поверхні конструкцій.

В.М. Москвіним запропоновано класифікацію видів корозії, яка стала класичною.

До *корозії I виду* відносяться процеси, які виникають під дією вод з малою тимчасовою жорсткістю, коли складові цементного каменю розчинюються та виносяться з нього проточною водою. Перш за все вимивається портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  внаслідок його більшої розчинності у воді порівняно з іншими продуктами гідратації цементу. Таку корозію супроводжує поступове розчинення інших, менш розчинних гідратів.

Очевидно, що найбільш стійкими до корозії першого виду є цементи з активними мінеральними добавками, які після тверднення містять мінімальну кількість вільного портландиту та високоосновних гідросилікатів кальцію.

*Корозія II виду* обумовлена протіканням обмінних реакцій між продуктами гідратації цементу і кислотами або солями зовнішнього середовища з утворенням легкорозчинних продуктів або таких, що виділяються у вигляді аморфізованих мас, які не володіють в'язучими властивостями. Характерними різновидами корозії II виду є *кислотна, вуглекисла і магнезіальна корозія*.

*Корозія III виду* розвивається в цементному бетоні від внутрішніх напружень при нагромадженні в порах і капілярах малорозчинних солей. Це може бути як результатом кристалізації продуктів хімічних реакцій, так і процесу кристалізації при поглинанні солей з агресивних розчинів. Найбільш розповсюдженою корозією цього виду є *сульфатна корозія*, що відбувається в цементному камені під впливом аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$ , зв'язаних з катіонами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Різновидами сульфатної корозії є сульфоалюмінатна і гіпсова корозія.

При *сульфоалюмінатній корозії* під дією сульфатних вод у цементному камені утворюється еtringіт – сполука з великим вмістом кристалізаційної води.

Кристалізація еtringіту супроводжується збільшенням об'єму в 4,5 – 4,7 рази. Своєю голчастою формою такі кристали подібні деяким типам бацил, які розповсюджуються з великою швидкістю і викликають хворобу. Подібний швидкий ріст кристалів еtringіту в цементному камені викликає його руйнування («хворобу»), що дало підставу назвати таке утворення «цементною бацилою». Активні (пуцоланові) добавки, хімічно зв'язуючи

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , сприяють у такий спосіб істотному збільшенню сульфатостійкості цементного каменю.

Вирішальним фактором розвитку корозії цементного каменю під впливом сульфатів є вміст  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  в клінкері. Для високосульфатостійкого цементу вміст  $\text{C}_3\text{A}$  мусить бути менше 3%, для сульфатостійкого до 5%. Вміст  $\text{C}_3\text{S}$  у сульфатостійких цементах може як нормуватися (до 50%), так і не нормуватися. В останньому випадку для зв'язування  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у портландцемент вводяться активні мінеральні добавки. Суттєва роль в підвищенні сульфатостійкості цементного каменю належить залізовмісній фазі клінкеру  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , яка утворює стійкі до корозії гідрогранати загального виду  $3\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Як визначаються водопотреба і терміни тужавлення портландцементу?
2. Назвіть марки за міцністю на стиск портландцементу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46.
3. Дайте визначення адгезії портландцементу.
4. В чому відмінність власних зворотніх деформації від повних незворотніх?
5. Назвіть основні чинники підвищення морозостійкості цементного каменю.
6. Назвіть причину руйнування бездобавочного портландцементу при впливі високих температур ( $> 600^\circ\text{C}$ ).
7. Надайте класифікацію основних видів корозії цементного каменю згідно В.М.Москвіну.

## **Лекція 11, 12, 13**

### **Різновиди цементів загально-будівельного призначення**

#### **11.1. Загальні властивості і призначення портландцементу типу ПЦ І**

Цементи цього типу містять 95-100% клінкеру без врахування двоводного гіпсу, який додається понад цим в залежності від мінералогії клінкеру для регулювання термінів тужавлення. Крім того, можливе додання 5% добавок, що виконують функції інтенсифікаторів помелу, прискорювачів

тверднення, пластифікаторів тощо. Регламентуються втрати маси при прожарюванні цементу та нерозчинний залишок, що не повинні перевищувати 5% за масою.

За міцністю при стиску такий цемент характеризується марками 300, 400 і 500, що відповідає його мінімальній міцності в середньому значенні результатів випробувань у віці 28 діб тверднення. При цьому може бути цемент ранньої міцності, що позначається марками 400Р та 500Р, який забезпечує міцність у віці 2 діб тверднення в стандартних умовах відповідно не менше 15 та 20 МПа. Рядові цементні марок 300 і 400 на 7 добу повинні мати міцність відповідно не менше 15 і 20 МПа. Всі інші будівельно-технічні властивості цементів типу ПЦ I фактично визначаються марками.

Найбільш популярним з цементів першого типу для загальнобудівельного призначення є цемент ПЦ I – 500 як такий, що здатний забезпечити максимальну міцність цементної матриці будівельного конгломерату і інтенсивне тверднення. В той же час речовинний склад цементу визначає необхідність врахування його підвищеного тепловиділення при гідратації, здатність до висолоутворення за рахунок вільного портландиту і вибіркоче відношення до зовнішньої агресії (сульфатна та кислотна корозія, вилуговування). Такий цемент рекомендується для високоміцних бетонів, призначених для несучих конструкцій багатопверхових споруд в монолітному будівництві. Слід зазначити недоцільність його використання в бетоні для масивних монолітних конструкцій типу ростверків, фундаментних плит у зв'язку з підвищеним тепловиділенням, небезпечністю виникнення термічних напружень в бетоні і тріщиноутворення. Для таких конструкцій за узгодженням із споживачем регламентується вміст лугів в перерахунку на  $\text{Na}_2\text{O}$ .

При визначенні рівномірності зміни об'єму згідно з ДСТУ EN 196-3 за допомогою кільця Ле Шательє розширення цементів після розміщення зразку у водяній бані та нагріванні до кипіння протягом 3 годин не повинно перевищувати розведення вістря індикаторних стрілок більше, ніж на 5 мм.

Ефективно використовувати цемент першого типу і для рядових бетонів, модифікованих хімічними добавками, які дозволяють суттєво зменшити витрату цементу без погіршення міцності бетону різних конструкцій, в тому числі попередньо напружених.

Цемент першого типу підлягає хімічній модифікації з отриманням ефекту гідрофільності та гідрофобності. Відповідно в позначенні такого

цементу наводяться додаткові літери, наприклад, ПЦ I – 400Р–ПЛ, тобто цемент першого типу марки 400 ранньої міцності *пластифікований*.

Менш затребуваним у будівництві з цементів цього типу є цемент марки 300 як за причини вартості, що визначається високими енерговитратами на отримання клінкеру, вміст якого становить 95%, так і рядових показників міцності, в тому числі ранньої.

Цемент типу ПЦ I є найбільш дорогим, що теж потрібно враховувати при призначенні області його використання, але він став базовим для розробки цементів інших типів, в які введені мінеральні добавки як за економічних, так і технічних вимог загального будівельного комплексу.

## **11.2. Фізико-хімічна сутність дії мінеральних добавок в цементі**

Для розуміння властивостей всіх цементів з мінеральними добавками типів ПЦ-II, ШПЦ-III, ПЦЦ-IV, КЦ-V і вибору їх для використання в залежності від призначення матеріалу, перш за все бетону, слід уявляти роль таких речовин у створенні штучного каменю при твердненні.

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-128, за своїми функціями мінеральні добавки до цементу розподіляються на три групи речовин:

- 1) здатні до слабкої (прихованої) гідравлічності.
- 2) здатні до активної взаємодії з продуктами гідратації цементу;
- 3) інертні до процесів гідратації, але дещо хімічно споріднені з продуктами гідратації цементу.

При цьому такі добавки можуть бути природного (осадового або вулканічного) і техногенного (відходи та побічні продукти промислових виробництв) походження.

В цементному виробництві до речовин з *прихованою гідравлічністю* відносяться доменні гранульовані шлаки, які є найбільш масовим і затребуваним в такому виробництві техногенним продуктом. Така властивість визначається як технологією отримання шлаку в металургійній промисловості, так і його хіміко-мінералогічним складом, і передбачає здатність тонкодисперсної речовини утворювати водостійкий камінь при взаємодії з водою під впливом активізатора у вигляді  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{CaSO}_4$  та сполук лужних металів Na та K.

Склоподібний стан речовини шлаку визначає його придатність до участі в активних хімічних процесах. Шлаки, що вміщують максимальну кількість склофази (до 95%), є найбільш гідравлічно активними.



Хімічний склад доменних шлаків визначається участю CaO у зв'язуванні алюмосилікатної породи загального виду  $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ , що супроводжує родовища залізної руди, і утворенні склофази та відповідних мінералів. В залежності від руди хімічний склад шлаків може змінюватися в досить значних межах, але вони вміщують ті ж оксиди, що присутні в портландцементному клінкері, що є важливим для прояву гідралічності.

Для оцінки придатності доменних гранульованих шлаків до участі в гідратаційних процесах тверднення в'язучої речовини важливими є співвідношення між оксидами, які позначені відповідними модулями.

*Модуль основності* характеризує співвідношення між основними і кислими оксидами.

За цим модулем шлаки називають основними ( $M_o > 1$ ), кислими ( $M_o < 1$ ) або нейтральними ( $M_o = 1$ ). Самостійною гідралічною активністю володіють основні шлаки, а прихованою – кислі шлаки.

*Модуль активності* характеризує співвідношення між глиноземом і кремнеземом.

Гідралічна активність шлаків підвищується зі збільшенням обох модулів.

Для оцінки якості шлаку з врахуванням вмісту в ньому оксиду магнію запропонований *коефіцієнт якості*:

при вмісті MgO до 10%

$$k = (CaO + Al_2O_3 + MgO) / (SiO_2 + TiO_2) \quad (11)$$

при вмісті MgO понад 10%

$$k = (CaO + Al_2O_3 + 10) / (SiO_2 + TiO_2 + [MgO - 10]) \quad (12)$$

Крім пріоритетної ролі у створенні склофази, оксиди приймають участь у кристалізації шлаку. В основних шлаках формуються такі кристалічні фази, як  $\beta$ - $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $\gamma$ - $2CaO \cdot SiO_2$ , геленіт  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , ранкініт  $3CaO \cdot 2SiO_2$ , псевдоволастоніт  $CaO \cdot SiO_2$ , меліліт, монтічеліт. В кислих шлаках утворюються анортит  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , псевдоволастоніт та геленіт. Загальний вміст кристалічної фази в гранульованих шлаках не більше 20%.

Сутність дії шлаку як добавки до портландцементу полягає в його активній участі в процесі структуроутворення (твердненні) за рахунок прояву

гідравлічності в присутності  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що утворюється при гідратації силікатної складової клінкеру, та наявності в цементі гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Друга група добавок до цементу охоплює речовини, що відомі як активні мінеральні, або *пуцолани природного та штучного походження*. Їх гідравлічність оцінюється здатністю до поглинання вапна з концентрованого розчину з утворенням нерозчинних сполук згідно з ДСТУ Б В.2.7-128. Характер дії в цементі добавок цієї групи визначається природою їх основної речовини, а саме наявністю:

- аморфного кремнезему (опока, трепел, діатоміт, мікрокремнезем, «біла сажа»);
- зневодненої (випаленої) глини («цем'янки», глієжі, випалені породи, золи-винесення, метакаолін, деякі паливні шлаки і т.ін.);
- алюмосилікатного скла (всі вулканічні породи – попіл, трас, туф, кислі доменні шлаки, деякі золи).

В результаті реакції між аморфним кремнеземом і портландитом в тверднучому цементі утворюються гідросилікати кальцію, основність яких залежить від температурних умов та концентрації гідроксиду кальцію і може коливатись в межах від 0,8 до 1,5.

В результаті реакції між зневодненою алюмосилікатною складовою випаленої глини і портландитом цементу утворюються гідросилікат кальцію і гідрогеленіт.

Роль мінеральних добавок третьої групи визначається кальцієвою природою їх основної речовини, перш за все у вигляді  $\text{CaCO}_3$ , і оцінюється як наповнювач, що не реагує з цементом при його твердненні або реагує дуже слабо з утворенням гідрокарбоалюмінату кальцію  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  та стимулює утворення еtringіту. Між тим така речовина сприяє розвитку процесів гідратації за рахунок забезпечення «підкладки» для кристалізації новоутворень. Крім того, тонкодисперсні часточки добавки сприяють ущільненню тверднучої системи. В якості таких речовин можуть використовуватися щільні та м'які (крейда, ракушняк) вапняки, мармурове борошно, які відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-128, а також тонкомелений кварцовий пісок.

Охарактеризовані процеси сприяють змінам структури цементного каменю та співвідношенню в складі продуктів гідратації. Це і визначає можливість за їх участю впливати на формування деяких властивостей цементів та отримувати їх різновиди.

### 11.3. Цементи з мінеральними добавками типів ПЦ II та КЦ V

Серед різновидів портландцементу загальнобудівельного призначення представники цих груп є достатньо популярними за декількома причинами:

- зменшення клінкерної складової сприяє зменшенню вартості цементу;
- практично всі добавки є доступними і регіонально визначеними для кожного виробника цементу;
- участь мінеральних добавок забезпечує зміни властивостей в заданому напрямку.

Різноманітність цементів другої (ПЦ II) і п'ятої (КЦ V) груп визначається природою мінеральної добавки та її кількістю.

В технології таких цементів після отримання клінкеру передбачається його подрібнення з подальшим помелом разом з підготовленими добавками, що принципово не відрізняється від загальної технології портландцементу. При поліпшеній розмелюваності добавки вона може вводиться наприкінці помелу клінкеру.

Вимоги до клінкеру для таких цементів не відрізняються від загальних: вміст  $MgO$  не більше 5%,  $SO_3$  не більше 4%. Дисперсність цементів практично завжди підвищена за рахунок участі добавки при помелі. Особливо важливим для її оцінки є показник зернового складу з вмістом тонких фракцій: вміст зерен 5 мкм становить 1,2 – 1,5%, зерен 10 – 20 мкм – 2 – 2,5% , зерен 20-30 мкм - до 30%.

*Ознаки за властивостями.* Насипна густина цементів з добавками знаходиться в межах 800 – 1200 кг/м<sup>3</sup>, вона здатна збільшуватися при їх збереженні до 1300 - 1600 кг/м<sup>3</sup>. Більш легкими є цементи з м'якими пуцоланами у вигляді опоки, трепелу, вулканічних попілу та траса.

Всі цементи цих груп характеризуються підвищеною водопотребою, що є закономірним, особливо при наявності природньодиспергованих таких речовин, як опока, трепел, діатоміт з розвиненою поверхнею часточок та тонкомелених шлаку і золи. Безумовно, така властивість притаманна цементам з максимальною кількістю добавки.

Властивості затверділого цементного каменю визначаються особливостями розвитку процесів гідратації за участю мінеральних добавок, присутністю яких зменшена доля клінкеру. За рахунок цього уповільнюється насичення системи продуктами гідратації, але їх характер залишається таким же, як і в бездобавочному цементі. Поява портландиту  $Ca(OH)_2$

супроводжується його взаємодією з активними мінеральними добавками за схемами, що розглянуті вище з врахуванням природи добавки, і появою додаткових новоутворень в гелеподібному стані. Таким чином, в тверднучій системі можливе зменшення рН, перш за все за рахунок зв'язування гідроксиду кальцію. Відповідно складу послаблюється і інтенсивність утворення гідроалюмінітів і гідросульфоалюмінатів.

Усадочні деформації можуть бути дещо підвищеними для цементів групи ПЦ П/Б, що пояснюється утворенням при твердненні обводненої гелевидної фази і випаровуванням води з капілярів. До такого явища найбільше здатні цементи, що твердіють в повітряно-сухих умовах. Наприклад, повітряна усадка бездобавочного цементу і цементу ПЦ П/АШ з добавкою шлаку майже однакова, а для цементу ПЦ П/П вона підвищується на 45-50%. Саме тому при твердненні таких цементів особливо в початковий період необхідно забезпечувати вологісний режим.

Тепловиділення портландцементів з мінеральними добавками підпорядковується особливостям розвитку процесів гідратації, про які йшлося вище. Загальна кількість теплоти, що виділяється, зменшується зі збільшенням добавки в цементі. Екзотерія дещо зміщується в часі, досягаючи максимуму на 5-7 добу.

За міцністю ДСТУ Б В.2.7-46 передбачає виробництво цементів марок 300, 400, 400Р, 500, 500Р, що визначаються міцністю на стиск за методикою ДСТУ Б В.2.7-187. Досягнення марки при інших рівних умовах забезпечується якістю помелу – як загальною дисперсністю, так і зерновим складом.

Композиційний цемент типу КЦ V (термінологічна відзнака від „портландцемент композиційний» ПЦ П/А-К) містить не менше двох основних компонентів, серед яких обов'язковим є доменний гранульований шлак. Різна активність таких добавок в цементній системі дозволяє регулювати процес тверднення цементів для забезпечення необхідних властивостей. Традиційною композицією для такого цементу є «клінкер-гіпс-шлак – опока (трепел, зола)». Але номенклатура добавок пуцоланової групи може розширюватися, в тому числі разом з використанням додаткових хімічних добавок-модифікаторів. Найбільш ефективним для отримання цементу є сумісний помел всіх компонентів, але з врахуванням високої дисперсності окремих компонентів, їх різну твердість такий помел може бути двостадійним з попереднім помелом клінкеру з гіпсом і подальшим помелом-змішуванням з такими добавками.

Для цементів КЦ V характерні підвищена дисперсність і відповідно підвищена водопотреба, сповільнений набір міцності особливо в ранній період тверднення, але всі загальні властивості цементів з мінеральними добавками притаманні і цементам цього типу. Серед спеціальних властивостей – понижена теплота гідратації і висока сульфатостійкість.

В цілому, група цементів з мінеральними добавками, крім економічної доцільності, стає найбільш технічно ефективною при їх модифікації хімічними сполуками.

Для зменшення водопотреби ефективно використання композиційних цементів в системах, модифікованих водоредукуючими добавками. Для підвищення ранньої міцності доцільно використовувати добавки-інтенсифікатори тверднення, зокрема сульфату натрію, тіосульфату і роданіду: на 7 добу міцність збільшується в межах від 15 до 50%.

Використання модифікованих композиційних цементів сприяє підвищенню атмосферостійкості бетонів і розчинів в умовах поперемінного зволоження і висихання. В групі цементів з мінеральними добавками композиційні різновиди характеризуються підвищеною морозостійкістю в разі їх модифікації хімічними добавками. Це пояснюється створенням дрібнопористої мікроструктури цементного каменю, пори рівномірно розподілені по всьому об'єму каменю, кількість замкнутих і відкритих пор створюється на користь замкнутих. Хіміко-мінералогічний склад продуктів гідратації композиційних цементів визначає і їх стійкість в таких агресивних середовищах, як 5% розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та 15% розчин  $\text{NaCl}$ .

#### **11.4. Шлакопортландцемент типу ШПЦ III**

Шлакопортландцемент (ШПЦ) – гідралічна в'язуча речовина у вигляді продукту сумісного тонкого помелу клінкеру, необхідної кількості двоводного гіпсу і доменного гранульованого шлаку.

Згідно ДСТУ Б В.2.7-46 і EN 197-1 шлакопортландцемент відносять до цементу III типу загальнобудівельного призначення. Розрізняють 3 підтипи ШПЦ в залежності від вмісту гранульованого доменного шлаку, % за масою: А – 36...65, Б – 66...80, В – 81...95.

До речовинного складу ШПЦ, як і інших цементів загальнобудівельного призначення, дозволяють вводити до 5 % за масою додаткових компонентів. Вміст гіпсу в ШПЦ, який враховується понад 100 % речовинного складу і виконує функцію регулятора строків тужавлення, а також сприяє активізації

шлаків, повинен бути таким, щоб масова частка  $\text{SO}_3$  в цементі була не більше 4% , в ШПЦ Ш/В - до 4,5% за масою.

Шлакопортландцемент є одним з найбільш ефективних видів в'яжучих, що досить широко застосовується в будівництві як для монолітного бетону і залізобетону, так і збірних залізобетонних виробів і конструкцій. В значній мірі це пов'язане з тим, що для виробництва ШПЦ паливно-енергетичні витрати на одиницю продукції знижуються в 1,3...2 рази, а собівартість цементу – на 25...30%.

Згідно з ДСТУ Б В.2.7 – 46 для отримання ШПЦ гранульований доменний шлак за хімічним складом повинен містити в сумі за масою не менше ніж дві третини оксидів  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  і  $\text{SiO}_2$ . Решту може складати оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та невелика кількість інших сполук. При цьому співвідношення за масою суми ( $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ) до  $\text{SiO}_2$  повинно становити не менше ніж 1,2.

Для виробництва ШПЦ дозволяється застосовувати гранульовані доменні шлаки, що містять не менше половини за масою склоподібної фази і мають гідравлічну активність.

Поряд зі складом і структурою шлаків на якість ШПЦ впливає також хіміко-мінералогічний склад цементного клінкеру. Найбільший ефект в поєднанні з доменним гранульованим шлаком дає застосування клінкеру з підвищеним вмістом активних мінералів ( $\text{C}_3\text{S}+\text{C}_3\text{A}=65\text{...}75\%$ ). Бажано застосовувати алітові середньоалюмінатні клінкери ( $\text{C}_3\text{S}=60\text{...}65\%$ ;  $\text{C}_3\text{A} \leq 8\%$ ).

Технологічна схема виробництва ШПЦ не відрізняється від подібних схем отримання всіх різновидів цементів з добавками, включаючи підготовчі операції, отримання портландцементного клінкеру, помел ШПЦ, його складування та пакування. Підготовка шлаку передбачає його сушіння до залишкової вологості 1...2%. Сушіння шлаків в барабанних сушарках або апаратах з киплячим шаром виконується при температурах не вище 600...700<sup>0</sup>С. Режим сушіння повинен виключати можливість рекристалізації шлаків, яка знижує їх активність. Тривале нагрівання гранульованого шлаку при температурі 850<sup>0</sup>С знижує його гідравлічну активність майже на 30%.

Залежно від розмелюваності клінкеру і шлаку їх помел до необхідної дисперсності можливий за двома схемами. За першою схемою клінкер попередньо подрібнюють спочатку в окремому млині, а потім вже в другому млині здійснюють його сумісний помел зі шлаком. Така схема раціональна при більш низькій розмелюваності шлаку, ніж клінкеру й одержанні швидкотверднучого шлакопортландцементу. Вона дає можливість забезпечити більш тонкий помел клінкеру, що прискорює тверднення ШПЦ.

Для шлакопортландцементу зі значним вмістом шлаку (до 95%) суттєвий вплив на міцність, перш за все в ранні строки тверднення, чинить тонкість помелу клінкерної складової, а для кінцевої міцності вирішальний вплив має тонина помелу шлаку.

Позитивний ефект досягається при введенні в процесі помелу шлакових цементів добавок-інтенсифікаторів помелу, пластифікаторів і прискорювачів тверднення. Наприклад, введення таких прискорювачів тверднення, як тіосульфат і роданід натрію дозволяє наблизити ШПЦ за швидкістю зростання міцності до швидкотверднучих.

В останні роки при помелі шлаку впроваджуються валкові млини (роллер-преси). Подрібнення в них здійснюється внаслідок пресуючої дії, що створюється гідравлічною системою на матеріал, який знаходиться під валками. Хрупкість доменного шлаку сприяє найбільш ефективному подрібненню під тиском. При цьому можливе зниження витрат електроенергії більше, ніж на 50% порівняно з кульовим млином, що працює в замкненому циклі.

Після помелу ШПЦ зберігають в закритих силосних сховищах, як і портландцемент. Допустимий час зберігання цементу до його використання без погіршення якості – не більше 60 діб для рядових цементів і не більше 45 діб для цементів з високою ранньою міцністю ШПЦ Ш/А- 400Р та ШПЦ Ш/А- 500Р.

Гідратація і тверднення ШПЦ відбуваються повільніше, ніж портландцементу.

Затверділий шлакопортландцементний камінь порівняно з портландцементним характеризується суттєво меншим вмістом  $\text{Ca(OH)}_2$ , і більш щільною гідросилікатною гелевою структурою. Цими особливостями структури значною мірою пояснюються його висока водонепроникність і стійкість до агресивних середовищ, що і визначає область застосування шлакопортландцементу.

Оптимальні властивості шлакопортландцементу набуває при підборі раціонального складу, забезпеченні структури і співвідношення шлакового і клінкерного компонентів цементу, а також їх дисперсності. При цьому під оптимальними властивостями розуміють такі, які відповідають критеріям конкретного призначення при використанні. Очевидно, що склад з максимальним вмістом клінкеру забезпечить максимальну міцність штучного каменю, але такий різновид в групі ШПЦ не сприяє мінімальній екзотермії, що і визначає його використання в бетоні для забезпечення пріоритетності

міцності, наприклад, в збірній залізобетонній конструкції, а не в монолітному бетонному масиві, де потрібна мінімальна екзотерія.

До шлакопортландцементу ставляться такі ж вимоги щодо тонкості помелу, строкам тужавлення, рівномірності зміни об'єму, вмісту MgO в клінкері, як і до портландцементу. Разом з тим будівельно-технічні властивості ШПЦ характеризуються рядом особливостей порівняно з портландцементом: більш низькою густиною ( $2,8...3 \text{ г/см}^3$ ); дещо уповільненим тужавленням і наростанням міцності в початковий термін тверднення.

Для шлакопортландцементів характерна підвищена міцність на розтяг і згин. На відміну від пуцоланового цементу ШПЦ не приводить до підвищеної водопотреби розчинових і бетонних сумішей і, відповідно - до підвищених усадочних деформацій.

Шлакопортландцемент має, як і інші цемента з підвищеним вмістом мінеральних добавок, меншу морозостійкість, ніж бездобавочний портландцемент, але морозостійкість бетонів на його основі можна суттєво підвищити введенням повітровтягуючих добавок, зменшенням В/Ц і більш тривалим твердненням до початку дії морозу. Швидкотверднучий ШПЦ за морозостійкістю наближається до портландцементу. Більш висока морозостійкість характерна для пропарених бетонів за причини інтенсивного розвитку процесу гідратації цементу в таких умовах і формування відповідної структури каменю. Шлакопортландцемент в бетоні забезпечує його надійне зчеплення з металеву арматурою, захищає її від корозії при відповідному співвідношенні клінкеру і шлаку в складі цементу, що дозволяє застосовувати його в залізобетонних конструкціях також, як і портландцемент.

Наведені властивості шлакопортландцементу різних типів дозволяють досить широко і успішно їх застосовується для бетонних і залізобетонних конструкцій наземних, підземних і підводних споруд як в монолітному варіанті, так і при виробництві збірних конструкцій. Цементи, що містять 50...80 % шлаку і більше, використовуються як низькоекзотермічні в масивних гідроспорудах і в спорудах, що піддаються дії агресивних вод при забезпеченні необхідної за проектом міцності, а також при отриманні виробів за заводськими технологіями з тепловологісною обробкою.

Із застосуванням шлакопортландцементу зведені гідроелектростанції Дніпровського каскаду, інші споруди, що відповідають комплексу жорстких умов експлуатації. Є позитивний досвід застосування шлакопортландцементу



для будівництва основ бетонних покриттів автомобільних доріг і аеродромів, конструкцій мостів та ін.

### 11.5. Пуцоланові цементи типу ПЦ І V

Відзнака пуцоланових цементів від цементів другої групи (ПЦ II) полягає у відсутності в їх речовинному складі доменного шлаку, а сумарний вміст пуцолани і вапняку може бути збільшений до 55%. Поділяються на 2 підтипи в залежності від вмісту пуцоланових добавок, % за масою: А – 21...35, Б – 36...55.

В позначенні цементів цього типу наводиться відповідною літерою інформація про вид добавки в основному складі, наприклад, цемент із золою та вапняком - ПЦЦ IV/A-ЗВ, цемент із опокою, золою і вапняком - ПЦЦ IV/A-ОЗВ. При такій великій різноманітності речовинного складу пуцоланові цементи мають відповідати за міцністю маркам 300,400,400Р, 500,500Р. В значній мірі це забезпечується участю додаткових модифікуючих добавок, перш за все рання міцність, введення яких регламентується 5% понад основного складу.

Традиційним для широкого використання як цементів загальнобудівельного призначення можна вважати цементи з золою винесення, перш за все ПЦЦ IV/A-З-400. Обов'язковим при виробництві таких цементів є відповідність якості золи регламентованим характеристикам. В Україні до таких зол слід віднести золу Ладизинської ТЕС. Це малокальцієва зола алюмосилікатного складу з переважним вмістом склофази. Наявність до 40% фракцій  $\leq 10$  мкм та до 80% фракцій  $\leq 60$  мкм сприяє активній взаємодії таких зол з продуктами гідратації мінералів клінкеру. Продукти гідратації майже не відрізняються від тих, що утворюються при твердненні портландцементу, але мають свої особливості: гідросилікати кальцію мають мінімальне відношення  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8$ , одночасно співіснують моно- (AFm) та три- (AFt) гідросульфоалюмінатні фази. Вдвічі менший вміст клінкеру в цементі сприяє як уповільненню тверднення, так і зменшенню загальної кількості теплоти, що виділяється при гідратації. Пуцоланові цементи відносяться до низькоекзотермічних. Подібно всім цementsам з мінеральними добавками вони характеризуються підвищеною сульфатостійкістю.

Високий вміст золи-винесення визначає характер порової структури цементного каменю, в якому збільшений об'єм дрібних пор діаметром менше

0,9 мкм, зменшений середній розмір пор, а загальна пористість збільшена. Порова рідина підтримує високе значення рН = 13,5.

Від порової структури залежить і морозостійкість бетонів на основі пуцоланових цементів, яка традиційно вважається меншою в порівнянні з портландцементом. Але ця властивість залежить від багатьох факторів, управління якими можна забезпечувати необхідну морозостійкість. Сфероїдальна форма зольних часок спричиняє зменшенню водопотреби, а відповідно може покращувати і показник морозостійкості. В той же час висока дисперсність супроводжується повітровтягненням, що може впливати негативно на морозостійкість. Отже необхідні оптимальні рішення для забезпечення необхідної властивості як пуцоланового цементу, так і бетону на його основі.

До особливостей використання пуцоланових цементів в бетонах слід віднести вищу у порівнянні з аналогами на основі портландцементу залежність міцності і довговічності від температурно-вологісних умов тверднення. Слід виключати можливість випаровування води з поверхні бетону, яке приводить до зменшення швидкості пуцоланової реакції особливо в ранні строки тверднення. Важливим є витримання особливих умов догляду для забезпечення задовільної швидкості набору міцності. При температурах біля 10-12°C процеси гідратації пуцоланових цементів значно уповільнюються, а при температурі нижче 5°C майже повністю припиняються. Це обмежує застосування таких цементів в холодний період року.

Подібно всім цementsам з мінеральними добавками сучасний рівень використання цементів типу ПЦЦ IV і підвищення їх ефективності пов'язується з модифікацією добавками-пластифікаторами. Найбільш суттєвим в цьому напрямку є визначення сумісності цементу і хімічної природи добавки з врахуванням призначення цементу в бетоні або розчині.

В цілому цementsи групи ПЦЦ IV використовуються як в конструкціях збірного домобудування, так і в монолітному будівництві.

## **Лекція 14**

### **Високоміцні і швидкотверднучі цementsи**

Промислове виробництво портландцементу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46 обмежується маркою М500. Високоміцні цementsи (ВМЦ) за класифікацією

ДСТУ Б В.2.7-91 забезпечують стандартно визначену міцність при стиску через 28 діб тверднення понад 50 МПа.

Високоміцні цементы призначені для отримання бетонів, що застосовують як для монолітних, так і збірних залізобетонних конструкцій і споруд. Висока міцність (60 - 150 МПа) поряд з високою морозостійкістю, водонепроникністю та іншими експлуатаційними властивостями, що притаманна сучасним високоякісним і високотехнологічним бетонам (*High Performance Concrete – НРС*), досягається в тому числі за рахунок використання високоміцних цементів.

Ефективність застосування ВМЦ і ШТЦ у будівництві та будівельній індустрії обумовлена можливістю зменшення матеріалоємності залізобетонних виробів і конструкцій, скорочення технологічного циклу їх виготовлення, монтажу і встановлення під робоче навантаження і, зрештою, підвищення несучої здатності та надійності конструкцій, будівель і споруд. Важливим наслідком застосування ШТЦ і ВМЦ є скорочення циклу і зменшення параметрів теплової обробки, перехід на безпропарювальну технологію отримання виробів. ВМЦ дають можливість зменшити масу конструкцій і перейти на просторові тонкостінні та інші відповідальні конструкції.

У виробничих умовах було доведено, що для отримання ВМЦ і ШТЦ за *першим напрямком* вирішальне значення мають оптимальний склад, тонкий помел і висока гомогенність сировинної суміші, якісний випал клінкеру, правильний підбір виду і зольності палива, різке охолодження клінкеру. При випалюванні клінкеру необхідно забезпечити вміст  $C_3S$  60-75% і  $C_3A$  не більше 8%. Подальше збільшення вмісту  $C_3S$  в клінкері зазвичай нераціональне, оскільки приводить до значного погіршення умов випалу і роботи печей і не призводить до суттєвого позитивного ефекту.

Важливе значення для забезпечення високої активності клінкеру має його мікрокристалічна структура: переважною є кристалізація аліту у вигляді дрібнозернистих утворень. Це можливе при оптимальних умовах випалювання і охолодження.

При введенні в сировинну суміш добавок в оптимальній кількості, які чинять легуючу дію на структуру клінкеру (сполук міді, барію, фосфору та ін.), можна підвищити міцність цементу і швидкість її наростання. Модифікування клінкеру легуючими добавками як *другий напрямком* отримання ВМЦ та ШТЦ полягає у зміні за допомогою них властивостей евтектичних розплавів, які утворюються у сировинній шихті при

випалюванні, зміні швидкості кристалізації  $C_3S$  з розплаву, утворенні твердих розчинів кристалів основних мінералів з підвищеною реакційною здатністю.

*Третій напрямок* отримання ВМЦ – введення в цемент добавок так званих "кристалізаційних затравок". Ці добавки (кренти) дозволяють досягти при твердненні цементу структури штучного каменю, що наближається до оптимальної за критерієм щільності. Кренти отримують при різних способах випалу і кислотної обробки глин і каолінів. Додавання 10% кренту за масою, наприклад, до цементу М600 підвищує міцність з 5 до 18 МПа через 10 год тверднення і з 60 до 85 МПа через 28 діб. Добавки-кренти прискорюють початок тужавлення портландцементу до 20-45 хв.

При отриманні високоміцних швидкотверднучих цементів за *четвертим напрямком* технолог проектує гідратаційну структуру цементного каменю, вводячи до її складу необхідні для її збільшення елементи. Прикладом таких цементів є *сульфоалюмінатно-белітовий цемент*, що був розроблений в НДЦцемент (Росія). Сировинними матеріалами для нього служать гіпс і побічний продукт глиноземного виробництва – белітовий шлам, що містить більше 75% поверхнево обводненого  $\beta$ - $2CaO \cdot SiO_2$ . Випал такого цементу здійснюється при температурі близько  $800^\circ C$ . Такий цемент через 2 год нормального тверднення має міцність на стиск не нижче 10 МПа, а в 28 діб – до 40 МПа. Технологічні труднощі використання белітового шламу не дозволили отримувати такий цемент в промислових умовах. Пізніше був розроблений надшвидкотверднучий цемент – бесаліт (Т.В. Кузнєцова), який отримують помелом клінкеру спеціального складу (сульфоалюмінатнобелітового) і гіпсу. Через 6 год після змішування бесаліт при температурі  $20^\circ C$  набуває міцності 7...15 МПа і більше, що дозволяє його використовувати для виготовлення виробів і конструкцій без тепловологої обробки. Для бесаліту характерні короткі терміни тужавлення - початок не раніше 5 хв, кінець не пізніше 1 год.

На сучасному етапі найбільш перспективним можна вважати *п'ятий напрямком* виробництва високоміцних швидкотверднучих цементів за технологіями, що передбачають поряд з забезпеченням їх високої гідратаційної активності і максимально низьку водопотребу. Важливими особливостями таких технологій є їх зменшена енергоємність за рахунок заміни значної частки клінкеру мінеральними добавками.

В розвиток такого напрямку з урахуванням широкого застосування ефективних суперпластифікаторів можливе здійснення механо-хімічної

активації цементу в процесі його помелу. Відомо, що при тонкому помелі кристалічних матеріалів виникає високозбуджений стан речовини, який характеризується розрихленою структурою твердої фази, що здатна за рахунок цього до активних хімічних процесів. Фактично механохімія передбачає інтенсифікацію хімічних ефектів під впливом механічної енергії, в тому числі такої, яку речовина отримує при помелі.

В результаті використання механо-хімічної активації отримані цементи, які характеризуються низькою водопотребою і високою міцністю при порівняно низькому масовому співвідношенні клінкерної складової і мінеральних добавок, високою дисперсністю і регламентованим зерновим складом, що стали відомими як в'язучі низької водопотреби (ВНВ).

ВНВ отримують сумісним тонким помелом клінкеру або готового портландцементу і активних мінеральних добавок у присутності порошкоподібного суперпластифікатора в якості поверхнево-активної речовини (ПАР). За рахунок цього стає можливим утворення органо-мінеральних комплексів між тонкодисперсними мінералами і молекулами суперпластифікатора. В результаті різко збільшується пластифікуючий ефект добавок, міцність в'язучого зростає на 2...3 марки. ВНВ характеризується високою дисперсністю  $S_{\text{пит}}=4000\text{...}5000 \text{ см}^2/\text{г}$ , низькою водопотребою - нормальна густина до 18%, високою активністю - до 100 МПа на 28 добу.

Для виробництва ВНВ застосовують переважно млини різної конструкції, що працюють у комплексі з сепараторами, які дають можливість забезпечити необхідний зерновий склад в'язучих.

## Лекція 15

### Білий портландцемент

До складу білого цементу входять традиційні компоненти – портландцементний клінкер, двоводний гіпс і мінеральні добавки, які в результаті сумісного помелу утворюють тонкодисперсну речовину. Принциповою відзнакою всіх цих компонентів, перш за все клінкеру, є їх білий колір різного ступеню чистоти. Технічні вимоги до білого цементу визначають ГОСТ 965 та EN 197-1, які діють на теренах України. У відповідності з цими стандартами основною характеристикою цементу є ступінь його білизни, яка оцінюється коефіцієнтом відбиття (КВ) – показником, визначеним при порівнянні результатів фотометричного вимірювання відбиття променю від цементної проби та еталонної. В якості

еталонної проби використовується зразок сульфату барію, який має здатність до відбиття променю 99%.

ГОСТ 965 передбачає виробництво білого цементу трьох сортів:

- 1-й сорт  $KB \geq 80\%$
- 2-й сорт  $KB \geq 75\%$
- 3-й сорт  $KB \geq 70\%$

В якості сировини для клінкеру використовують білі вапняки та білу глину каолінітового типу. Вміст  $Fe_2O_3$  у вапняку не повинен перевищувати 0,15%, в глині – не більше 1,5%,  $Mn_2O_3$  в межах 0,03%. Крім того, в сировині обмежуються такі оксиди, як  $Cr_2O_3$  (<0,01%),  $MgO$  (<3,0%). Вапняки підлягають збагаченню шляхом виділення рихлих включень з підвищеним вмістом  $Fe_2O_3$ . При регулюванні силікатного модуля в сировинну суміш додають кварцовий пісок без домішок  $Fe_2O_3$ .

**Виробництво** може бути організованим як за мокрим (наприклад, Щурівський завод, м. Коломна, Росія), так і сухим (наприклад, «Діккерхофф» м. Вісбаден, Німеччина) способами.

У підготовчих операціях, як і в інших технологічних, приймають всі заходи щодо уникнення забруднення суміші присадкою металевого заліза. Використовують спеціальні неметалеві мелючі тіла та бронефутеровку млинів з ураліту, білого кварциту, кам'яного лиття та ін., печі футерують магнезитовою цеглою.

Особливості випалювання клінкеру визначаються характером сировини – її здатність до спікання погіршена за рахунок практично повної відсутності сполук заліза, які сприяють утворенню розплаву. Для покращення умов клінкероутворення в шихту вводять добавки-мінералізатори у вигляді плавикового шпату ( $CaF_2$ ) та кремнефтористого натрію  $Na_2SiF_6$ , які теж сприяють підвищенню білизни клінкеру.

Температуру випалювання піднімають досить суттєво – до 1500 – 1550°C для максимального зв'язування оксиду кальцію в  $C_3S$ , оскільки за даними О.П.Зубехіна серед силікатів кальцію аліт має меншу здатність до зафарблення: дифузія оксиду заліза при температурі вище 1450°C до кристалів  $C_3S$  та  $C_2S$  мінімальна. Автор вважає, що відповідно з теорією співкристалізації основних фаз при такій температурі іони заліза повинні концентруватися в розплаві та твердому розчині алюмінатної фази. В зв'язку з цим існує залежність  $KB$  від його вмісту в клінкері.

Після випалювання клінкер має сіро-зеленуватий колір, ще досить далекий від білого. Покращення кольору відбувається в процесі здійснення технологічної операції з відбілювання клінкеру.

Сутність процесу відбілювання клінкеру полягає в переведенні фарбуючих оксидів у форми з мінімальним забарвленням:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Існує декілька способів відбілювання клінкеру.

1. Спосіб охолодження випаленого клінкеру водою.

2. Спосіб охолодження в відновлюваному середовищі, як правило в середовищі СО. Охолодження здійснюється до температури 200°C без доступу кисню, тоді відбувається процес переходу  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Помел білого цементу здійснюється з використанням керамічних мелючих тіл до отримання більш тонкодисперсного продукту, ніж звичайний цемент, з врахуванням його призначення. Дисперсність білого цементу характеризується залишком на ситі №008 не більше 12%.

Введення активних мінеральних добавок при помелі обумовлено необхідністю уникнення висолоутворення, що відбувається за рахунок карбонізації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Оскільки необхідною умовою використання пуцоланових добавок в складі білого цементу є білизна, вибір їх досить обмежений: мікрокремнезем, опока і трепел деяких родовищ, термоактивованій каолін.

**Властивості** білого цементу дещо відрізняються від звичайного портландцементу. Згідно з ГОСТ 965 він виробляється марок 400 і 500, за EN 197 класів 42,5 R та 52,5 N, відповідно міцністю на 28 добу тверднення 40 і 50 МПа та 59 і 64 МПа.

Сфери **використання** білого цементу очевидні – він призначений для отримання декоративних виробів і оздоблювальних матеріалів, які експлуатуються в природних умовах. В якості виробів ефективними є плити для підлог, елементи зовнішнього декору. Найбільш широке призначення цемент отримує в технології сухих будівельних сумішей для отримання штукатурних сумішей, розчинів для заповнення швів, основи для кольорових складів. В Україні на теперішній час білий цемент не виробляється, будівельна індустрія використовує імпортовану продукцію світових цементних компаній.

## Лекція 16, 17, 18

### Глиноземистий цемент

#### 16.1. Загальні поняття і характеристика

Глиноземистий цемент – швидкотверднуча гідравлічна в'язуча речовина, отримана в результаті тонкого помелу продуктів спікання або плавлення сировинної суміші з вапняку і бокситу, властивості якої визначаються переважним вмістом в його складі низькоосновних алюмінатів кальцію.

Надвисокий темп набору міцності, висока інтенсивність тепловиділення у поєднанні з жаростійкістю та корозійною стійкістю забезпечують глиноземистому цементу стабільну нішу існування серед інших мінеральних в'язучих речовин.

Свою назвою глиноземистий цемент завдячує оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , («глинозем»), вміст якого повинен становити не менше 35 % згідно діючого ДСТУ Б В.2.7-258. За цим стандартом виділяють наступні різновиди глиноземистого цементу в залежності від кількості оксиду алюмінію, %:

- глиноземистий цемент (ГЦ) – 35...60;
- високоглиноземистий цемент I (ВГЦ I) – 60...70;
- високоглиноземистий цемент II (ВГЦ II) – 70...80;
- високоглиноземистий цемент III (ВГЦ III) – > 80.

Сумарний вміст двох головних оксидів  $Al_2O_3+CaO$  в складі глиноземистого цементу за стандартом перевищує 90 %.

Оксид алюмінію  $Al_2O_3$  є основним хімічним інгредієнтом глиноземистого цементу, що забезпечує утворення найбільш насичених ним низькокальцієвих алюмінатів, які визначають такі властивості цементу, як висока жаростійкість та сульфатостійкість. Визначає легкоплавкість сировинної суміші. Для отримання високоякісного за цими властивостями цементу вміст  $Al_2O_3$  в сировинній суміші повинен бути не меншим за 60%.

Оксид кальцію  $CaO$  одночасно з глиноземом визначає основність мінералів, тому його вміст повинен відповідати вмісту  $Al_2O_3$  для отримання низькоосновних фаз, тобто знаходитись в межах 35 – 45%. При значному зменшенні  $CaO$  цемент утворює маломіцний камінь, при збільшенні понад 45% визначає втрату його жаростійкості.

Оксид кремнію  $SiO_2$  є небажаним для глиноземистого цементу, оскільки при плавленні зв'язує  $CaO$  в малоактивні до гідратації силікатні та



алюмосилікатні сполуки, що в цілому зменшує гідравлічну активність цементу. Дуже важливим є регламентоване співвідношення  $Al_2O_3/SiO_2$ , при його значенні  $< 2$  якість цементу невисока.

До загальної характеристики глиноземистих цементів слід віднести підвищену порівняно з портландцементом дисперсність. Вона характеризується залишком на ситі 008 не більше 10%. Терміни тужавлення цементів цієї групи є нормальними для практичного використання: початок тужавлення - не раніше 45 хв для глиноземистого цементу та не раніше 30 хв для високоглиноземистого цементу; кінець тужавлення для рядового ГЦ – не пізніше 10 год, для високоглиноземистого – не пізніше 15 год.

Марку глиноземистих цементів визначає міцність на стиск, МПа, зразків із стандартного розчину складу 1:3 у віці 3 доби, яку отримують за методикою ДСТУ Б В.2.7- 187 з певними доповненнями за ГОСТ 969: після приготування зразки в формі витримують протягом 6 год у повітряно-вологих умовах при вологості 90%, потім поміщають у воду і після витримки в ній протягом 24 год з подальшою підсушкою піддають випробуванням на стиск. Промисловість випускає глиноземисті цементи ГЦ марок 40, 50 та 60, ВГЦ I марки 35, ВГЦ II марок 25 і 35, ВГЦ III марки 25. Стандарт регламентує як ранню міцність через добу тверднення цементу ГЦ від 22,5 до 32,4 МПа відповідно маркам 40-60.

## 16.2.Сировина

Для забезпечення високого вмісту оксиду алюмінію з мінімальним вмістом забруднюючих домішок використовуються спеціальна вихідна сировина відповідного хімічного складу – боксити. Якість бокситів визначає вміст  $Al_2O_3$ , а також коефіцієнт якості ( $K_{як}$ ), що дорівнює відношенню  $Al_2O_3/SiO_2$  за масою. В технології глиноземистого цементу використовують, головним чином, боксити марок Б-2, Б-3, Б-7 з  $K_{як}$  відповідно 7, 5 і 5,6; вміст глинозему в них не повинен бути нижче, ніж 46-30 %

В якості алюмінатного компоненту сировинної суміші можуть використовуватися металургійні шлаки спеціальних виробництв, основною вимогою до яких є високий вміст глинозему, - феромарганцеві, ферохромові, корундовий відхід електроплавильних печей. Але всі вони ускладнюють отримання якісного глиноземистого цементу за рахунок зайвих домішок.

Другим основним компонентом сировинної шихти для виробництва глиноземистих цементів є карбонатні породи, переважно вапняки чи, в окремих випадках, випалене вапно.

### 16.3. Технологія виробництва

Технологія виробництва глиноземистого цементу може бути організована за традиційною окислювальною схемою здійснення твердофазових реакцій при *спіканні* сировини в обертовій, кільцевій або тунельній печах з отриманням глиноземистого клінкеру або за відновлювальною схемою протікання реакції з *плавленням* сировинної шихти в доменній, електричній, ваграночній печі або конвекторі з отриманням глиноземистого шлаку.

Вибір технологічного способу виробництва глиноземистого цементу визначається рівнем доступності та показниками якості алюмовмісних бокситів. На вибір способу виробництва впливають такі фактори, як різниця температур плавлення та спікання сировинної шихти, що залежить від хімічного складу компонентів, наявність та вартість електроенергії, якість коксу.

*Підготовка* сировини має свої особливості в залежності від способу випалювання і може передбачати висушування, додаткову агломерацію, брикетування.

*Високотемпературна обробка* сировинної суміші здійснюється двома способами:

- шляхом її спікання при температурі 1200-1250 °С до утворення клінкеру за рахунок реакцій в твердій фазі;
- утворенням розплаву при температурі 1500-1600 °С.

При отриманні глиноземистого цементу шляхом *плавлення у вагранці* сировинна шихта, попередньо агломерована, нагрівається до температури 1450-1600<sup>0</sup>С і утворює розплав. За такою схемою до складу сировини з бокситу і вапняку додається кокс, від якості якого теж залежить якість кінцевого глиноземистого шлаку. Кокс відновлює залізо, що міститься в бокситі. Утворюється металеве залізо, розплав якого збирається внизу, алюмінатний шлак за причини різниці густини розміщується понад залізом. Обидва розплави видаляються з печі розливом: розплав глиноземистого шлаку видаляється для подальшого охолодження і отримання клінкеру, металевий розплав вивантажується окремо для подальшої переробки.

На відміну від плавлення у вагранках при отриманні глиноземистого цементу в доменних печах процес відбувається при дещо вищій температурі (1600-1700 °С) і дозволяє навіть при високозалізістому бокситі отримати високоглиноземистий цемент, оскільки при такій температурі залізо набагато легше переходить в чавун.

За аналогічною схемою організовано виробництво глиноземистого шлаку в мартенівських печах; при цьому температура вивантажуваного шлаку дещо вища порівняно зі шлаком з ваграночних печей і становить 1550-1600 °С, але наявність палива у вигляді пиловидного коксу викликає забруднення продуктів плавлення кремнієвою кислотою.

Відомим є спосіб виготовлення глиноземистого цементу шляхом плавлення в електродугових печах, застосування якого не викликає утворення небажаних алюмосилікатних продуктів, оскільки одночасно відбувається виплавка феросиліцію. Цей спосіб плавлення характеризується високою витратою електроенергії, що становить 4320-5040 Дж/кг шлаку, але дозволяє при більш високій температурі (близько 2000 °С) отримати високоалюмінатний цемент навіть з бокситів із високим вмістом кремнію, оскільки при такій температурі він краще відновлюється до металевого кремнію Si або входить до складу феросиліцію FeSi.

Спосіб *спікання* сировинної шихти в обертових, шахтних, кільцевих, камерних, тунельних та інших печах пов'язаний з певними технологічними складностями, що полягають в невеликій різниці температур спікання та плавлення сировинної шихти, яка може знаходитися в межах 30...50 °С. Підготовка сировини для спікання вимагає більш ретельного її висушування та перемішування порівняно з підготовкою сировини до плавлення.

Характерною особливістю теплової обробки при виготовленні глиноземистого цементу є відсутність небезпеки утворення вільного вапна, яке у випадку підвищеної основності сировинної суміші підвищує основність алюмінатів кальцію.

*Спосіб охолодження* глиноземистого шлаку після плавлення визначає співвідношення між скловидною та кристалічною фазами, що має суттєвий вплив на фізико-механічні властивості цементу.

Існують різні способи охолодження глиноземистого шлаку, але більша їх частина передбачає повільне охолодження, оскільки встановлено, що при швидкому охолодженні утворюється менша кількість низькоосновних алюмінатів кальцію, що негативно впливає на активність і міцність цементу. Найбільш доцільно проводити охолодження глиноземистих шлаків в

спеціальних формах, що дозволяє уникати різкої втрати тепла розплавом при його розливі.

*Помел* продукту охолодження передбачає переведення клінкеру в активну тонкодисперсну форму кінцевого продукту - глиноземистий цемент, що відбувається шляхом двостадійного подрібнення, при якому на першій стадії здійснюють попереднє подрібнення охолодженого шлаку в щоккових та конусних дробарках, після чого виконують його помел за замкнутим циклом в трубних млинах.

Контроль якості помелу здійснюється шляхом визначення залишку на контрольному ситі № 008, через яке має пройти не менше 90 % від маси проби згідно з ДСТУ Б В.2.7-258, який визначає цей показник лише для високоглиноземистого цементу (не менше 300 м<sup>2</sup>/кг).

Після помелу цемент зберігається на складі в умовах, що забезпечують відсутність зовнішнього атмосферного впливу, в тому числі в упакованому в паперові мішки вигляді.

#### **16.4. Тверднення глиноземистого цементу**

*Однокальцієвий алюмінат СА* при температурі не вище 20 °С взаємодіє з водою з утворенням десятиводного гідроалюмінату кальцію.

Підвищення температури середовища в момент гідратації викликає відомий ефект перекристалізації, який полягає в перетворенні низькоосновних гідроалюмінатів кальцію з пластинчастою гексагональною структурою в високоосновний шестиводний трикальцієвий гідроалюмінат, що має більш стабільну кубічну структуру з утворенням гідрату глинозему.

Такий процес викликає напруження в системі тверднення, що може супроводжуватися зменшенням міцності каменю.

*Гідратація C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (C<sub>5</sub>A<sub>3</sub>)* здійснюється досить інтенсивно, система тужавіє дуже швидко. В перші хвилини це пов'язане з утворенням високоосновного C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, який поступово перекристалізовується в C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> з виділенням Al(OH)<sub>3</sub>, але в меншій кількості, ніж при гідратації СА. Ці процеси негативно впливають на формування міцності, яка здатна зменшуватися. Причиною зменшення міцності вважають схильність високоосновних гідроалюмінатів кальцію до перекристалізації з утворенням C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> та C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>.

*Гідратація СА<sub>2</sub>* протікає повільніше, ніж СА, але з утворенням тих же продуктів. Суттєвим є те, що гідроксиду алюмінію в цьому процесі

утворюється значно більше. Гелеподібна речовина з надзвичайно розвиненою поверхнею виконує «клеючі» функції по відношенню до кристалічних новоутворень, що в цілому позитивно впливає на збільшення міцності каменю при оптимальному вмісті в цементі  $CA_2$ .

### **16.5. Властивості і застосування глиноземистого цементу**

*Істинна густина* глиноземистого цементу коливається в межах 3,1 - 3,3 г/см<sup>3</sup>.

*Насипна густина* в неущільненому стані коливається в межах 1000-1300, в ущільненому - 1600 - 1800 кг/м<sup>3</sup>.

*Водопотреба* звичайного глиноземистого цементу знаходиться на тому ж рівні, що й у портландцементу і становить 23...28 % для тіста нормальної густоти, висококальцієвий цемент має вище значення нормальної густоти, що знаходиться в межах 30...32 %.

Глиноземистий цемент є нормальнотужавіючим, *початок тужавлення* повинен наставати не раніше, ніж за 45 хв від замішування, при цьому для високоглиноземистих цементів цей показник становить не менше 30 хв. *Кінець тужавлення* згідно з ДСТУ Б В.2.7-258 для глиноземистого цементу обмежується 10 годинами а для високоглиноземистого – 15 годинами.

*Тверднення і набір міцності* глиноземистого цементу є настільки інтенсивним процесом, що через 24 год після приготування зразків забезпечується отримання 80...90 % від міцності у віці 28 діб. Після 3 діб тверднення у водному середовищі при нормальній температурі набір міцності глиноземистого цементу майже припиняється, тому ДСТУ Б В.2.7-258 передбачає визначення марки цементу саме в цей термін.

Для глиноземистих цементів типовим є коливання міцності в часі: підвищення в певний період тверднення та послідуєчий спад, наступне підвищення і наступний спад.

До особливостей тверднення глиноземистого цементу слід віднести меншу його *деформативність* порівняно з портландцементом, є дані про те, що деформації усадки менші в 2 рази. Ця властивість пояснюється тим, що структура каменю глиноземистого цементу формується переважно крупнокристалічними утвореннями на відміну від переважно гелеподібних та субдрібнокристалічних гідросилікатів кальцію.

Відповідно до швидкості набору міцності глиноземисті цементу характеризуються інтенсивним *тепловиділенням*, загальна кількість теплоти,

що виділяється при їх гідратації (315...399 кДж/кг, в окремих випадках може досягати 500 кДж/кг) перевищує ті межі, що характерні для портландцементу (250-370 кДж/кг). Впродовж перших 24 годин тверднення глиноземистого цементу виділяється близько 70...80 % від загальної теплоти гідратації, що є позитивним при зимовому бетонуванні.

*Стійкість до дії хімічних агресивних факторів* – одна з найголовніших властивостей глиноземистого цементу, заради якої він розроблявся винахідниками. Така властивість пояснюється, перш за все, відсутністю в продуктах гідратації портландиту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який є однією з вагомих причин корозії портландцементного каменю. Крім того, захисні властивості забезпечуються гідроксидом алюмінію, який щільно «цементує» кристалічні гідроалюмінати кальцію і захищає їх від дії агресивних речовин.

Високі *водонепроникність та морозостійкість* виробів на глиноземистому цементі забезпечується структурою затверділого цементного каменю, і, як результат, підвищеною його щільністю, а також відсутністю водорозчинного гідроксиду кальцію. Відомо, що при рівних умовах загальна пористість затверділого глиноземистого цементу приблизно в 1,5 рази менша пористості аналогічного портландцементного зразку.

*Жаростійкі властивості* глиноземистого цементу характеризуються показниками вогнетривкості, деформацій під навантаженням при дії високих температур, термостійкості. Всі вони визначаються мінералогічним складом цементу, перш за все, кількістю двоалюмінату кальцію  $\text{CA}_2$ , а також наявністю в певній кількості оксидів  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Саме присутність найбільш насиченого глиноземом мінералу забезпечує вогнетривкість каменю в межах  $1770^\circ\text{C}$ . Безперечно, в бетоні такого призначення використовується в якості заповнювача шамот, подрібнена високоглиноземиста цегла, корунд тощо.

*Застосування* всіх різновидів глиноземистого цементу повинно бути виключно функціональним як в'язучої речовини спеціального призначення.

Як в'язуча речовина, здатна до інтенсивного набору міцності, глиноземистий цемент використовується в розчинах і бетонах, призначених для виконання ремонтних та відновлювальних робіт на відповідальних об'єктах метробуду, мостового і гідротехнічного будівництва.

Висока сульфатостійкість цементної матриці бетону реалізується при його використанні в конструкціях берегоукріплюючих споруд морського узбережжя, в конструкціях тунелів.

Окремим напрямком застосування такого цементу є отримання за його участю багатокомпонентних в'язучих речовин, що розширюються, які в свою чергу знаходять широке розповсюдження як в спеціальному, так і загальному будівництві.

Унікальна властивість цементу, що поєднує високу хімічну стійкість і вогнетривкість, використовується при виготовленні футеровок промислових теплових агрегатів. Наприклад, при отриманні металургійних і шлакових розплавів футеровка печі підлягає хімічній агресії при температурах, що перевищують 1000 °С, таку ж дію витримують і покриття сталерозливних ковшів.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Які існують різновиди глиноземистого цементу в залежності від вмісту оксиду алюмінію?
2. Наведіть оксидний склад глиноземистого цементу.
3. Які сировинні матеріали використовуються при виробництві глиноземистого цементу?
4. За якими схемами організовується виробництво глиноземистого цементу?
5. В чому полягає негативний вплив температури при твердненні глиноземистого цементу?
6. Назвіть особливі властивості глиноземистого цементу.
7. Наведіть сферу використання глиноземистого цементу.

## **Лекція 19, 20, 21**

### **Шлаколушний цемент**

#### **19.1. Загальні поняття і характеристика**

Шлаколушні цементы – гідравлічні в'язучі речовини, отримані у вигляді продукту тонкого помелу гранульованого шлаку сумісно з малогігроскопічним лужним компонентом або зачиненням меленого шлаку розчинами сполук лужних металів натрію або калію.

Допускається введення в цемент при його помелі спеціальних водоредукуючих добавок у вигляді лужних лігносульфонатів (або їх аналогів за дією) в кількості не більше 1,0 %, а також з метою інтенсифікації помелу

цементу та збереження його властивостей в часі - гідрофобізуючих поверхнево-активних речовин в кількості не більше 0,1%.

Стандартом передбачені марки шлаколужного цементу 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000.

При отриманні шлаколужних цементів луг вводиться в систему в кількості 1,5-12,0 % за масою згідно з ДСТУ Б В.2.7-181. В результаті такі речовини з активаторів (каталізаторів) перетворюються в самостійні компоненти в'язучої системи, входячи до складу гідратних новоутворень, аналогічних природним алюмосилікатам цеолітного типу.

## 19.2. Сировина

Для виробництва шлаколужних цементів служать доменні та електротермофосфорні гранульовані шлаки. Крім того, можуть використовуватися шлаки титаністі, нікелеві, феромарганцеві, ваграночні, мартенівські після їх грануляції та попереднього випробування.

Загальною вимогою до шлаків при їх використанні в технології будь-якої в'язучої речовини є наявність склофази як найбільш розупорядкованої речовини. Оцінку активності шлакової складової в шлаколужних цементах, як і в інших шлакових цементах, дають за загальноприйнятими модулями основності  $M_o$ , активності  $M_a$  і коефіцієнту якості  $K_y$ . Вміст склофази найчастіше визначають способом поляризаційної мікроскопії.

Для розвитку структуроутворення шлаколужних цементів в заданому напрямку, активації лужного компоненту за наведеними вище схемами, можна використовувати в якості додаткового компоненту портландцемент, вміст якого регламентується стандартом в межах 10 %.

Лужний компонент використовується у вигляді сполук натрію і калію. Загальною ознакою, що визначає придатність лужних сполук до використання в складі шлаколужного цементу є здатність утворювати у воді лужне середовище з  $pH > 12$ . До таких сполук відносяться їдкі луги  $NaOH$ ,  $KOH$ , кальцинована сода  $Na_2CO_3$ , рідке скло у вигляді орто-, мета- та дісилікатів натрію та калію як комерційні технічні продукти, а також відходи промисловості, що містять такі речовини. Хімічно чисті їдкі луги практично не використовуються у виробництві з економічних причин.

Стандарт передбачає застосування в якості активної мінеральної добавки в шлаколужному цементі тільки золи виносу, що позначено відповідним різновидом типу цементу як ЛЦЕМ І-З, але практика показала,



що в якості таких добавок в тонкодисперсному стані можуть бути інтрузивні та ефузивні гірські породи, глинисті та горілі породи. Оптимальний вміст глини визначається мінімальною кількістю вільного луку в затверділому камені і становить для невивалених глини 10%, для вивалених – 20%. Крім структуроутворюючих функцій вивалений каолін (метакаолін) надає світлого кольору цементу, виводячи його в ряд декоративних. Аналогічні декоративні властивості формуються при додаванні вапняків і доломітів. Водночас така система сприятлива для фарбуючих добавок у вигляді мінеральних пігментів – залізного сурику, оксиду хрому, охри тощо та органічних фталоціанінових.

### **19.3. Технологія виробництва**

Схема виробництва шлаколузжого цементу відрізняється від технологій традиційних в'язучих речовин (вапно, портландцемент тощо) тим, що в якості основної технологічної операції є не термічна обробка сировини, а тонкий помел суміші компонентів, з яких один – шлак – уже отримав високотермічну обробку в основному процесі виробництва чавуну як побічний продукт.

За «цементною» схемою шлак надходить до виробництва в такому стані, як отримується після грануляції на металургійному підприємстві, тобто найчастіше з вологістю більше 10 %. Після складування він подається на технологічну лінію сушки, де здійснюється виділення води при температурі на поверхні часток шлаку не більше 200 °С з температурою теплоносія до 500 °С для уникнення небезпечного для якості шлаку процесу розкльовання. Після накопичення в проміжному складі висушений шлак подається через дозатори на помел, який може здійснюватися за допомогою обладнання різних типів. Негіроскопічний лужний компонент у вигляді технічного продукту найчастіше транспортується на підприємство в упакованому вигляді («біг-беги», клапанні паперові мішки) і після підготовки і проміжного накопичування дозується ваговими дозаторами з точністю до  $\pm 1\%$ , надходячи на сумісний помел зі шлаком. За такою ж схемою до млина передаються підготовлені для помелу інші компоненти в разі наявності їх в рецептурі.

Будь яке обладнання повинне забезпечувати тонкість помелу цементу, що характеризується питомою поверхнею більше 450 м<sup>2</sup>/кг (за Блейном), температура продукту помелу не повинна перевищувати 100 °С. Після

помелу цемент складається в силосному складі, де забезпечуються всі необхідні умови його зберігання, та поступає на автоматичну лінію пакування в клапанні мішки, типову для виробництва в'язучих речовин. Можливе відвантаження цементу автоцементовозами та залізничними спеціалізованими вагонами.

За «бетонною» технологією можливі два варіанти: 1) використання шлаку, який надходить на підприємство в тонкомеленому стані, окремо поступає лужний компонент; 2) здійснення сушки і помелу шлаку безпосередньо в рамках бетонного виробництва. За такими варіантами на технологічній лінії виробництва бетону передбачається вузол приготування лужного розчину заданої концентрації. Густина розчину є дуже важливим показником, тому передбачено декілька етапів її забезпечення на такому вузлі. Передбачаються баки для концентрованого розчину та розведеного до робочої густини. Змішувальний бак повинен бути обладнаним пристроєм для механічного або пневматичного перемішування з паровим підігрівом до температури 50-60 °С.

Вибір кожного з цих варіантів визначається підприємством-виробником цементу або виробником бетону за конкретними перевагами.

#### **19.4. Тверднення шлаколужного цементу**

Цей процес підпорядкований загальній для в'язучих речовин закономірності – здійсненню зміни речовинного складу продуктів, що утворюються в тверднучій системі, порівняно зі складом вихідних матеріалів. Такі зміни протікають в водному середовищі. В портландцементі це середовище поступово насичується  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за рахунок гідратації силікатів  $\text{C}_3\text{S}$  і  $\text{C}_2\text{S}$ , що забезпечує умови подальшого розвитку процесу гідратації клінкерних мінералів. В шлаколужному цементі середовище насичено натрієвим або калієвим лугом, висока розчинність яких швидко утворює високий рівень рН.

При твердненні, за В.Д.Глуховським, мають місце два процеси: 1) розчинення; 2) гідратація алюмосилікатної речовини (шлаку) без розчинення. Основу пояснення розвитку таких процесів складають уявлення про електростатичні властивості колоїдів.

У висококонцентрованих розчинах їдких лугів кремнезоль заряджений від'ємно, алюмозоль – позитивно. Тому утворення лужного алюмосилікатного гелю, як і кальцієвого кремнегелю, здійснюється без

розчинення. Молекули або міцели безводної речовини, вступаючи у взаємодію з водними розчинами сполук лужних металів, змінюють свій хімічний склад, об'єм твердої фази і її структуру. Гідратні новоутворення конденсуються в міцели. По мірі поглиблення процесу гідратації збільшується об'єм новоутворень, що супроводжується виділенням вільної води, ущільненням гелевидної фази, появою кристалічного зростку. Кристалічна речовина поступово терпить фазових змін, які спрямовані на упорядкування структури в'язучої системи. Такий процес накладається на процес хімічної взаємодії кальцієвого алюмосилікатного скла (шлак) зі сполуками лужних металів з утворенням диспергаційно-коагуляційної тиксотропної структури, яка поступово перетворюється в конденсаційно-кристалізаційну структуру тверднення.

Таким чином, в загальному вигляді склад продуктів гідратації шлаколужного цементу представлений переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію групи тобермориту  $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (CSH(V)), гідроалюмосилікатами перемінного складу групи гідрогранатів  $\text{CaO}\cdot m\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , лужними гідроалюмосилікатами групи цеолітів.

## 19.5. Властивості

В одноупаковочному вигляді цемент (шлак + лужний компонент) має насипну густину 1400-1500 кг/м<sup>3</sup>, його істинна густина становить 2,6-3,2 г/см<sup>3</sup>; тонкомелений шлак в залежності від походження має насипну густину 1400-1450 кг/м<sup>3</sup>, його істинна густина 2,6-2,9 г/см<sup>3</sup>. Густина лужного розчину може бути в межах 1100-1300 кг/м<sup>3</sup>.

*Нормальна густина тіста* цементу на основних шлаках 20-30%, на кислих 19-29%. Лужний характер речовини визначає підвищену пластичність тіста, що є досить ефективним при отриманні будівельних розчинів і бетонів. Водоцементне відношення в межах 0,33-0,34 забезпечує розплив стандартного конусу із суміші 1:3 на струшувальному столику в межах від 106 до 115 мм.

*Строки тужавлення* шлаколужних цементів згідно з ДСТУ Б В. 2.7-181 обмежуються початком не раніше 45 хв для рядових цементів (М300-М500), і 30 хв для високоміцних (М 600 - 1000), кінець – не пізніше 10 год після замішування.

*Контракція* як явище, що обумовлене різницею в змінах загального об'єму тверднучої системи і об'єму твердої фази і викликає хімічну усадку,

має місце протягом 30 діб і становить 3-6%, що на 15-16% менше в порівнянні з портландцементом.

Загальна *кількість теплоти* практично вдвічі менша, ніж у портландцементу, що пояснюється зменшеною енергією гідратації. Характер кривих екзотермії з наявністю двох екстремумів та зміщенням тепловиділення в часі свідчить про уповільнений процес кристалізації гідратних новоутворень лужного алюмосилікатного складу порівняно з кальцієвими продуктами. Це дає підставу віднести шлаколузні цементу до низькоекзотермічних.

Порова структура шлаколузного цементного каменю суттєво відрізняється порівняно з портландцементом. Тверда фаза має дуже розвинену поверхню, в процесі гідратації з виникненням гідратних новоутворень збільшується об'єм мікропор, капілярна пористість зменшується. Пористість гелю становить майже 30 % від загальної пористості, субмікропори розміром 8-30 нм мають об'єм 10 – 16% (за С.П.Мухаметгалєєвою). рН порового розчину становить 11,5 – 12,0, що забезпечує пасивацію металевої арматури, запобігає її корозії. Особливості порової структури позначаються на стійкості шлаколузного цементного каменю в умовах *низьких температур*. Порова рідина містить розчин лужного компонента, що, як відомо, сприяє зниженню температури його замерзання.

*Жорсткість* шлаколузного каменю пов'язується з можливістю здійснення в ньому при нагріванні до температури 1000°C стадійних переходів у системі новоутворень цементного каменю без деструкції за рахунок хімічної спорідненості гідратних і безводних продуктів: наприклад, гідронефелін  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і анальцим  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  утворюють польвошпатні мінерали ряду нефелін  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (нефелін) -  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  (альбіт).

*Корозійна стійкість* є однією з ключових властивостей шлаколузних цементів. Вони стійкі в середовищі з низькою гідрокарбонатною жорсткістю (дистильована вода), в різних мінералізованих водах і інших агресивних середовищах: 5%-ному розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1%-ному розчині  $\text{MgSO}_4$ , морській воді, бензині, концентрованому аміаку, 20%-вому розчині цукру, слабких розчинах молочної кислоти.

*Власні деформації* притаманні шлаколузним цементам за причини підвищеного об'єму гелеподібної фази особливо при використанні в якості лужного компонента рідкого скла.

*Активність* шлаколузних цементів визначається досить широкими межами показника міцності в зв'язку з можливістю утворення композицій з різними складовими. При стандартному випробуванні шлаколузних цементів такого складу (розчинова суміш: цемент-пісок = 1:3) міцність знаходиться в межах 40-140 МПа.

*Довговічність* є підсумковою характеристикою шлаколузних цементів. Вона визначається комплексом наведених фактичних показників властивостей штучного каменю, а найголовніше – підтверджується довготривалим досвідом експлуатації матеріалів, перш за все бетонів, у конструкціях. Забезпечення довговічності передбачала сама ідея створення лузних в'язучих цементів як відтворення в штучних умовах виробництва будівельних матеріалів синтезу аналогів породоутворюючих мінералів гірських порід у вигляді цеолітів.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Які вимоги висуваються до шлаків при виборі для використання при виробництва шлаколузних цементів?
2. Які сполуки використовуються як лузні компоненти шлаколузних цементів?
3. Назвіть схеми отримання шлаколузних цементів.
4. В чому принципова відмінність між фазовим складом продуктів гідратації шлаколузного цементу і портландцементу?
5. Наведіть особливі властивості шлаколузних цементів.

### **Список літератури**

1. В'язучі речовини: підручник / Р.Ф. Рунова, Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.Л. Носовський– К.: Основа, 2012. – 448 с.
2. Дворкин Л.Й. Строительные минеральные вяжущие материалы: учебное пособие / Л.Й. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2011. – 540 с.
3. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон: підручник / А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Малолепши – Харьков, «Колорит», 2004. – 160 с.
4. Саницький М.А. Модифіковані композиційні цементы: навч. посібник / М.А. Саницький, Х.С. Соболев, Т.Є. Марків – Львів: ЛП, 2010. – 132 с.

5. Зубехин А.П. Белый портландцемент: монография / А.П.Зубехин, С.П.Голованова, П.В.Кирсанов. – Р.-на-Д.:2004. – 264 с.
6. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент: монография / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат,1988. – 280 с.
7. Щелочные цементы: монография / П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницкий, И.И. Руденко. – Киев: издательство ООО «Основа», 2015. – 448 с.
8. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы: монография / П.В. Кривенко – К., «Будівельник», 1992. – 190 с.
9. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны: монография / Под ред.В.Д.Глуховского. – К., «Вища школа», 1987. – 232 с.
10. Солодкий С.Й. Тріщиностійкість бетонів на модифікованих цементах: монография / С.Й. Солодкий. – Львів: ЛП., 2008. – 143 с.
11. Рояк С.М. Специальные цементы: учеб. пособие / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М., Госстройиздат. 1993. – 411 с.
12. Корнеев В.И. Жидкое и растворимое стекло: учеб. пособие / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – С.-Петербург: Стройиздат, 1996. – 215 с.
13. Штарк Й. Цемент и известь: монография / Й. Штарк, Б. Вихт Пер. с нем. – К.: 2008. – 469 с.
14. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник / Под общ. Ферронской А.В. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 488.
15. Тейлор Х.Ф.У. Химия цемента: монография / Х.Ф.У. Тейлор. – М., Наука, 1998. – 600 с.

Навчальне видання

**КОНСТАНТИНОВСЬКИЙ** Олександр Петрович  
**ТРОЯН** В'ячеслав Васильович  
**РУДЕНКО** Ігор Ігоревич

## **В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ**

*Конспект лекцій*

Редагування та коректура  
Комп'ютерне верстання

Підписано до друку Формат 60x84<sub>1/16</sub>  
Ум.друк.арк. Обл.-вид.арк.  
Електронний документ. Вид. № Зам.

Видавець і виготовлювач  
Київський національний університет будівництва і архітектури

Повітрофлотський проспект, 31, Київ, Україна, 03680

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів  
видавничої справи ДК № 808 від 13.02.2002р