

А. А. ПАЩЕНКО, В. П. СЕРБИН, Е. А. СТАРЧЕВСКАЯ

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Под общей редакцией
проф. А. А. Па щ е н к о

*Допущено Министерством высшего и
среднего специального образования УССР
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических институтов и
факультетов*

ИЗДАТЕЛЬСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ВИЩА ШКОЛА»
ГОЛОВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
КИЕВ — 1975

Вязущие материалы. А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. Издательское объединение «Вища школа», 1975, с. 444.

В пособии изложены теоретические основы производства вязущих материалов, даны основы строения веществ, охарактеризованы термодинамические процессы образования и твердения отдельных вязущих материалов. Описаны технологические процессы получения, области применения и требования стандартов к отдельным видам вязущих. Рассмотрены вопросы интенсификации производства, использования минерализаторов, интенсификаторов помола и других модифицирующих добавок.

Пособие предназначено для студентов химико-технологических вузов и факультетов. Его могут использовать также студенты инженерно-строительных институтов, работники заводских и научно-исследовательских лабораторий, связанных с производством и исследованием свойств вязущих материалов и изделий из них.

Табл. 102. Илл. 72. Библиография.

Редакция литературы по химии, химической технологии, горному делу и металлургии

Зав. редакцией Т. С. Антоненко

П $\frac{30209-069}{M211(04)-75}$ 208—75

© Издательское объединение «Вища школа», 1975.

Предисловие

Общее развитие народного хозяйства нашей страны и технический прогресс в ряде отраслей промышленности (особенно строительной) предопределили быстрое увеличение производства вяжущих веществ.

Научные исследования в области химии вяжущих веществ заложили прочный фундамент, на котором зиждется современная технология производства цемента, создали условия для расширения сферы производства вяжущих материалов и повышения их роли в техническом прогрессе. Особенно это заметно в последние годы.

Среди разнообразных новых материалов вяжущим материалам по праву принадлежит ведущее место. По уровню производства главного вида вяжущих — портландцемента — можно судить о степени развития промышленности строительных материалов.

Более того, вяжущие материалы справедливо относятся к числу немногих важнейших видов промышленной продукции, производство и потребление которых определяют уровень прогресса и экономического потенциала страны.

Придавая большое значение промышленности строительных материалов для создания материально-технической базы страны, В. И. Ленин указывал на необходимость развития этой отрасли народного хозяйства, «дающей топливо и материалы для построек и строительной промышленности»¹.

Общие тенденции развития промышленности вяжущих материалов, такие как высокие темпы роста производства, повышение качества продукции, организация выпуска новых, более эффективных видов цемента, применение более мощного и современного оборудования, концентрация производства и другие, обусловленные требованиями технического прогресса, предопределяют в свою очередь и направление дальнейших научных поисков в этой области техники.

Настоящее учебное пособие представляет собой коллективный труд преподавателей кафедры химической технологии вяжущих веществ Киевского ордена Ленина политехнического института.

Пособие написано не по традиционной форме классификации вяжущих веществ, характеризующей, главным образом, строительные вяжущие материалы, а по классификации, предложенной кафедрой химической технологии вяжущих веществ Киевского политехнического

¹ Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 3, с. 525

института, и включающей материалы, которые используются в различных областях техники. Правильность такого подхода подтверждается многолетним опытом подготовки специалистов по химической технологии вяжущих веществ, которые в своей работе сталкиваются с вопросами производства и использования вяжущих материалов на основе полимеров, элементоорганических соединений, фосфатов и др.

Большое внимание уделено вопросам интенсификации производства, использованию минерализаторов, интенсификаторов помола и других модифицирующих добавок.

Авторы будут благодарны за критические замечания, направленные на улучшение содержания пособия, которые следует направлять по адресу: 252054, Киев, 54, ул. Гоголевская, 7, Головное издательство издательского объединения «Вища школа».

Авторы

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Глава I

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Человек начал строительную деятельность еще в доисторические времена, строя себе жилище, а позднее культовые, оборонительные и производственные сооружения. Характер строительства зависел от географических и климатических условий, от наличия тех или иных материалов, уровня техники.

В эпоху палеолита в межледниковый период жильем для людей служили навесы из веток, шалаши.

В эпоху неолита человек уже ознакомился со свойствами глины, появилась керамика. Глина стала широко применяться в строительстве и была первым вяжущим материалом. Применение глины было обусловлено тем, что из всех горных пород только она обладает пластичностью в увлажненном состоянии, легко формируется, а при высыхании отвердевает, приобретая значительную прочность. Так, например, прочность сырцового кирпича составляет не менее 20 кгс/см^2 . Глину в эпоху раннего неолита использовали не только для обмазки каркаса зданий, но и для глинобитных построек. Глинобитные дома трипольской придунайской культуры (III и II вв. до н. э.) были заглублены в землю, имели толстые глиняные полы, иногда обожженные сверху, либо сложенные из обожженных глиняных плит на глиняном растворе. Глина чаще всего использовалась в виде вяжущего материала для изготовления мелкозернистого бетона, а позднее в виде раствора для связывания каменной кладки, поскольку камень для строительства жилищ употреблялся редко из-за трудностей, связанных с его обработкой.

В Египте в додинастический и ранний династический период (V и IV вв. до н. э.) было развито производство сырцового кирпича. Он применялся не только для строительства жилых помещений, но и для первых гробниц. Так, известна выполненная из кирпича-сырца гробница фараона Менеса, а также крепостные стены толщиной до 9—10 м.

Широко применялась глина в качестве вяжущего материала и в других странах древнего мира (Индия, Междуречье), а также в средневековой Европе и на территории СССР.

Несмотря на то, что глина является неводостойким материалом, глинобитные дома, сооружения из кирпича-сырца или обожженного кирпича на глиняном растворе простояли века и сохранились до наших дней. Так, более двадцати двух веков простояла «Большая ступа», одно из наиболее древних культовых сооружений Индии,

представляющее собой кирпичный массив в форме барабана из обожженного кирпича на глиняном растворе. До настоящего времени сохранились остатки возведенной в X в. глинобитной стены, окружавшей Бухарский оазис. Эксплуатируются и поныне многоэтажные глинобитные здания XVI в. в ГДР. Еще и сегодня применяют древнейший вяжущий материал эпохи неолита, особенно при строительстве в сельской местности.

Наряду с глиной в древнем мире использовалось и другое естественное вяжущее — битум. Различные памятники древности свидетельствуют о том, что природные асфальтовые битумы применялись за 3000 лет до н. э. в Междуречье и в Древнем Египте в качестве водоизолирующего и цементирующего материала. Битумом покрывали хранилища зерна, каменные плиты стен и полов дворцов, мостовые в городах.

Еще в глубокой древности появились и искусственные вяжущие — гипс и известь. Человек, наблюдая за различными камнями, применяемыми для сооружения очагов, заметил, что камни ведут себя по-разному. Одни не изменяются при обжиге, другие — теряют прочность, легко измельчаются в порошок, который при соприкосновении с водой снова превращается в камень, третьи — разогреваются и рассыпаются при взаимодействии с водой. Так постепенно зарождается производство извести и гипса, которые сначала применялись весьма редко. Но уже 5 тыс. лет тому назад в Египте широко применяли гипс в качестве кладочного и штукатурного раствора. Его использовали при строительстве пирамид, в частности при возведении пирамиды Хеопса, или Великой пирамиды, близ Гизы. Это величественное сооружение высотой 146,6 м со стороной квадратного основания 233 м из известняковых и гранитных плит весом 2,5 и более тонн. Рядом с пирамидой покоится Большой сфинкс — гигантское скульптурное изображение фараона с туловищем льва. Сфинкс закреплен на основании при помощи гипсового раствора. Следует отметить, что при кладке стен пирамид обычно использовали настолько отшлифованные и подогнанные блоки, что между ними не проходил даже лист папируса. Поэтому гипс служил, в основном, смазкой, по которой плиты скользили друг по другу и укладывались точно по месту. Гипсовая штукатурка широко применялась в домах и храмах.

В научных кругах долгое время считалось, что египтяне использовали смешанные известково-гипсовые растворы. Однако более детальные исследования, проведенные в XX в., установили, что для получения гипсового вяжущего египтяне применяли гипсовый камень с большим количеством известняковых включений. И хотя на территории Египта месторождений известняка значительно больше, чем месторождений гипса, известковые вяжущие стали применяться здесь лишь после прихода римлян. Это объясняется тем, что для обжига извести требуется значительно больше топлива, а в Египте топливо было чрезвычайно дефицитным.

Впервые известь стала широко применяться в Греции. В микенский период известь применялась лишь для штукатурных и облицовочных работ, а также в качестве грунта при стенной росписи. Затем

известь использовали и для гидротехнических сооружений. Но лишь в римский период началось массовое применение извести для кладочных растворов.

Римляне, переняв у греков прекрасную архитектуру, развили строительное искусство, оставив после себя такие памятники строительного гения, как термы и амфитеатры, акведуки и дороги, протяженность которых на рубеже I—II вв. н. э. достигала 15 тыс. км. Римляне оставили также и трактаты, в которых говорилось об обжиге извести, известковых растворах, технологии их изготовления. Особое внимание уделялось выбору сырья для производства извести. Не рекомендовали применять пестрые (глинистые) известняки Витрувий и Плиний. Римляне пытались теоретически объяснить процессы обжига и твердения. Витрувий писал: «Будучи брошены в печь и охвачены жарким пылом огня, куски известняка утратят свойства своей прежней плотности... В результате куски известняка, имея отверстия, образовавшиеся от ноздреватости и разрежения пор, поглощают в себя песчаную замесь, и приходя таким образом в соединение со щебнем, вяжут его собой в процессе своего высыхания и создают этим прочность стенных кладок»¹.

Так как римляне вели интенсивное гидротехническое строительство, им нужны были водостойкие растворы. Поэтому они впервые стали использовать гидравлические добавки как естественного, так и искусственного происхождения. Очевидно, вначале толченный кирпич и черепица, а также вулканический пепел были применены случайно из-за отсутствия песка. Но вскоре было обнаружено, что растворы на таких заменителях обладают большей прочностью и водостойкостью, чем обычные известково-песчаные растворы.

Широко применялась при строительстве портов и считалась одной из лучших добавка, которую добывали у города Путеол (современное Поццуоли). Поэтому в дальнейшем добавки, повышающие водостойкость извести, стали называться пуццоланами. Римлянам было известно много месторождений пуццоланы на территории обширной империи.² Многие из них (санторинова земля, баколийская пуццолана, рейнский трасс и др.) применяются строителями и поныне.

Со II в. до н. э. в Риме стал широко применяться и бетон, в частности, для фундаментов, сводов, дорог, акведуков. Особое внимание уделяли качеству растворов, правильному их приготовлению. Исследование сохранившихся сооружений показало, что прочность растворов и бетонов колебалась от 100 до 300 кгс/см², то есть была примерно такой же, как сейчас, когда используют цементные растворы и бетоны.

Известь и гидравлические добавки применяли на территории всех стран, бывших под римским владычеством, а также в других странах древнего мира, например в Индии, где большее распространение получила известь в смеси с «сурки» (молотым кирпичом). После распада Римской империи, в эпоху раннего средневековья, в Западной Европе многое из римского опыта было утрачено, качество растворов резко

¹ Значко-Яворский И. Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1963.

ухудшилось. И лишь в XII в. намечается некоторый подъем строительства, а следовательно, и производства вяжущих.

В Киевской Руси строительное искусство было на высоком уровне. Начиная с X в. строятся каменные, в основном культовые и оборонительные сооружения. Русские строители, осваивая опыт древних, пришедший вместе с христианством из Византии, творчески применяют его в местных условиях. Известковые растворы с гидравлической добавкой в виде молотого кирпича («цемянки») применяются при строительстве Киева, Новгорода, Пскова, Суздаля, Ростова. Воздвигаются такие величественные памятники архитектуры, как Софийский собор, Золотые ворота в Киеве и другие, сохранившиеся до наших дней. Цемянка широко применялась на Руси вплоть до конца XVIII в. Уже давно русским мастерам было известно, что лучше применять в качестве цемянки недожженный кирпич. Имелись специальные мельницы, где толкли кирпич на цемянку и смешивали ее с известью, получая сухие растворы, которые затворялись на месте применения. Такие растворы, в частности, вывозились из Москвы для строительства молодой столицы Российской империи — Петербурга. Назывались они цементом (или сементом). Сохранилось распоряжение Петра I коменданту Москвы князю Гагарину: «Господин полковник и комендант. По получении сего письма пришли сюда, не мешкая, извести (слово «известь» зачеркнуто Петром) цемента бочки две или три»¹. Сементом в России называли также в ту пору и сами гидравлические добавки естественного происхождения.

Уже в конце XVII и в начале XVIII в. в России наряду с белой (воздушной) известью широко применялась серая (гидравлическая) известь; серая — при кладке фундаментов, стен, сводов и других сооружений, а белая, в основном, при «штукатурной работе».

На Западе смесь извести с гидравлической добавкой, унаследованная от римлян, оставалась основным гидравлическим вяжущим материалом почти до конца XVIII в. И лишь в конце XVIII в. наступил перелом, связанный с общим подъемом строительных работ.

Англия, одна из могущественных морских держав, не имела своих гидравлических добавок. Поэтому, когда Джон Смитон получил задание построить взамен сгоревшего деревянного каменный маяк на Эдистонской скале близ порта Плимут, он попытался найти водостойкое вяжущее из местного сырья. Исследуя известь из различных известняковых пород, он пришел к выводу, что хотя из глинистых известняков получается плохая и медленно гасящаяся известь, изделия на ее основе являются достаточно водостойкими. В 1757 г. из гидравлической извести и был воздвигнут маяк. Следующим шагом в получении гидравлических вяжущих были исследования Джеймса Паркера, который в 1796 г. получил патент на романцемент, являющийся продуктом обжига глинистых мергелей. Название для своего вяжущего материала Паркер выбрал, исходя из рекламных соображений, желая подчеркнуть, что новое вяжущее по водостойкости и прочности не уступает римским известково-пуццолановым смесям.

¹ ЦИГИАЛ, ф. 1329, оп. 1, № 8, л. 47.

Романцемент быстро завоевал рынок. Французский ученый Вика предложил классификацию гидравлических известей по весовому соотношению кремнезема и глинозема к извести.

Инженер Ракур де Шарлевиль, профессор строительного искусства Петербургского института инженеров путей сообщения, в своем «Трактате об искусстве изготовлять хорошие строительные растворы» (1822 г.) пишет, что нужно исправить «ошибку» природы и готовить искусственную смесь для вяжущего. Перечисляя многие гидравлические добавки, он указывает, что кремнезем в виде геля придает воздушной извести гидравлические свойства, что не характерно для кристаллического.

В начале XIX в. под влиянием конкретных условий была решена задача промышленного получения гидравлического вяжущего из искусственно составленной смеси известняка и глины.

После войны 1812 г. в России насущным стал вопрос о восстановлении Москвы. Строить необходимо было каменные здания взамен многочисленных деревянных строений, уничтоженных пожаром. Требовалось значительное количество вяжущего материала высокого качества. Поэтому не удивительно, что Егор Челиев, начальник Московской военно-рабочей команды, занялся опытами по производству вяжущих. Итогом его работ были восстановленный Кремль и книга под названием «Полное наставление, Как приготовить дешевый и лучший Мертель или Цементъ, весьма прочный для подводныхъ строеній, какъ-то: каналовъ, мостовъ, бассейновъ, плотинъ, подваловъ, погребовъ, и штукатурки каменныхъ и деревянныхъ строеній» (1825 г.). Челиев изготовлял цемент из смеси извести и глины, причем особое внимание уделялось тщательному смешению компонентов и обжигу при температуре белого каления (1100—1200° С). Предварительный обжиг известняка он считал необходимым, так как размольные машины того времени не могли обеспечить необходимой тонкости помола твердых известняков. В готовый цемент Челиев для улучшения его качества рекомендовал добавлять гипс.

Каменщик из Лидса Джозеф Аспдин в 1824 г. получил патент на «усовершенствование способа производства искусственного камня», именуемого автором портландским цементом. Аспдин также применял искусственную смесь, причем в качестве известкового компонента он рекомендовал применять пыль, собираемую на дорогах, мощеных известняком. Весовое соотношение компонентов в патенте не указывалось, а обжиг велся лишь до полного удаления углекислоты, то есть до температуры более низкой, чем была рекомендована Челиевым. Качество цемента Аспдина было хуже, чем цемента Челиева, так как наиболее гидравлически активные спекшиеся куски он рекомендовал выбрасывать.

Челиеву понадобился значительный срок для издания рукописи. Поэтому следует признать, что описанный им цемент изготовлялся задолго до того, как Аспдином был заявлен патент.

Вначале Англия сохраняла за собой монополию на производство цемента, но вскоре цементные заводы появляются и в других странах.

Первый цементный завод в России был построен в 1853 г. в г. Гродзеце Радомской губернии. В 1875 г. действовало уже четыре завода, а к началу первой мировой войны их число возросло до 60. По выпуску цемента в конце XIX в. Россия находилась на третьем месте в мире (после Англии и Германии). В 80-е годы ле Шателье и Михаэлисом созданы первые научные теории твердения вяжущих.

Фундаментальные исследования в области цемента проведены русскими учеными. Так, А. Р. Шуляченко, которого называют отцом цементной промышленности России, провел работы по выяснению влияния морской воды на цемент, совместно с И. Г. Малюгой создал первые нормы на цемент. Н. А. Белелюбский разработал ряд методов испытания цемента, вошедших в мировую практику. Теоретические основы применения пуццолановых добавок для повышения стойкости цемента в пресных водах являются заслугой И. Н. Лямина, С. А. Дружинина, В. А. Кинда. Первый пуццолановый цемент был применен в России в 1866 г. Первые отечественные вращающиеся печи длиной 25 м были изготовлены в 1909 г. на Макеевском машиностроительном заводе.

В 50—60-х гг. XIX ст. в журналах появляются статьи по вяжущим материалам. Особенно интересные материалы печатаются в приложениях к журналу «Зодчий». С 1903 г. приложение преобразовано в самостоятельный журнал «Цемент».

С развитием цементной промышленности возросло производство бетона и железобетона. Появляются также другие искусственные каменные материалы на основе вяжущих—асбоцемент, шлаковые блоки. Начинает развиваться производство силикатных изделий на основе кварцевого песка и извести.

В начале XX в. (1908 г.) француз Бид и американец Шпекман независимо друг от друга создали быстротвердеющий глиноземистый цемент. Этот цемент впервые в мировой практике был применен французами в начале первой мировой войны, и до 1916 г. Франция оставалась его единственным производителем.

В Советском Союзе первые работы по получению глиноземистого цемента и изучению его свойств были выполнены школой В. А. Кинда: А. Т. Елисеевым, Н. И. Левиным, Н. А. Тороповым, Г. С. Вальбергом, И. Ф. Чебуковым и др. Так как зарубежные фирмы держали способ получения глиноземистого цемента в секрете, советские исследователи разработали его заново и предложили ряд новых оригинальных научно-технических решений, как, например, способ комплексного получения в доменной печи глиноземистого цемента и легированных чугунов, успешно осуществляющийся в нашей стране более 40 лет.

В период первой мировой войны и революции в России производство цемента резко снизилось. Молодая Советская республика вынуждена была заново создавать цементную промышленность. К 1927 г. был достигнут уровень 1913 г., а в 1940 г. выпуск цемента возрос более чем в три раза. В период Великой Отечественной войны значительная часть цементных заводов Европейской части СССР была разрушена. Но в связи с резко возросшей после войны потребностью в цементе и бетоне уже к 1950 г. цемента выпускалось почти в два раза больше, чем в довоенном 1940 г.

Расширился и ассортимент выпускаемой продукции. Впервые в мире в СССР выпускаются такие разновидности цемента, как расширяющийся, напрягающий и гидрофобный цементы. Ведутся интенсивные научные исследования по теории твердения цемента, модифицированию его свойств введением добавок ПАВ.

Еще в 1926 г. академик Байков А. А. создает новую теорию твердения вяжущих материалов. Послевоенные работы В. Н. Юнга, В. Ф. Журавлева, П. А. Ребиндера, Ю. М. Бутта, В. В. Тимашева, М. М. Сычева, С. Д. Огорокова, И. В. Кравченко и других развивают и дополняют знания о процессах, происходящих при клинкерообразовании и твердении вяжущих. Все большее применение при исследованиях получают такие точные методы, как электронная микроскопия и электронография, рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализы, ИК-спектроскопия, а в 70-е годы — ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс.

Признанием заслуг советских ученых, способствующих развитию цементной промышленности, является проведение в Москве в 1974 г. VI Международного конгресса по химии цемента.

С 1962 г. по выпуску цемента СССР занимает первое место в мире. Доля СССР в мировом производстве цемента возросла с 7,7% в 1950 г. почти до 20% в 1971 г. Каждая шестая тонна цемента в мире выпускается на заводах Советского Союза. В результате систематического расширения ассортимента выпускается свыше 30 видов цемента, в том числе 17 разновидностей портландцемента.

Темпы развития цементной промышленности в СССР значительно выше, чем в США. За двадцатилетие с 1950 по 1970 г. выпуск цемента в США увеличился на 28,3 млн. *т*, а в СССР — на 85 млн. *т*. Динамика роста выпуска цемента в СССР и развитых капиталистических странах приведена в табл. 1. По выпуску цемента на душу населения (по данным 1970 г.) СССР превзошел США (392 кг против 327 кг).

Таблица 1

Динамика роста выпуска цемента в СССР и развитых капиталистических странах, млн. *т*

Годы	1913	1940	1945	1950	1955	1962	1967	1970	1972	1975 план
СССР	1,78	5,68	1,85	10,19	22,48	57,3	84,8	95,2	104	122—127
США	15,87	22,58	31,81	38,7	50,01	56,2	66,0	64,07	70,98	
Япония	0,74	6,05		4,46	10,56	28,79	42,2	57,19	66,33	
ФРГ	6,87	11,53		10,88	18,77	29,89	31,0	37,94	42,62	
Италия	1,36			5,25	10,76	16,82	26,3	33,10	33,46	
Франция	1,93	3,10		7,41	10,76	16,82	24,7	29,00	30,07	
Англия	1,92	7,30		9,91	12,72	14,38	17,6	17,03	18,06	

В 1973 г. в СССР выпущено 108,7 млн. *т* цемента. Решениями XXIV съезда КПСС перед цементной промышленностью была поставлена задача довести к концу девятой пятилетки выпуск цемента до

122—127 млн. *т*. В ближайшие годы выпуск цемента планируется увеличивать еще больше.

Характерной чертой развития цементной промышленности является концентрация производства. Если в 1951 г. в нашей стране не было заводов производительностью более 1 млн. *т*, то в 1970 г. их стало 34. Такие комбинаты-гиганты, как «Новоросцемент», «Вольскцемент», Амвросиевский и Балаклейский выпускают от 3,5 до 4,5 млн. *т* цемента в год. Средняя мощность цементного завода в настоящее время составляет 1 млн. *т* в год, что в 2,5 раза выше, чем в США. 14 заводов производит более 2 млн. *т* цемента в год. На цементных заводах уже установлено более 30 вращающихся печей размером 5×185 м и около 40 размером $4,5 \times 170$ м. Введена в эксплуатацию печь 7×230 м.

Увеличение мощности цементных заводов позволяет достичь максимальной производительности на одной технологической линии, создает условия для комплексной механизации и автоматизации, использования электронно-вычислительной техники.

Расширяется применение сухого способа производства цемента. На Липецком цементном заводе введена в эксплуатацию технологическая линия мощностью 3000 *т* клинкера в сутки. Обжиг клинкера производится в печах $7/6,4 \times 95$ м, оснащенных шахтными теплообменниками отечественной конструкции.

В перспективе предполагается обжиг в новом печном агрегате производительностью 5 тыс. *т* клинкера в сутки, состоящем из четырехкамерного самонесущего теплообменника конструкции Гипроцемента, вращающейся печи размером $6/6,4 \times 94$ м и колосникового холодильника. Считают, что такие агрегаты к 90-му году будут обеспечивать до 80% прироста мощности.

Найдет широкое применение гидротранспорт сырья. Уже в настоящее время на Балаклейском цементном заводе в содружестве с Южгипроцементом разработана эффективная схема, позволяющая готовить в карьере шлам нормальной влажности и гидротранспортом доставлять его на завод. В дальнейшем такие схемы будут внедряться на других заводах. Будут построены новые заводы: Якутский, Чечено-Ингушский, Карачаево-Черкесский, Ново-Спасский, Навоинский и др. На цементных заводах устанавливаются мельницы самоизмельчения, сушилки псевдосжиженного слоя.

Дальнейшее развитие получит кооперирование цементной промышленности с другими отраслями (производством глинозема, металлургическими предприятиями, асбестошиферными заводами). В будущем значительное количество цемента будет выпускаться с использованием в качестве сырьевого компонента нефелинового шлама.

Резко возрастет использование топливных шлаков и зол в качестве сырьевых компонентов и корректирующих добавок, будет налажен одновременный выпуск цемента и серной кислоты из фосфогипса.

Большое внимание уделяется внедрению АСУ в цементную промышленность. В 1970 г. на Себряковском цементном заводе была введена автоматизированная система управления «Цемент-1», построенная на базе электронной техники. В отличие от применяемых в мировой практике автоматических систем управления цементным произ-

водством, предназначенных в основном для управления технологическими процессами, «Цемент-1» решает более широкий круг задач, охватывая три стадии управления: управление отдельными агрегатами, участками производства и управление в масштабе всего производства. В дальнейшем АСУ будут охватывать не только управление технологическими процессами, но и весь комплекс задач по учету и планированию, вливаясь в отраслевую и общегосударственную системы планирования и управления.

Улучшается качество цемента. В 1972 г. средняя марка цемента составила 391. Промышленностью освоен выпуск цемента марок 700 и 800, цемента для нефтяных скважин, работающих при температуре 250—300° С и избыточном давлении до 700 кгс/см², расширяющихся тампонажных цемента, цемента для огнеупорных бетонов, способных выдержать температуру 1400—1700° С, бариевых цемента, отличающихся повышенной огнестойкостью, сульфатостойкостью, защитными свойствами против радиоактивного излучения. Усовершенствована технология производства белого и цветных цемента. Предполагается, что средняя прочность цемента достигнет 800 кгс/см².

Выпуск специализированных цемента будет расти и в дальнейшем. Особенно резко возрастет количество белого и цветных, пластифицированного, дорожного, тампонажных цемента. Будет освоен выпуск расширяющихся тампонажных цемента, хорошо зарекомендовавших себя при эксплуатации опытных скважин.

Намечается дальнейшее снижение доли пуццоланового портландцемента, не эффективного для общестроительных целей, и повышение доли портландцемента в общем выпуске цемента. Так, если в 1960 г. количество пуццоланового цемента в общем выпуске цемента составляло 17,1%, то к 1975 г. оно уменьшилось до 4%, что соответствует потребности этих цемента для специальных целей. Доля выпуска портландцемента возрастет в дальнейшем до 74%, а шлакопортландцемента снизится до 23% (против 27% в девятой пятилетке). Половину выпуска шлакопортландцемента составит быстротвердеющий шлакопортландцемент.

В основном цемент идет на изготовление железобетона. Особенно резко в послевоенные годы возросло изготовление сборного железобетона, как прогрессивного материала, применение которого позволяет превратить строительную площадку в монтажный цех домостроительного комбината. По изготовлению сборного железобетона наша страна также занимает первое место в мире. Объем выпуска сборного железобетона превышает 100 млн. м³.

Наряду с цементным бетоном развивается изготовление автоклавных бетонов, а также различных изделий и конструкций на их основе, стоимость которых на 15—30% меньше стоимости изделий из цементных бетонов. В автоклавных изделиях все шире используются вяжущие материалы на основе металлургических и топливных шлаков и других побочных продуктов ряда производств. Советский Союз является родиной крупноразмерных изделий из силикатного бетона. У нас также разработана принципиально новая технология производства изделий из ячеистого бетона.

Ведутся исследования в области местных вяжущих — гипса, извести, которые продолжают играть существенную роль в строительстве. Извести производится более 20 млн. *т*, а гипса около 5 млн. *т*.

Применяются и такие вяжущие материалы, как жидкое стекло, серный и глетглицериновый цементы. Используются новые виды вяжущих: элементоорганические (гидролизаты этилсиликата, кремний-органические смолы), органические (эпоксидные, фенолформальдегидные, фурановые, полиэфирные), а также вяжущие на основе фосфатных связей.

Г л а в а II

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

При изучении свойств уже известных и разработке новых вяжущих материалов применяется целый арсенал разнообразных методов исследования, которые позволяют судить не только о механических свойствах вяжущих, но и о строении, а также о процессах, протекающих при их синтезе и твердении. Зачастую какой-либо один метод исследования не в состоянии дать полную и однозначную информацию об объекте и лишь комплексный подход гарантирует достоверность и надежность получаемых результатов.

Методы определения прочностных характеристик

Механические методы являются наиболее старыми и позволяют, в основном, судить о прочностных свойствах затвердевших вяжущих материалов. Большинство этих методов основано на определении сопротивления тем или иным нагрузкам. При таком испытании материал разрушается. Однако со второй половины XX в. все более широкое применение находят методы испытания, при которых испытуемый материал не разрушается. Это так называемые адеструктивные методы.

Адеструктивные методы испытаний делятся на акустические и склерометрические. К акустическим методам относятся ультразвуковой импульсный и резонансный. Используя эти методы, обычно определяют динамический модуль упругости, коэффициент Пуассона, а по ним уже судят о прочности.

При ультразвуковом импульсном методе регистрируется скорость распространения продольных ультразвуковых колебаний, посылаемых излучателем в материал (рис. 1).

Зная скорость распространения ультразвука v в микросекундах (10^{-6} с), можно вычислить динамический модуль упругости:

$$E_d = \frac{\gamma \cdot v^2 \cdot 10^{-3}}{981},$$

где E_d — динамический модуль упругости, кгс/см^2 ; γ — объемная масса, кг/м^3 .

Прочность образцов, составы которых мало отличаются друг от друга, может быть определена по тарировочной кривой зависимости скорости ультразвука от прочности.

При резонансном методе (рис. 2) в образце возбуждаются собственные колебания при помощи вибратора, возбуждаемого электрическими колебаниями от генератора звуковой частоты. В момент совпадения собственной частоты колебаний образца с частотой вынужденных механических колебаний наступает явление резонанса. Момент резонанса

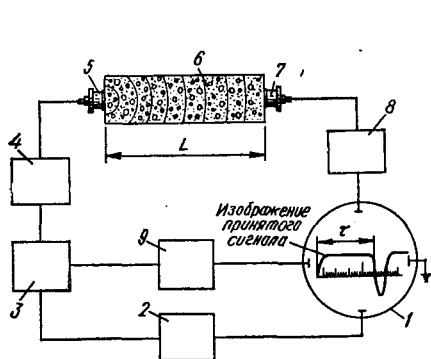


Рис. 1. Блок-схема ультразвукового импульсного прибора:

1 — экран ЭЛТ; 2 — генератор меток времени; 3 — ведущий генератор; 4 — генератор зондирующих импульсов; 5 — излучатель ультразвука; 6 — образец; 7 — приемник ультразвука; 8 — усилитель; 9 — задержанная развертка.

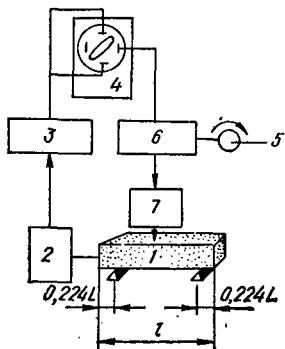


Рис. 2. Блок-схема ультразвукового резонансного прибора:

1 — образец; 2 — звукоприемник; 3 — усилитель; 4 — индикатор резонанса; 5 — регулятор частоты; 6 — звуковой генератор; 7 — электромеханический вибратор

регистрируется на экране осциллографа. Зная частоту, при которой наступил резонанс, можно рассчитать динамический модуль упругости.

Для его расчета Гипроцемент предлагает следующую формулу:

$$E_d = T \frac{4\pi^2 l^3}{m^4 \cdot l \cdot g} Q \cdot N^2$$

где Q — масса образца, кг; N — частота, гц; T — коэффициент, который находится по специальному графику в зависимости от отношения $\frac{b}{l}$ (для балочек $4 \times 4 \times 16$ см $T = 1,4$); b — толщина образца, см; l — длина образца, см; m — величина, зависящая от вида колебаний и равная 4,73 для основного тона; I — момент инерции, см⁴ (для балочек $4 \times 4 \times 16$ см $I = 21,23$ см⁴); g — ускорение силы тяжести, см/с².

При использовании акустических методов необходимо, чтобы испытуемые образцы были достаточно однородны по структуре, имели одинаковую влажность. Несоблюдение этих требований резко снижает эффективность методов.

Склерометрические методы применяются, в основном, для испытания готовых изделий, когда нет контрольных образцов, для контроля

роста прочности во времени одних и тех же образцов, а также как дополнительные методы контроля прочности всех образцов или изделий большой партии. Принципы большинства этих методов заимствованы из практики определения твердости металлов. Наиболее распространенными являются методы, основанные на вдавливании штампа в поверхность материала под действием статической или динамической нагрузки. При испытании на поверхности изделий остается вмятина, диаметр которой обратно пропорционален пределу прочности при сжатии.

При условии, что диаметр отпечатка удовлетворяет требованиям

$$0,2D < a < 0,6D.$$

(где D —диаметр шарика, вдавливаемого в изделие; d —диаметр отпечатка) твердость почти не зависит от нагрузки (силы удара). Точность метода определяется не только применяемым прибором, но и измерительным инструментом. Есть большое количество различных приборов. Наиболее распространены шариковый молоток, пистолет Вильямса, прибор Новгородского (они основаны на вдавливании штампа в изделие), молоток Кашкарова, прибор Васильева, дающие одновременно отпечатки на металлическом стержне-этalone и испытуемом материале, приборы Корниловича и Шмидта, измеряющие величину отскока от изделия.

Недостатком перечисленных методов является то, что они определяют лишь прочность поверхностного слоя. Точность лучших приборов не превышает $\pm 15\%$.

Определение структурно-механических свойств вяжущих

На различных стадиях изготовления вяжущих, а также их отвердения технологу приходится иметь дело с пластично-вязкими (жидкообразными или твердообразными) телами, занимающими промежуточное положение между жидкостью и твердым телом. Подобные тела обладают способностью к структурообразованию и в зависимости от степени развития и прочности структуры приближаются по своим свойствам к твердому или жидкому телу. Из всего многообразия свойств таких тел наибольшее значение имеют вязкость и пластичность.

Для определения структурно-механических свойств структурированных систем применяются методы пластометрии и вискозиметрии. По пластограммам можно наблюдать процесс перехода коагуляционной структуры в коагуляционно-кристаллизационную и кристаллизационную. Измеряя структурную вязкость и предельное напряжение сдвига шламов, можно судить об устойчивости этих шламов, склонности к расслаиванию, их транспортабельности.

Измеряют структурно-механические свойства в зависимости от концентрации суспензий вискозиметрами и пластометрами.

Из вискозиметров наибольшее распространение получили капиллярные и ротационные вискозиметры. Капиллярные вискозиметры делятся на вискозиметры свободного и принудительного истечения. Вискозиметры свободного истечения позволяют определять только

относительную вязкость. Вискозиметрами принудительного истечения определяют предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость, однако область их применения ограничивается тонкодисперсными системами.

Ротационные вискозиметры могут измерять структурно-механические свойства в широком интервале температур. Многие вискозиметры снабжены многоступенчатыми коробками передач, обеспечивающими измерение в широком диапазоне скоростей деформаций. Ротационные вискозиметры могут применяться для сырьевых шламов, цементных паст, битумных эмульсий и др. Наиболее распространены вискозиметры «цилиндр — цилиндр». Принцип действия их основан на получении простого сдвига между двумя цилиндрами, из них один вращается, а другой неподвижен.

Из пластометров, применяемых в научно-исследовательских лабораториях, чаще всего применяют рычажный конический пластометр МГУ, основанный на погружении конуса в твердеющую систему, а также приборы Вейлера—Ребиндера и Толстого. В приборе Вейлера — Ребиндера, предназначенном для исследования структурно-механических свойств суспензий (в основном глиняных), рифленая пластинка, равноудаленная от стенок кюветы, передвигается под действием определенной нагрузки. Передвижение пластинки регистрируется при помощи микроскопа. В приборе Толстого для паст и полусухих масс исследуемый материал помещается между плоско-параллельными рифлеными пластинками, которые сдвигаются относительно друг друга.

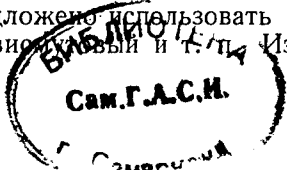
В настоящее время разработан автоматический прибор, который дает возможность регистрировать структурно-механические характеристики (в частности; модуль быстрой эластической деформации) во времени, начиная с момента затворения теста вяжущего вплоть до развития кристаллизационной структуры твердения.

Электрохимические методы

Из электрохимических методов наиболее широко в настоящее время применяются потенциометрия и кондуктометрия.

Потенциометрический метод исследования основан на измерении разности потенциалов, возникающих при погружении электродов в раствор. При помощи потенциометрии можно изучать коррозию арматуры в вяжущих, но чаще всего потенциометрию применяют для определения рН. Наиболее просто определяется рН в суспензиях, но когда вяжущее превращается в твердое тело, определение можно провести лишь в том случае, если поверхность тела покрыть водой.

В связи с тем, что рН большинства вяжущих материалов находится в пределах 11—13, в качестве датчиков для измерения рН используют стеклянные электроды в паре с насыщенным каломельным или хлорсеребряным электродом сравнения. Для измерения высоких значений рН в твердеющем вяжущем предложено использовать металлооксидные электроды, молибденовый, вольфрамый и т.п. Измерения



проводят с помощью высокоомных ламповых потенциометров компенсационного типа.

Регистрируя изменение рН во времени, можно определять сроки схватывания минеральных вяжущих, проследить за процессом гидратации, оценить коррозионную устойчивость цементов в коррозионных средах.

Кондуктометрические методы исследования — это методы определения электропроводности. Процессы твердения минеральных вяжущих связаны с процессами образования растворов электролитов. По мере затвердевания концентрация этих растворов изменяется, а следовательно, изменяется и электропроводность твердеющего вяжущего материала. Поэтому по изменению электропроводности вяжущего можно косвенно судить о процессах, происходящих в системе вяжущее — вода.

Электропроводность обычно измеряется по так называемой мостиковой схеме. Для исключения явлений поляризации используется ток высокой частоты. Применяются, как правило, платиновые электроды, чтобы исключить влияние вторичных процессов на границе электрод — твердеющее вяжущее.

Измеряя электропроводность, можно также контролировать процесс ускоренного твердения (при пропаривании, автоклавировании).

Термический анализ

Сущность термического анализа заключается в определении температур, при которых изменяется физическое состояние вещества или его химический состав.

При термическом анализе можно регистрировать: 1) изменение энергии — ДТА (дифференциальный термический анализ), 2) изменение массы — термогравиметрия, 3) изменение размеров образцов — дилатометрия, 4) изменение электропроводности, 5) газовыделение — волюмометрия. Все эти методы могут использоваться как в комплексе, так и отдельно. Однако наиболее часто применяется ДТА и термогравиметрия.

Все происходящие физико-химические процессы, как правило, сопровождаются выделением или поглощением тепла. Выделение тепла (экзотермический эффект) происходит при превращении нестабильных структур в стабильные, в том числе при ряде полиморфных превращений, при кристаллизации стекла и коллоидов, при процессах окисления и сгорания, при реакциях синтеза. Поглощение тепла (эндотермический эффект) происходит при ряде полиморфных превращений, при реакциях разложения, разрушения кристаллической структуры и т. п.

Принципиальная схема ДТА: две термопары, соединенные одноименными концами и подсоединенные к прибору, регистрирующему изменение ЭДС, образующейся при нагревании. Один горячий спай термопары помещен в инертное, другой — в исследуемое вещество. Оба вещества находятся в тигле, разделенном перегородкой. Тигель помещается в печь, в которой с помощью определенных устройств

осуществляется нагрев с постоянной скоростью. Если в исследуемом веществе не происходит никаких процессов, то температура исследуемого и эталонного веществ будет одинакова, и на регистрирующем приборе (зеркальном гальванометре или самопишущем потенциометре) будет нулевая линия. Если же в исследуемом веществе происходят какие-либо процессы с поглощением тепла или с выделением тепла, то возникает нескомпенсированный термоток, который вызовет отклонение от нулевой линии.

В настоящее время промышленностью кроме термографов ФПК выпускаются также и дериватографы, в которых одновременно регистрируются дифференциальная термическая кривая, термогравиметрическая кривая и дифференциальная потеря в массе. Скорость нагрева при термографии и дериватографии колеблется от 0,5 до 50 град/мин.

Петрографический анализ

Петрография возникла как наука, занимающаяся изучением естественного камня. В настоящее время помимо горных пород она занимается также изучением технических (искусственных) камней, в том числе цементного клинкера, затвердевших растворов и бетонов. Большой вклад в петрографию технического камня внесли видные советские ученые Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Б. В. Иванов, О. М. Астреева и др.

При изучении вяжущих материалов используются поляризационные минералогические микроскопы, позволяющие производить исследования в тонких прозрачных шлифах (в проходящем свете), и металлографические микроскопы, при помощи которых проводятся исследования полированных шлифов (в отраженном свете).

При помощи микроскопа можно установить форму и размеры кристаллов сырьевых материалов и готовых изделий, определить минералогический состав цементного клинкера, доменного шлака, количество стекловидной фазы в обожженном материале. Под микроскопом можно изучать процессы гидратации вяжущих. Применяя микрокиноустановку, исследователям удалось снять на киноплентку процессы гидратации таких довольно быстро гидратирующихся материалов, как гипс, а также некоторых клинкерных минералов.

Микроскоп позволяет контролировать технологический процесс производства, равномерность перемешивания цемента с добавками, степень взаимодействия вяжущих с заполнителями, пористость растворов.

Исследования проводятся в прозрачных и полированных шлифах и в порошковых препаратах как в обычном, так и в поляризованном свете. Для исследований в поляризованном свете микроскоп снабжен призмами Николя (поляризатором и анализатором), позволяющими судить, имеем ли мы дело с оптически изотропными или анизотропными минералами. Анизотропные минералы при скрещенных николях (то есть при включенном анализаторе и поляризаторе) меняют свою окраску при вращении столика микроскопа, а изотропные (стекловидные) остаются темными.

В прозрачных шлифах можно определить размер и форму новообразований, установить, являются ли они кристаллическими или же стекловидными, подсчитать количество тех или иных минералов в шлифе, установить количество и характер пор.

В полированных шлифах, если их обрабатывать различными реактивами (травителями), можно по окраске определить, из каких минералов состоит шлиф. Так, например, при протравливании полированного шлифа цементного клинкера 0,25%-ным спиртовым раствором уксусной кислоты (по М. И. Стрелкову) кристаллы алита приобретают голубоватую окраску, белита — бурую, а промежуточное вещество — белую.

В порошковых препаратах с помощью жидкостей с определенными показателями преломления (так называемых иммерсионных жидкостей) определяют показатель преломления отдельных минералов.

Электронная микроскопия

Современные электронные микроскопы имеют разрешающую способность порядка $10\text{--}15\text{ \AA}$. В зависимости от силы тока они дают увеличение от 2000 до 200 000 раз. Сконструированы электронные микроскопы с разрешающей способностью $2\text{--}5\text{ \AA}$ и увеличением до 300 000 раз.

Схемы оптического и электронного микроскопов аналогичны, но элементы светового микроскопа заменены электрическими: осветитель — вольфрамовым катодом, являющимся источником электронов, стеклянные линзы — электромагнитными. В рабочем пространстве электронного микроскопа поддерживается вакуум порядка $10^{-4} + 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

В связи с тем, что электронные лучи отличаются чрезвычайно малой длиной волны, толщина исследуемых объектов должна быть очень малой (в пределах 10^{-5} мм). Поэтому изготовление препаратов при электронно-микроскопическом исследовании является наиболее трудоемким и сложным процессом.

Существуют прямые и косвенные методы исследований электронным микроскопом. Прямыми методами исследуются объекты, которые можно получить в виде очень мелких частиц или тонких пленок (глины, коллоиды, дымы, субмикрористаллы). При прямых методах электроны проходят через объект и попадают на экран, причем в зависимости от метода на экране объект будет либо в виде светлого участка на темном поле, либо в виде темного участка на светлом поле. Для увеличения контрастности на объект иногда напыляют в вакууме тонкий слой металла с большим атомным номером (золото, уран и др.), угля или обрабатывают его растворами солей тяжелых металлов (бария, стронция). Объект для съемки наносят либо непосредственно на тонкую медную сетку, либо на так называемую подложку (коллодийную пленку).

При косвенных методах исследования исследуется не сам материал, а реплика, то есть слепок с него, позволяющий судить о поверхности исследуемого вещества. При этом сначала изготавливается обычными методами шлиф, а потом с него снимают отпечаток с помощью органи-

ческих или неорганических веществ. Наиболее распространенным органическим веществом для реплик является раствор коллодия в амилацетате. Неорганические реплики изготавливают путем напыления в вакууме на исследуемый шлиф кварца либо другого вещества.

Применение электронного микроскопа позволило точно определить форму частиц различных глинистых и других минералов, изучить процессы роста кристаллов, процессы, протекающие на границах зерен, диффузию при реакциях в твердой и жидкой среде, исследовать продукты гидратации клинкерных и шлаковых минералов.

В настоящее время выпускается растровый (сканирующий) микроскоп РЭМ, в основу работы которого положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов по поверхности исследуемого образца. Вторичное излучение регистрируется специальными датчиками и, попадая на кинескоп, дает рельефную картину изображения поверхности образца. Так как количество отраженных электронов зависит от химического состава и микрорельефа поверхности, то можно регистрировать распределение химических элементов по поверхности образца, а также получить микрорельеф поверхности.

На применении пучка быстрых электронов основан также и метод электронографии, при котором происходит дифракция электронов, проникающих в кристаллическую решетку исследуемых веществ. Электронография сходна с рентгеноструктурным анализом, но различие состоит в том, что длина волн электронов в 30—50 раз меньше длины волн, применяемых в рентгеноструктурном анализе, поэтому и объекты для исследования должны иметь размеры $10^{-5} \div 10^{-6}$ см. Электронограмма представляет собой набор определенным образом расположенных точек в том случае, если снимаемый образец является монокристаллом, или кольца, если снимается поликристаллический образец. Наиболее трудоемким процессом в электронографии, как и в электронной микроскопии, является процесс приготовления препарата.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгенографическим методом можно определить внутреннюю структуру кристаллов, тип кристаллической решетки. Внутреннее строение кристаллов характеризуется правильным расположением отдельных атомов или ионов в виде пространственной решетки.

Кристаллы служат для рентгеновских лучей своего рода дифракционной решеткой. Рентгеновские лучи способны проникать в глубь пространственной решетки и отражаться от ее внутренних плоских сеток. В современных рентгеновских аппаратах используется характеристическое или монохроматическое излучение. Длина волны этого излучения зависит от материала антиматериала рентгеновской трубки. При исследовании силикатов чаще всего применяется медное излучение, в характеристическом спектре которого есть три линии K_{α_1} , K_{α_2} и K_{β} . Линии K_{α_1} и K_{α_2} имеют очень близкую длину волны: K_{α_1} — 1,540 Å и K_{α_2} — 1,544 Å. Излучение K_{β} — 1,392 Å отфильтровывают (то есть задерживают) никелевым фильтром.

Рентгеновские лучи, попадая на кристалл, отражаются от большого количества следующих одна за другой параллельных плоских сеток и, выходя из кристалла, складываются. Рентгеновские лучи будут отражаться лишь в том случае, если разность их хода будет равна $n\lambda$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, n — порядок отражения. Разность хода будет равна $2d\sin\theta$. Следовательно,

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где d — межплоскостное расстояние, θ — угол падения рентгеновских лучей.

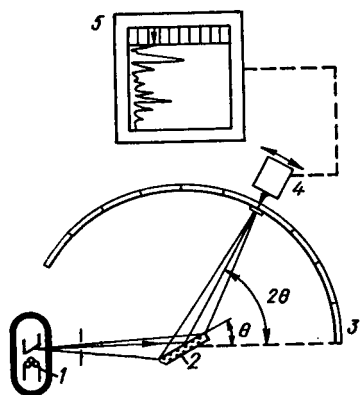


Рис. 3. Принцип дифракции рентгеновских лучей:

1 — рентгеновская трубка; 2 — образец; 3 — гониометр; 4 — детектор; 5 — самописец

Так как длина волны рентгеновского излучения известна, а угол падения лучей всегда можно измерить, то, пользуясь приведенным выше уравнением, можно определить межплоскостные расстояния d в кристалле. Кристалл каждого минерала характеризуется определенными межплоскостными расстояниями, которые приводятся в справочной литературе. Там же приводится и интенсивность линии I , соответствующая определенным межплоскостным расстояниям d . Зная межплоскостные расстояния, можно путем сложных математических расчетов определить тип и размеры элементарной решетки кристалла.

Рентгенографические исследования можно проводить несколькими методами.

Наиболее распространенными из них являются метод монокристалла и метод порошков. В связи с тем, что метод монокристалла требует для своего осуществления хорошо оформленного кристалла, его применяют в исследованиях силикатов сравнительно редко из-за трудностей, связанных с получением идеальных кристаллов. Гораздо чаще применяется порошковый метод или метод поликристаллических образцов. Принцип рентгеновской съемки по методу порошков основывается на том, что в массе мелких кристаллов, беспорядочно расположенных в порошке, всегда найдутся такие, которые по отношению к падающему лучу будут находиться под углом, удовлетворяющим формуле $n\lambda = 2d\sin\theta$ (рис. 3).

Для регистрации отраженных рентгеновских лучей используется их способность вызывать потемнение на фотопленке (фотометод), ионизировать газы (ионизационные счетчики), вызывать люминесцентное свечение (сцинтилляционные счетчики).

При регистрации отраженных лучей на фотопленку (метод Дебая) на пленке, свернутой в цилиндр, по диаметру рентгеновской камеры получается серия изогнутых линий — следов (потемнений) пересечения конусов отраженных лучей с поверхностью бумаги. На полученной пленке измеряют расстояния по оси пленки для каждой пары симметричных линий, а также определяют (на глаз или с помощью фотометра)

интенсивность отдельных линий. Наиболее распространенными рентгеновскими установками с фоторегистрацией являются УРС-70 и УРС-55.

Ионизационный метод регистрации, применение которого началось лишь в 50-х годах, имеет преимущество перед методом фоторегистрации. Он обладает большей чувствительностью, требует значительно меньше времени. Особенно высока чувствительность у сцинтилляционных счетчиков.

При ионизационном методе луч, вышедший из рентгеновской трубки, попадает на вращающийся с определенной скоростью (от $1/4$ до 8 град/мин) плоский образец. Счетчик, регистрирующий излучение, смонтирован на одном гониометре с держателем образца и вращается синхронно с ним. Когда образец находится по отношению к лучу под углом, соответствующим межплоскостному расстоянию, рентгеновский луч отражается от образца и попадает в счетчик. Возбужденные в счетчике импульсы тока преобразуются в импульсы напряжений и через усилительное интегрирующее устройство попадают на электронный самопишущий потенциометр, на ленте которого записывается кривая распределения интенсивности отражений. Максимумы кривых соответствуют определенным межплоскостным расстояниям. Для снятия ионизационных рентгенограмм применяются установки УРС-25И; УРС-50И; УРС-50ИМ; ДРОН-1 и др.

С помощью ионизационных рентгеновских установок, оборудованных специальными приспособлениями, можно снять рентгенограммы веществ при низких и высоких температурах, определить температуры фазовых превращений, изучить продукты гидратации и т. п. Создание рентгеновских дифрактометров с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей открыло также возможность перехода от качественного фазового анализа к количественному. Количественные методы стали применяться сравнительно недавно. В настоящее время имеется уже значительное количество методик, позволяющих при помощи математической обработки полученных кривых (применяя внутренний стандарт либо калибровочные графики) определять фазовый состав, например, цементного клинкера (см. гл. IX).

Рентгеноспектральный анализ

Химический состав вещества можно определить по линиям в рентгеновских спектрах поглощения или испускания.

Рентгеновские линейчатые или характеристические спектры возникают при бомбардировке вещества быстрыми электронами с достаточно большой энергией. Рентгеновские спектры имеют ряд преимуществ перед оптическими: во-первых, частота серии рентгеновского спектра связана с атомным номером элемента, во-вторых, в связи с тем, что спектры возникают за счет перехода во внутренних оболочках, спектр не изменяется, в какие бы соединения рассматриваемые атомы не входили, и, в-третьих, для получения спектра вещество не нужно испарять. Рентгеноспектральный метод позволяет резко (до 100 раз) сократить время анализа, исследовать вещество без его разрушения.

Недостатком рентгеновских спектрометров является то, что при их помощи можно определять элементы, начиная с двенадцатого номера периодической системы Д. И. Менделеева, то есть нельзя определять легкие элементы. Спектрометры имеют устройство, в котором получается первичный пучок электронов. Этот первичный пучок падает на образец, вызывая вторичное излучение, которое проходит специальное устройство, где происходит выделение отдельных спектральных линий, регистрирующихся счетчиками Гейгера или сцинтилляционными счетчиками.

Сейчас промышленностью созданы многоканальные рентгеновские спектрометры (квантометры), которые могут производить экспресс-анализ нескольких однотипных образцов на 6—10 элементов.

Опытный образец такого квантометра ФРК-1Б, разработанный для цементной промышленности, установлен на Балаклейском цементном заводе. Он позволяет автоматизировать процесс приготовления сырьевой смеси.

В Советском Союзе выпускается электронный зонд МАР-1, представляющий собой микрорентгеновский анализатор. При помощи МАР-1 можно исследовать химический состав в микрообъемах. В нем исследуются шлифы, в которых можно изучать распределение отдельных элементов внутри зерна или на его границах, исследовать микровключения.

Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия — один из видов спектрального анализа. При эмиссионном спектральном анализе изучаются спектры испускания атомов, для чего вещество переводится в газообразное состояние, газ возбуждается и начинает излучать спектр, в котором будут линии, характерные для данного атома. При инфракрасной спектроскопии исследуются не отдельные атомы, а молекулы или группы атомов. При этом используются не спектры испускания, а спектры поглощения. Поглощение в определенной области спектра вызывается переходами в колебательных и вращательных уровнях энергии.

Инфракрасное излучение характеризуется волновым числом, представляющим величину, обратную длине волны и измеряемую в обратных сантиметрах (см^{-1}). Волновое число $\bar{\nu}$ связано с частотой:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c},$$

где $\bar{\nu}$ — частота, а c — скорость света.

Экспериментально установлено, что появление определенных полос поглощения связано с присутствием в молекулах вещества определенных групп. Например, в спектрах молекул, содержащих группы OH, всегда наблюдаются поглощения в области $3600\text{—}3800\text{ см}^{-1}$, Si—H — $2280\text{—}2080$, Si—O—Si — $980\text{—}1260$. Так как в молекулах обычно есть и другие группы, то полосы несколько сдвигаются.

Для снятия ИК-спектров применяют спектрографы или спектроскопы. Источник излучения спектрометра — это раскаленная нихро-

мовая нить либо стержень из карбида кремния, либо штифт Нернста, состоящий из смеси оксидов редкоземельных металлов. Источники излучения заключены в кожух, охлаждаемый водой. За источником излучения следует монохроматор, который выделяет узкий интервал частот и направляет его на исследуемый образец, а затем в фотометрическую часть прибора. Выпускаются спектрографы, автоматически записывающие результаты на фотобумаге.

Радиоскопические методы исследования

Радиоскопическими методами определяются частоты или длины радиоволн, избирательно поглощаемых веществом. Среди радиоскопических методов наибольшее практическое применение имеют методы магнитной радиоспектроскопии — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Эти методы основаны на том, что в веществе, помещенном в сильное магнитное поле, индуцируются магнитные энергетические уровни ядер (ЯМР) и электронов (ЭПР). При этом энергетические переходы между магнитными уровнями соответствуют поглощению квантов радиоволн.

Схема радиоспектроскопа для изучения ЯМР и ЭПР приведена на рис. 4. Исследуемое вещество помещают в резонатор, который расположен между полюсами электромагнита.

Через резонатор пропускают радиосигналы, интенсивность которых отмечается детектором и регистрирующим прибором. Во время исследования частоту радиоволн поддерживают постоянной, а напряженность поля постепенно повышают. При определении напряженности магнитного поля создаются условия перехода ядер или электронов из одного магнитного уровня на другой. Этому моменту соответствует поглощение веществом энергии радиоволн, что и отмечается регистрирующим прибором.

Поглощение радиоволн происходит при строго определенной напряженности внешнего магнитного поля. Стоит лишь немного изменить напряженность, чтобы поглощение энергии прекратилось. Такое избирательное поглощение называют резонансным.

Результат исследования регистрируется в виде кривой резонансного поглощения. Она выражает зависимость поглощаемой энергии от напряженности H магнитного поля. Анализ формы и положения пиков на кривой поглощения позволяет дать заключение о свойствах и структуре соединений.

В методе электронного парамагнитного резонанса используется резонансное поглощение радиоволн электронами. Метод ЭПР применяется для исследования веществ, имеющих неспаренные электроны.

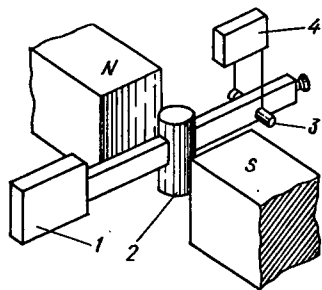


Рис. 4. Схема радиоспектроскопа:

1 — радиогенератор; 2 — резонатор; 3 — детектор; 4 — регистрирующий прибор.

Он широко используется для обнаружения и определения концентрации свободных радикалов многих комплексных ионов в растворах, изучения механизма реакции.

Применение радиоспектроскопических методов связано, главным образом, с изучением строения органических веществ. Однако в настоящее время к методам радиоспектроскопии все чаще обращаются и при решении других вопросов. Так, например, анализом кривых ЯМР определяют количество связанной воды в затвердевшем цементе, исследуют процессы твердения цемента и отдельных его минералов.

На основании изучения спектров определено содержание водорода в кварцевом стекле, изучены свойства кристаллов и стекол, используемых в квантовых генераторах, исследовано явление диффузии в твердых фазах. Некоторые научные и технические проблемы ближайшего будущего неразрешимы без привлечения теории и практики радиоскопических методов.

Г л а в а III

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И ПРИРОДА ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ

§ 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Для выяснения природы вяжущих свойств необходимо рассмотреть современные представления о строении атомов, химической связи и строении молекул.

Основу атома, определяющую его индивидуальность, составляет ядро, которое в результате химических превращений не изменяется. Ядро атома является предметом изучения физики элементарных частиц.

Химические свойства атома и химическая связь определяются электронной структурой атомов. Электрон представляет собой одновременно и частицу, и волну, поэтому его движение нельзя изобразить как движение материальной частицы по орбите. Квантовая механика описывает движение электрона с помощью волновой функции ψ или $\psi(x, y, z)$, как функции координат x, y, z .

Волновые функции, описывающие движение отдельных электронов в атоме, получили название атомных орбиталей (φ); их математическое выражение зависит от трех параметров или квантовых чисел $\varphi(n, l, m_l)$.

n — главное квантовое число — характеризует энергию электрона в атоме и удаленность электрона от ядра; n принимает значения целых чисел ($n = 1, 2, 3, 4 \dots$).

Любое движение характеризуется моментом количества движения mvr . Квантовое число, характеризующее момент количества движения

электрона в атоме, получило название орбитального квантового числа l . При одном и том же значении энергии момент количества движения может быть различным. l может принимать значения от 0 до $(n - 1)$.

Для ориентации электрона в пространстве применяется третье квантовое число m_l , называемое магнитным. Квантовое число m_l характеризует величину проекции орбитального момента количества движения электрона на определенное направление. Если атом попадает в магнитное поле, то энергия атома начинает зависеть от величины m_l , поэтому это число и называют магнитным. m_l может принимать только определенные значения в зависимости от l : от 0 до $\pm l$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

Состояние электрона в атоме характеризуется еще одним квантовым числом m_s . Это число называется спиновым квантовым числом. Оно может иметь только два значения $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

В качестве квантово-механической модели электрона в атоме принято представление об электронном облаке, плотность которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона. Форма электронного облака может быть различна, она определяется орбитальным квантовым числом l . При $l = 0$ электронное облако имеет форму шара (s -орбиталь); при $l = 1$ — форму гантели, вытянутой вдоль одной из осей координат (p -орбиталь).

d -Орбитали соответствуют $l = 2$. Форма d -орбитали более сложная, имеет четырехлепестковую форму либо форму гантели с кольцом вокруг центра (рис. 5). Форма f -орбитали ($l = 3$) еще более сложная.

Изучение поведения атома в электрическом и магнитном поле показало, что при одинаковых n и l может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Такие состояния называются вырожденными. Кратность вырождения (число состояний электронов с одинаковой энергией) может быть различна и определяется магнитным квантовым числом m_l . Число орбиталей с данным значением l равно $(2l + 1)$. s -Состоянию соответствует одна орбиталь, p -состоянию — три и т. д.

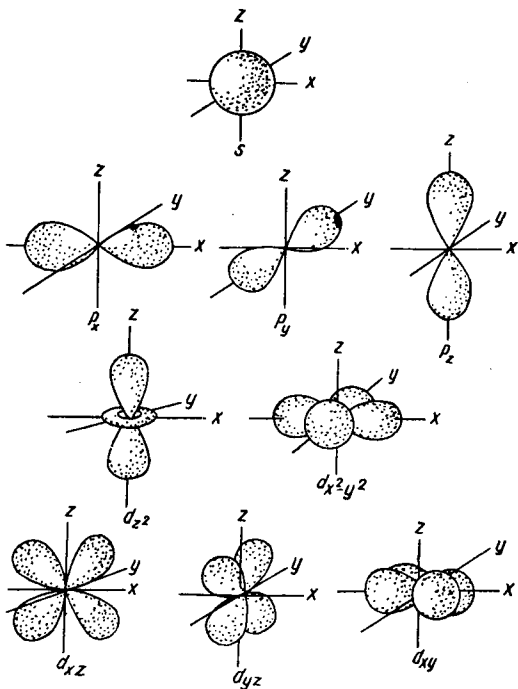


Рис. 5. Формы s -, p -, d -электронных орбиталей.

Орбитальное квантовое число, l	Магнитное квантовое число, m_l	Кратность вырождения
0 (s)	0	1
1 (p)	1, 0, -1	3
2 (d)	2, 1, 0, -1, -2	5
3 (f)	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7

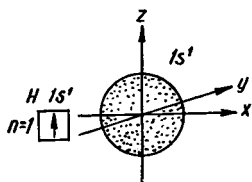
По характеру расположения в пространстве p -орбитали обозначают: p_x, p_y, p_z . d -Орбитали, электронная плотность которых распределяется по осям и между осями координат, обозначаются: $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ (см. рис. 5).

Распределение электронов в атоме принято изображать в виде электронных конфигураций. Эта условная запись показывает, какими атомными орбиталями характеризуются состояния всех электронов в атоме. При составлении электронных конфигураций руководствуются следующими принципами квантовой механики:

1. Электрон стремится быть на тех атомных орбиталях, которые обладают минимальным запасом энергии.

2. Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов в одинаковых квантовых состояниях или, другими словами, данными значениями квантовых чисел n, l, m_l, m_s характеризуется только один электрон. Для любого другого электрона в атоме должно быть иным значение хотя бы одного из квантовых чисел. Из принципа Паули вытекает, что на одной атомной орбитали может находиться только два электрона с противоположными спинами: $m_s = -\frac{1}{2}$ и $m_s = +\frac{1}{2}$. Поэтому в s -состоянии (одна орбиталь) может быть два электрона, в p -состоянии (три орбитали) — шесть, в d -состоянии (пять орбиталей) — десять, в f -состоянии (семь орбиталей) — четырнадцать электронов.

Рис. 6. Электронная модель атома водорода.



При составлении электронных конфигураций принимают следующие обозначения: цифрой обозначают энергетический уровень, определяемый главным квантовым числом, буквой (s, p, d, f) обозначают атомные орбитали, верхний индекс около буквы показывает число возможных электронов на орбиталях с данным значением l . Например, в атоме водорода электрон должен находиться на первом энергетическом уровне. Его электронная конфигурация $1s^1$. Так как s -орбитали имеют форму шара, модель атома водорода можно представить схематически (рис. 6).

Электронная конфигурация для атома гелия $1s^2$, поскольку по принципу Паули на одной орбитали могут быть два электрона с антипараллельными спинами; для атома лития — $1s^2 2s^1$ и т. д.

Кроме электронной конфигурации, квантовое состояние электронов в атоме изображают с помощью энергетических ячеек, где принимают следующие обозначения: клеточка — атомная орбиталь; стрелка — электрон; направление стрелки — ориентация его спина; пара

противоположно направленных стрелок — два электрона с антипараллельной ориентацией спинов; свободная клетка — свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении. Исходя

из этого, атом Н можно представить как: $1s^1 \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$, He — $1s^2 \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$,

Li — $1s^2 2s^1 \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ и т. д.

При распределении электронов на данной атомной орбитали соблюдается правило, согласно которому распределение электронной плотности в пространстве должно быть симметричным (правило Гунда): суммарное спиновое число электронов данной атомной орбитали должно быть максимальным. Например, два электрона на p -орбитали

можно разместить двояко: $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$ и $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$. По правилу Гунда

правильным будет второе распределение.

На основе принципа энергетической выгодности и принципа Паули можно изобразить последовательность энергетических состояний в порядке возрастания энергии: $1s^2 < 2s^2 < 2p^6 < 3s^2 < 3p^6 < 4s^2 \approx 3d^{10} < 4p^6 < 5s^2 \approx 4d^{10} < 5p^6 < 6s^2 \approx 5d^{10} \approx 4f^{14} < 6p^6$ и т. д.

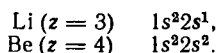
Из приведенного ряда видно, что $4s$ -орбиталь энергетически более выгодна, чем $3d$ -орбиталь. Аналогично $5s$ -орбиталь энергетически выгоднее $4d$ -орбитали, поэтому сначала заполняются $4s$ - и $5s$ -орбитали, а затем $3d$ и $4d$ и т. д.

Зная порядок заполнения и емкость электронных уровней и атомных орбиталей, а также заряд ядра элемента (что соответствует порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева), можно написать электронную конфигурацию атома любого элемента.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Последовательность заполнения энергетических уровней и атомных орбиталей свидетельствует о том, что каждый последующий элемент в периодической системе отличается от предыдущего зарядом ядра и имеет в электронной оболочке на один электрон больше. Этот электрон либо начинает новый слой, либо входит в состав уже ранее образованного. Например, у атома водорода заполняется $1s^1$ -орбиталь, у атома гелия $1s^2$ -орбиталь.

У элементов II периода заполняется второй энергетический уровень ($n = 2$), сначала s -орбиталь:



У атома бора пятый электрон попадает на $2p$ -орбиталь $1s^2 2s^2 2p^1$. Затем у последующих элементов идет заполнение p -орбитали до шести

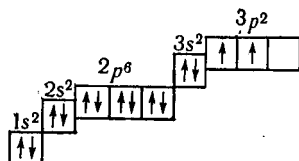
электронов, согласно принципам квантовой механики:

$$\begin{aligned} \text{C } (z = 6) & \quad 1s^2 2s^2 2p^2, \\ \text{N } (z = 7) & \quad 1s^2 2s^2 2p^3, \\ \text{O } (z = 8) & \quad 1s^2 2s^2 2p^4. \end{aligned}$$

У атома неона восемь внешних электронов образуют высокосимметричную структуру. У него достигается максимально возможное число электронов для второго энергетического уровня. Таким образом, число элементов во втором периоде равно числу электронов во втором энергетическом уровне.

У элементов III периода заполняется третий энергетический уровень ($n = 3$), состоящий из $3s$, $3p$ и $3d$ -орбиталей. Сначала заполняется s -орбиталь (Na и Mg), затем p -орбиталь (Al—Ar) до полного ее заполнения. У последнего элемента III периода — аргона — достигается полное заполнение s - и p -орбиталей.

Строение электронной оболочки атомов можно представить также в виде схемы размещения электронов по энергетическим ячейкам. Например, для атома кремния:



Элементы, в атомах которых заполняются s -орбитали, получили название s -элементов, а элементы, в атомах которых заполняются p -орбитали — p -элементов.

У элементов IV периода начинает заполняться $4s$ -орбиталь, в то время как $3d$ -орбиталь остается свободной. Это обусловлено экранированием (заслонением) ядра плотным и симметрическим электронным слоем $3s^2 3p^6$, поэтому $4s$ -состояние более энергетически выгодно, чем $3d$. У последующих элементов от скандия до цинка состояние $3d$ более энергетически выгодно по сравнению с состоянием $4p$. Так как на $3d$ -орбиталях может находиться десять электронов, она заполняется у десяти последующих элементов (от Sc до Zn).

От скандия до цинка число электронов на $3d$ -орбиталях возрастет до 10 (завершенная застройка). Элементы, у которых происходит заполнение d -орбитали, получили название d -элементов, или переходных элементов. На внешнем уровне у них остается два электрона ($4s^2$). Энергии орбиталей $4s$ и $3d$ очень близки и у некоторых элементов наблюдается так называемый «провал» электрона, переход его с $4s$ - на $3d$ -орбиталь. Например, «провал» электрона наблюдается у атомов хрома и меди, у которых следующие электронные конфигурации:

$$\begin{aligned} \text{Cr } (z = 24) & \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1, \\ \text{Cu } (z = 29) & \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1. \end{aligned}$$

«Провал» электрона объясняется тем, что d -орбитали, полностью или наполовину заполненные, имеют большую энергетическую выгодность.

После заполнения $3d$ -орбитали начинает заполняться $4p$ -орбиталь у следующих шести элементов от галлия до криптона. Таким образом, у элементов IV периода третий энергетический уровень содержит 18 электронов, а на внешнем энергетическом уровне, как и у элементов II и III периода, максимальное число электронов равно 8. Количество элементов в этом периоде равно 18.

В V периоде, содержащем также 18 элементов, заполнение энергетических уровней аналогично IV периоду: заполняются $5s$ -орбитали (Rb и Sr), затем $4d$ -орбитали у десяти элементов (Y—Cd) и $4p$ -орбитали у шести элементов (In—Xe).

VI период также начинается двумя s -элементами (Cs и Ba), затем у лантана начинается заполняться $5d$ -орбиталь. У следующих за лантаном 14 элементов (Ce—Lu) вследствие роста эффективного заряда ядра заполняется более глубокая внутренняя орбиталь $4f$. Затем продолжается заполнение $5d$ -орбитали (Hf—Hg), период заканчивается шестью p -элементами (Tl—Rn). Всего VI период содержит 32 элемента.

Строение VII периода аналогично VI, здесь также есть два s -элемента (Fr, Ra), d -элемент (Ac) и четырнадцать f -элементов (Th—Lr), снова d -элемент (Ku). Период незаконченный.

Электронная структура атомов однозначно определяется зарядом ядра, поэтому каждый элемент имеет свои постоянные и индивидуальные свойства. По мере увеличения заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных электронных структур, в результате чего наблюдается повторяемость химических свойств элементов.

В периодической системе элементов все элементы распределены по периодам и группам. Период представляет собой последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит заполнение одинакового числа квантовых слоев. Номер периода при этом совпадает со значением главного квантового числа внешнего слоя. Различие в последовательности заполнения квантовых состояний объясняет причину различной длины периодов, которые содержат 2, 8, 8, 18 и 32 элемента. f -Элементы данного периода объединяются в семейства, например, элементы VI и VII периода образуют семейства церия (Ce—Lu) и тория (Th—Lr), известные под названием семейства лантаноидов и актиноидов.

Так как каждый новый период появляется тогда, когда начинает формироваться новый электронный слой, в периодах друг под другом оказываются элементы со сходной электронной конфигурацией внешних электронных уровней (то есть с близкими химическими свойствами), образуя группу элементов. В соответствии с максимальным числом электронов на внешнем уровне элементы периодической системы делятся на восемь групп. Деление элементов на группы производится по числу валентных электронов.

Для s - и p -элементов положение в группах определяется общим количеством электронов на внешнем энергетическом уровне. Например, углерод ($2s^2 2p^2$) имеет четыре электрона и относится к четвертой группе. Кремний ($3s^2 3p^2$) также относится к IV группе, фосфор ($3s^2 3p^3$) — к V группе, аргон ($3s^2 3p^6$) — к VIII группе и т. д.

Для d -элементов положение в группах определяется общим числом s -электронов внешнего уровня и d -электронов предыдущего уровня. Например, скандий ($3d^1 4s^2$) находится в III группе, хром ($3d^5 4s^1$) — в VI группе, железо ($3d^6 4s^2$) — в VIII группе.

Однако в группе элементов-аналогов электронные структуры лишь сходны, а не тождественны, поэтому элементы групп подразделяются на подгруппы (в краткопериодном варианте периодической системы).

В периодах и группах при переходе от одного элемента к другому ввиду нетождественности электронных структур атомов наблюдается не повторение свойств, а некоторое закономерное изменение их.

А т о м н ы е р а д и у с ы. От заряда ядра, кроме химических свойств элементов, в периодической зависимости находится ряд важных характеристик атомов, в том числе атомные радиусы. Исходя из волновых свойств электрона, нельзя говорить о строго определенном расстоянии электронов от ядра. Поэтому нельзя измерить абсолютные размеры атомов. Однако среднее расстояние дает возможность характеризовать приблизительно размеры атомов, связанных друг с другом определенным типом химической связи (эффективные атомные радиусы).

Атомные радиусы элементов в периодической системе периодически изменяются. Наибольшими радиусами обладают элементы, начинающие период — щелочные элементы. С ростом числа электронов у элементов одного периода атомные радиусы уменьшаются, достигая наименьшего значения у элементов, заканчивающих период — благородных газов. Надо отметить, что наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, так как у них происходит заполнение внешнего квантового слоя электронами. В больших периодах в пределах семейств d - и f -элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов. Это уменьшение называется d - и f -сжатием.

В группах радиусы атомов элементов с увеличением заряда ядра увеличиваются. Однако степень увеличения для s -, p -, d -элементов различна, для s - и p -элементов она значительно больше, чем для d -элементов. Кроме того, атомные радиусы d -элементов V и VI периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Это объясняется тем, что увеличение радиуса за счет возрастания числа электронных уровней при переходе от V к VI периоду компенсируется $4f$ -сжатием (лантаноидное сжатие), вызванным заполнением $4f$ -орбитали у элементов VI периода. Элементы V и VI периодов с близкими атомными радиусами имеют особенно близкие свойства.

Э н е р г и я и о н и з а ц и и. Очень важной характеристикой химических свойств элементов является способность их атомов превращаться в положительно или отрицательно заряженные ионы. В положительно заряженный ион атом превращается, теряя один или несколько электронов:



Но электроны связаны с ядром атома определенной энергией, которая тем больше, чем ближе к ядру расположен электрон. Для отрыва электрона от ядра необходимо затратить энергию, превышающую

энергию связи электрона с ядром. Количество энергии, необходимое для отрыва электрона от атома и превращения его в положительно заряженный ион, получило название энергии ионизации (I). Энергия ионизации выражается в электрон-вольтах (эВ).

Энергия ионизации является мерой восстановительных свойств элемента; чем она меньше, тем атом легче отдает электроны и тем более сильным восстановителем он является. Энергия ионизации характеризует также энергию связи электрона в атоме. Она — одна из важных характеристик элемента, непосредственно связана со структурой электронных оболочек атомов.

Величина энергии ионизации определяется в основном тремя факторами: расстоянием электрона от ядра, зарядом ядра и экранированием заряда электронами. Чем дальше находится электрон от ядра, тем легче он может быть оторван, тем меньше надо затратить энергии на его отрыв.

Наряду с понятием «энергия ионизации» широко используется другой термин — «потенциал ионизации».

Для всех атомов, кроме атома водорода, возможна дальнейшая ионизация, поэтому энергию, затрачиваемую на удаление первого электрона, обозначают I_1 , а последующие — I_2, I_3, I_4 и т. д. Очевидно, для любого атома возможно столько потенциалов ионизации, сколько у него электронов. Первый потенциал ионизации всегда наименьший из всех значений для данного атома, так как отрицательно заряженную частицу (электрон) легче оторвать от нейтрального атома, чем от положительно заряженного иона.

В табл. 2 приведены первые потенциалы ионизации некоторых атомов. Как видно из табл. 2, в периоде (элементы $z = 3 - 10$) наименьшее значение потенциала ионизации у элементов, начинающих период, то есть у щелочных элементов. Это объясняется большими атомными радиусами щелочных элементов и сильным экранированием заряда ядра симметричной оболочки инертных газов: ns^2np^6 .

При увеличении заряда ядра у элементов одного периода усиливается притяжение электрона к ядру. Однако наличие между ядром и внешними электронами внутренних электронных уровней ослабляет действие заряда ядра на внешние электроны — экранирует заряд ядра. Экранирующее действие различных электронов различно: d -электроны слабее экранируют заряд ядра, чем s - и p -электроны. Наибольшее значение ионизационного потенциала у благородных газов, имеющих устойчивую структуру внешнего электронного слоя: ns^2np^6 .

Сродство к электрону. В результате химических превращений атом может не только отдавать электроны, превращаясь в положительно заряженный ион, но и увеличивать число электронов в наружной оболочке за счет присоединения электронов. При этом атом, присоединивший один или несколько электронов, превращается в отрицательно заряженный ион:



Количество энергии, выделяющееся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется сродством к электрону. Из-за

Таблица 2

Электронные конфигурации и потенциалы ионизации атомов

Заряд ядра	Атом	Электронные конфигурации атомов	I_1 , эв
3	Li	$1s^2 2s^1$	5,390
4	Be	$1s^2 2s^2$	9,320
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	8,296
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	11,264
7	N	$1s^2 2p^2 2p^3$	14,54
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	13,614
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	17,420
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	21,559
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	5,138
19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	4,339
23	V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	6,740
29	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	7,724
37	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$	4,176
41	Nb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$	6,77
47	Ag	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	7,754
55	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$	3,893
74	Ta	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^3 4f^{14} 5d^3$	7,980
79	Au	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 3s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	9,22

больших экспериментальных трудностей величины сродства к электрону в настоящее время известны лишь для ограниченного количества элементов, но и эти данные позволяют судить о периодическом характере изменения этой величины. Например, для элементов второго периода сродство к электрону имеет значения, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Сродство атомов к электрону

Элементы	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Сродство к электрону, эв	0,54	—0,6	0,2	1,95	—0,1	1,47	3,45	0,57
Электронные конфигурации	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6

Наибольшим сродством к электрону обладают p -элементы VII группы, наименьшим s -элементы, элементы с завершенной электронной оболочкой s^2p^6 (Ne, Ar, Kr), а также наполовину заполненной оболочкой s^2p^3 (N, P, As), что служит дополнительным доказательством повышенной устойчивости наполовину заполненных орбиталей. Значительным сродством к электрону обладают лишь ярко выраженные неметаллы. Это хорошо сочетается с тем, что отрицательно заряженные ионы образуют только галогены и элементы подгруппы кислорода. Сродство к электрону может служить мерой способности элементов проявлять неметаллические свойства.

Энергия ионизации (I) и сродство к электрону (E) являются очень важными величинами для понимания химических свойств элемента. Рассматривая вопросы перегруппировки электронных оболочек атомов при их взаимодействии, нужно учитывать обе эти характеристики.

При взаимодействии двух элементов атомы одного могут отдать электрон и превратиться в положительно заряженный ион, атомы другого — присоединить электрон и превратиться в отрицательно заряженный ион или наоборот.

В природе самопроизвольно протекают лишь те процессы, которые уменьшают запас энергии, то есть идут с выделением энергии. Энергия будет выделяться, когда на отрыв электрона от атома другого элемента затрачено меньше энергии, чем выделялось при присоединении электрона к атому другого элемента. Для того чтобы решить вопрос: атом данного элемента легче теряет или присоединяет электрон, необходимо учесть обе характеристики (I и E).

Сумму энергии ионизации и сродства к электрону называют электроотрицательностью (ΣO):

$$\Sigma O = I + E.$$

Чем больше электроотрицательность элементов, тем легче они превращаются в отрицательно заряженные ионы. При сравнении свойств элементов для удобства пользуются не абсолютными значениями

Относительная электроотрицательность элементов периодической системы

[illegible]

электроотрицательности, а относительными. В табл. 4 приведены значения относительной электроотрицательности элементов периодической системы.

Как видно из табл. 4, электроотрицательность также является функцией заряда ядра. В периодах с увеличением заряда ядра электроотрицательность увеличивается, а в группах сверху вниз — уменьшается. Это хорошо согласуется с изменением химического характера элементов в периодах и в группах. Наименьшей электроотрицательностью обладают щелочные металлы, наибольшей — неметаллы.

§ 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Химическая связь, взаимодействие атомов в молекуле — это важные вопросы химии, без знания которых невозможно понять причины многообразия химических соединений, механизм их образования, состав, строение и реакционную способность.

Согласно современным представлениям, химическая связь имеет электрическое происхождение. Она осуществляется так называемыми валентными электронами. Электроны, энергия связи которых с ядром невелика, при химических превращениях могут переходить из одного энергетического состояния в другое. Эти электроны называются валентными. Число валентных электронов определяет максимальную валентность элементов и соответствует номеру группы в периодической системе элементов.

Большинство элементов проявляют максимальную валентность лишь при поглощении энергии, то есть при переходе атома в возбужденное состояние. Валентность элементов определяется числом неспаренных электронов. Число неспаренных электронов у различных элементов в нормальном состоянии различно: у натрия — 1, магния — 2, алюминия — 1, кремния — 2, серы — 2, хлора — 1. При поглощении энергии один из спаренных электронов переходит на свободную ячейку с большим запасом энергии на том же энергетическом уровне, при этом число неспаренных электронов увеличивается, увеличивается и валентность элемента.

Переход атомов в возбужденное состояние возможен лишь при наличии в наружных уровнях вакантных мест. Возбуждение — энергетически выгодный процесс, затрата энергии на возбуждение компенсируется количеством энергии, выделенной при образовании химической связи. Переход с одного уровня на другой энергетически не оправдан, невыгоден, так как затрата энергии на возбуждение не компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химической связи.

Согласно современному учению о химической связи, чтобы выявить тип химической связи для каждой отдельной молекулы, необходимо записать и решить волновое уравнение. Такое решение волнового уравнения связано с большими трудностями (это возможно лишь в очень редких случаях). Поэтому, применяя квантовую механику к решению проблем химической связи, прибегают к приближенным методам решения этой задачи: методу валентных связей ВС и методу молекулярных орбиталей МО.

Метод валентных связей

По методу валентных связей (или электронных пар) связи между атомами в молекуле осуществляются за счет образования электронных пар, строго принадлежащих определенным атомам (связь локализованная). Взаимодействие между атомами может происходить только тогда, когда у обоих атомов на наружных энергетических уровнях есть неспаренные электроны с противоположными спинами. Электроны с противоположными спинами стремятся сконцентрироваться в пространстве между ядрами, обуславливая притяжение их друг к другу. При достаточном сближении атомов возможно вращение электронов вокруг обоих ядер — происходит спаривание электронов, образуется электронная пара, общая для двух ядер, что достигается взаимным перекрыванием электронных облаков (рис. 7).

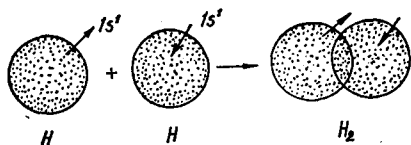
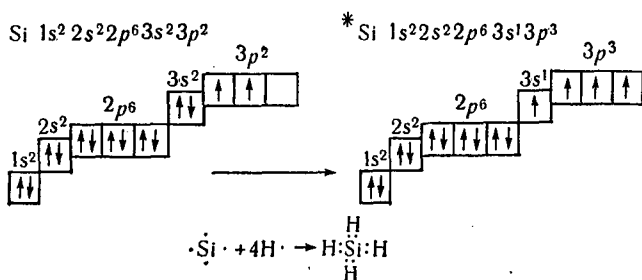


Рис. 7. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода.

Связь, образованная за счет общей пары электронов между обоими атомами, получила название ковалентной.

Образование электронной пары сопровождается выделением энергии, а чтобы разорвать связь между атомами, надо затратить энергию, которая получила название энергии ковалентной связи. Ковалентная связь тем прочнее, чем выше степень перекрывания электронных облаков, что зависит от размеров и формы электронных облаков и способа их перекрывания.

Число ковалентных связей, которые образует атом, определяется числом неспаренных электронов. Число неспаренных электронов может увеличиваться при возбуждении, поэтому кремний, например, легко образует четыре связи с четырьмя атомами водорода:



Ковалентная связь является направленной. На основании квантово-механической теории сделан вывод о том, что электроны образуют связь в том направлении, в котором располагается большая часть его облака.

Облака s -электронов обладают сферической симметрией и могут схематически рассматриваться как шарообразные. Поэтому связи s -электронов не имеют направленности, например, химическую связь

атомов в молекуле водорода можно выразить двумя перекрывающимися окружностями с центрами в ядрах (рис. 8, а, б). В результате перекрывания электронных облаков и образуется область с повышенной плотностью отрицательного заряда, величина перекрывания зависит от расстояния между ядрами.

Совсем иную картину мы наблюдаем у p -электронов (рис. 9). Их облака не обладают сферической симметрией, то есть плотность облака на одном и том же расстоянии от ядра неодинакова в разных направлениях. В пределах одного энергетического уровня данного атома каж-

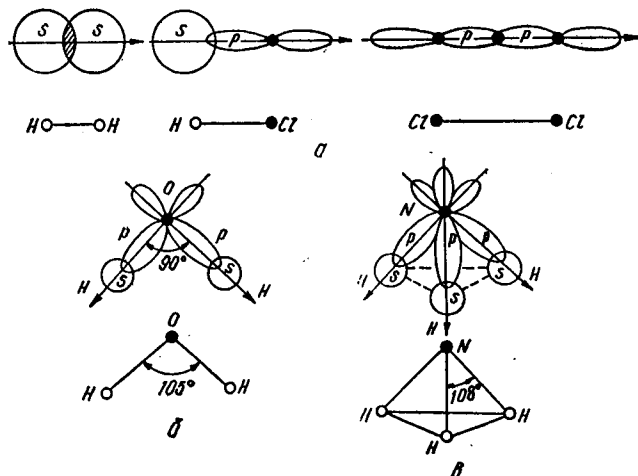


Рис. 8. Форма молекул:

а — линейная; б — угловая; в — пирамидальная

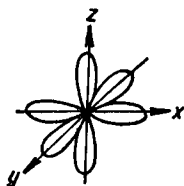


Рис. 9. Ориентация p -облака.

дое из трех облаков сконцентрировано вдоль одной из трех осей, образующих прямоугольную систему координат. Степень перекрывания электронных облаков в этом случае будет зависеть не только от расстояния между атомными ядрами, но и от направления, в котором сближаются атомы. Связь атомов будет осуществляться в том направлении, где обеспечивается максимальное перекрывание облаков электронов, образующих пару. Поэтому у атома с валентными электронами в состояниях p и d появляются определенные направления, вдоль которых образование химической связи энергетически наиболее выгодно.

Направленность связей, их взаимная ориентация обуславливают форму образующихся молекул. Например, атом кислорода обладает двумя валентными p -электронами, что изображается на рис. 8, б двумя взаимно перпендикулярными восьмерками, вытянутыми вдоль осей координат. Присоединение атомов водорода произойдет вдоль направления восьмерок, в результате чего возникнет треугольная форма молекулы воды. Это полностью подтверждается опытом, согласно которому молекула H_2O имеет форму равнобедренного треугольника с углом $\text{H}-\text{O}-\text{H} = 105^\circ$. Подобную форму имеет сероводород с углом $\text{H}-\text{S}-\text{H} = 92^\circ 20'$.

Молекула аммиака должна иметь форму четырехгранника, в одном углу которого расположен азот, в трех остальных, образующих равносторонний треугольник, находятся атомы водорода. Три p -орбитали атома азота и его аналогов направлены от ядра в 3-х взаимно перпендикулярных направлениях и вдоль каждого из этих направлений присоединяется по атому водорода. Эксперимент подтверждает эту модель с углами $\text{H}-\text{N}-\text{H}$, которые несколько больше 90° .



Одним из объяснений тому, что в рассмотренных молекулах угол между одинаковыми связями в большинстве случаев $> 90^\circ$, является взаимное отталкивание электронов с параллельными спинами, принадлежащих различным атомам в молекуле.

Пространственное распределение плотности электронов, принимающих участие в образовании химической связи, очень важно для

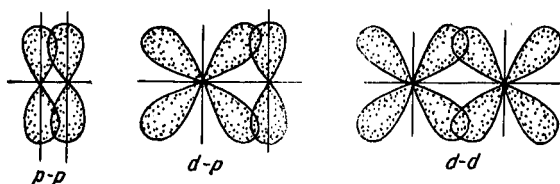


Рис. 10 Схема образования π -связи.

выяснения структуры многоатомных молекул. О пространственном строении молекул может идти речь только для молекул с числом атомов больше двух. Если молекула состоит из двух атомов, то какую бы форму не имели электроны, перекрывание их облаков будет происходить по одной из осей симметрии, и оба ядра будут лежать на одной прямой (см. рис. 8, а). Линия, проходящая через центры атомов в направлении химической связи между ними, получила название линии связи.

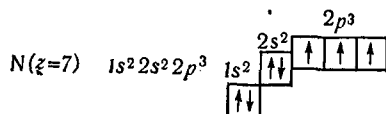
Трехатомные молекулы могут иметь различное пространственное строение: либо центры всех атомов лежат на одной прямой (линейные молекулы), либо линии связи находятся под углом (угловые молекулы) (см. рис. 8). Углы, образованные линиями связи, получили название углов связи, или валентных углов.

Строение четырехатомных молекул изображено на рис. 8, в. Примером угловой четырехатомной молекулы, имеющей пространственное строение, может быть молекула аммиака (валентный угол у нее равен 108°).

Основными параметрами химической связи являются длина связи, или межядерное расстояние (его можно определить, исходя из атомных или ионных радиусов), угол и энергия связи. Энергия связи — это мера прочности химической связи. Она определяется количеством энергии, необходимой для разрыва связи.

Ковалентная связь, где перекрывание облаков осуществляется вдоль линии, соединяющей центры атомов, получила название σ -связи. Это очень прочная связь, обладающая большой подвижностью, так как возможно свободное вращение вокруг линии связи. Но в не-

которых случаях, когда перекрываются p — p , d — p , d — d -облака, возможно перекрывание не вдоль линии связи, а в направлении, перпендикулярном ей. Такая связь получила название π -связи (рис. 10). Она менее прочная и не обладает подвижностью. σ - и π -связи возникают, например, при образовании молекулы азота N_2 . Атом азота имеет три неспаренных p -электрона:



При взаимодействии двух атомов азота сближаются электроны с противоположными спинами, происходит спаривание электронов и в результате перекрывания электронных облаков образуются три общие пары электронов $:N:::N:$. Но поскольку во взаимодействии принимают участие p -облака, имеющие гантелевидную симметрию и направленные вдоль осей, перекрывание облаков может происходить как вдоль линии связи, так и в перпендикулярном ей направлении, что видно на рис. 11. Таким образом, в молекуле азота имеется трехкратная связь: одна σ -связь и две π -связи.

Ковалентная связь может осуществляться с участием двух, четырех и даже шести общих электронов, причем каждый атом отдает в общее пользование равное количество электронов.

Г и б р и д и з а ц и я. Очень часто атом образует связи за счет электронов различных энергетических состояний. Например, атом углерода имеет два неспаренных электрона. При возбуждении число неспаренных электронов увеличивается до четырех. Кремний образует четыре валентные связи с другими атомами, например с атомом водорода.

Наличие электронов в s - и p -состояниях должно было явиться причиной образования химической связи различной прочности. Однако, например, в молекуле силана все связи равноценны, линии связи проходят по ребрам тетраэдра. Это объясняется тем, что при участии в связи электронов различных состояний меняется первоначальная форма электронных облаков, образуются новые облака (гибридные) одинаковой формы. Такая перестройка получила название гибридизации.

Одно гибридное облако, возникшее при комбинации s - и p -электронов, имеет большую вытянутость в одном направлении (рис. 12), поэтому оно больше способно к перекрыванию, и связь, образованная за счет участия гибридного облака, будет более прочной.

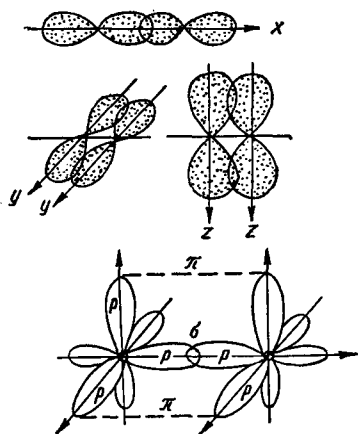


Рис. 11. Схема образования σ и π -связи в молекуле азота

Гибридизация связана с энергетическим выигрышем за счет образования более прочных связей и более симметричного распределения электронной плотности в молекуле.

Взаимодействие одного s - и одного p -облаков (sp -гибридизация) приводит к образованию двух гибридных облаков, расположенных относительно друг друга под углом 180° . Молекулы с гибридными sp -облаками обычно имеют линейное строение.

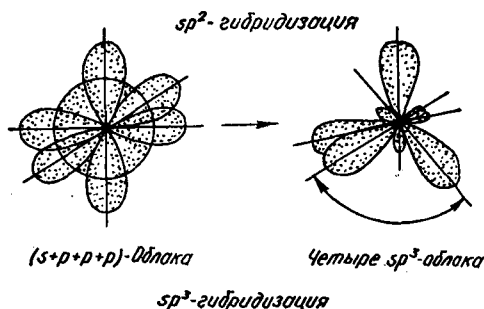
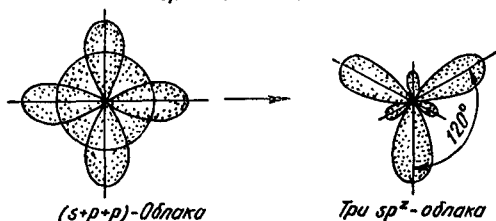
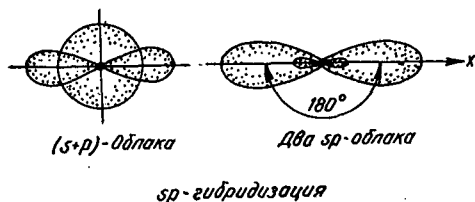
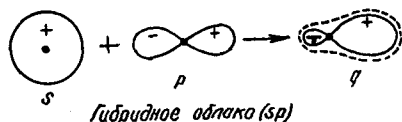


Рис. 12. Расположение электронных облаков при различных типах гибридизации.

Комбинация одного s - и двух p -облаков приводит к образованию трех гибридных облаков (sp^2 -гибридизация), расположенных под углом 120° . Под таким же углом располагаются связи, образованные этими облаками. Молекулы, где наблюдается sp^2 -гибридизация, имеют треугольную форму.

При sp^3 -гибридизации образуются четыре гибридных облака, симметрично ориентированных в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, то есть под углом $109^\circ 28'$. У молекул метана, силана вследствие sp^3 -гибридизации — пространственное тетраэдрическое строение.

Полная ковалентная связь. Ковалентная связь образуется между атомами одного и того же элемента или атомами различных элементов. Если химическая связь образована атомами одного и того же элемента, электронная пара с одинаковой силой притягивается ядрами двух атомов и располагается симметрично по отношению к ним.

Ковалентная связь, осуществляемая парой электронов, симметрично расположенной в поле обоих ядер, получила название ковалентной неполярной (молекулы водорода, фтора и т. п.). Если взаимодействующие атомы сильно отличаются по химическим свойствам, общая электронная пара будет притягиваться больше к одному из ядер. В результате несимметричного расположения электронной пары в поле обоих ядер электрические заряды в атоме распре-

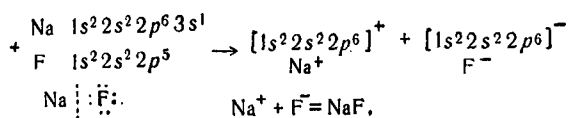
деляются неравномерно. Электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают в одной точке, а находятся на некотором расстоянии друг от друга. Ковалентная связь, осуществляемая парой электронов, несимметрично расположенной в поле обоих ядер, называется полярной. Полярность связи определяется величиной дипольного момента: чем он больше, тем сильнее полярность.

Смещение электронной пары при образовании химической связи определяется электроотрицательностью взаимодействующих атомов. Электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного элемента.

Если свойства элементов, образующих связь, резко отличны (большая разница в значении электроотрицательности), то может случиться, что эта пара электронов полностью перейдет к одному из элементов

с более высокой электроотрицательностью, например NaF , $\text{Na}^+ \vdots \ddot{\text{F}}:^-$

В результате этого образуются ионы, которые притягиваются друг к другу электростатическими силами взаимного притяжения — образуется ионная связь:



Таким образом, по степени смещения электронной пары связь может быть неполярной, полярной и ионной. Неполярная и ионная связи представляют собой крайние случаи полярной связи, они встречаются значительно реже.

Типы ковалентных молекул. Все молекулы в зависимости от распределения электронной плотности могут быть полярными и неполярными. В неполярных молекулах электрические центры тяжести зарядов совпадают, в полярных есть два электрических полюса, где равные по величине и противоположные по знаку заряды расположены на некотором расстоянии друг от друга. Другими словами, полярные молекулы являются диполями. Полярность молекулы, как и полярность связи, определяется величиной дипольного момента $\mu = e \cdot l$, где e — заряд электрона ($4,8 \times 10^{-10}$ эл.-см. ед.), l — расстояние между электрическими центрами зарядов (длина диполя). Дипольные моменты измеряют в дебаях D :

$$1D = 10^{-10} \text{ эл.-см. ед.} \times 10^{-8} \text{ см} = 10^{-18} \text{ эл.-см. ед.} \cdot \text{см.}$$

Дипольный момент (полярность) молекулы зависит от характера связи и ее направленности. Дипольный момент двуатомных молекул совпадает по направлению и величине с дипольным моментом связи. В двуатомных молекулах простых веществ, то есть состоящих из одинаковых атомов, связь неполярна, дипольный момент молекулы равен нулю, молекула является также неполярной. В двуатомных молекулах

сложных веществ, состоящих из различных атомов, чем больше различие в электроотрицательности атомов, тем больше полярность связи, тем больше дипольный момент и ярче выражена полярность молекул.

У многоатомных молекул дипольный момент представляет собой геометрическую сумму дипольных моментов всех связей и неподеленных пар в молекуле. Результат сложения зависит от структуры молекулы, взаимного расположения дипольных моментов отдельных связей.

Многоатомная молекула с полярными связями может быть как полярной, так и неполярной, например молекулы CO_2 и H_2O . Молекула CO_2 за счет *sp*-гибридизации атома углерода имеет линейное строение (см. рис. 12). Три атома молекулы CO_2 находятся на одной прямой, дипольные моменты связи равны по величине и противоположны по знаку, а суммарный дипольный момент равен нулю, молекула неполярна, хотя связи $\text{C}=\text{O}$ имеют сильно выраженный полярный характер.

В молекуле воды связи $\text{O}-\text{H}$ направлены под углом 105° (см. рис. 8,б), сильно полярны. Поэтому суммарный дипольный момент, определяемый по правилу параллелограмма, значительный, и молекула воды полярна. Полярностью молекул воды объясняется ряд специфических явлений, наблюдаемых в водных растворах.

И о н н а я с в я з ь. Природу ионной связи, а также структуру и свойства ионных соединений можно объяснить с помощью электростатической теории химической связи. Согласно этой теории, химическое взаимодействие — это процесс образования ионов противоположного знака и взаимного их электростатического притяжения.

Способность элементов образовывать ионы определяется электронной структурой их атомов и ее можно оценить величиной энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Легко отдают электроны и превращаются в положительно заряженные ионы элементы с низкой энергией ионизации — щелочные и щелочноземельные металлы. Для других элементов отрыв электронов связан с большой затратой энергии, следовательно, образование катионов для них маловероятно.

Большое сродство к электрону *p*-элементов VII группы обуславливает их способность легко присоединять электроны и превращаться в однозарядные ионы с выделением энергии. Присоединение электронов другими элементами с образованием многозарядных анионов энергетически невыгодно и требует затраты энергии. Поэтому ионных соединений немного, они легче образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами.

Часто возникает вопрос, какую связь следует приписывать молекуле — ионную или ковалентную. Полинг разработал полуэмпирический метод установления типа связи на основе шкалы электроотрицательности (см. табл. 4). Если разница электроотрицательности элементов равна 1,9, связь между ними на 50% ионная; если разница больше этой величины, то веществу приписывают ионную структуру, если меньше — ковалентную. Однако даже для галогенидов щелочных металлов нельзя говорить о 100%-ной ионной связи.

Вследствие ненаправленности и ненасыщенности ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен макси-

мальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов устойчивость системы достигается при определенной взаимной координации ионов. Координационное число ионных соединений определяется соотношением размеров ионов. При соотношении радиусов 0,41—0,73 имеет место октаэдрическая координация, при соотношении 0,73—1,37 — кубическая. Ионные соединения при обычных условиях представляют собой кристаллические вещества. Поэтому для них понятие простых молекул, например NaCl, теряет смысл, так как весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов Na^+ и Cl^- .

Металлическая связь. Металлы по своим свойствам резко отличны от ковалентных и ионных соединений. Они отличаются высокой электропроводностью и теплопроводностью и в обычных условиях являются кристаллическими веществами.

То, что металлы являются хорошими проводниками электричества, свидетельствует о наличии в металлической кристаллической решетке электронов, которые свободно могут перемещаться. Эти свободно движущиеся электроны в основном и осуществляют связь между атомами. Они являются общими для многих атомов (их называют «электронным газом», а металлическую связь относят к нелокализованной связи). Увеличение числа атомов, соединенных с одним атомом, казалось, должно приводить к ослаблению связи. На самом деле металлическая связь очень прочная. Наиболее прочная связь между атомами переходных металлов, поэтому они имеют высокие температуры плавления и кипения, высокую прочность.

Наличие обобщенных электронов между атомами делает эту связь похожей на ковалентную. Однако между ними имеется существенное различие. Если ковалентная связь осуществляется между двумя атомами определенным количеством электронов с прочным удерживанием их, то при металлической связи валентные электроны не принадлежат каким-либо атомам, в обобществлении электронов принимают участие все атомы кристаллической решетки. От такого обобществления электронов, которое наблюдается в кристалле металлов, по сравнению с локализованными электронными парами, получается значительный выигрыш энергии. Например, энергия связи в молекуле лития Li_2 составляет 13 ккал/г-атом, а в его кристалле — 39 ккал/г-атом. Отсюда очевидно, что валентные электроны в кристалле связаны сильнее, хотя связывающая сила распределена между большим количеством атомов.

Металлическая связь, в отличие от ковалентной, допускает взаимное перемещение атомов без разрыва связи, то есть без деформации тела. Поэтому для металлов характерна пластичность, а для ковалентных кристаллов — хрупкость. Упрощенно металлическую кристаллическую решетку можно представить как плотно упакованную структуру из катионов, связанных друг с другом коллективными электронами. В металлах есть также некоторая доля ковалентной связи и в узлах кристаллической решетки могут находиться, кроме ионов, нейтральные атомы. Металлическую связь лучше всего объяснять с помощью метода молекулярных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей

Метод валентных связей, являющийся одним из возможных путей подхода к проблеме химической связи, не может объяснить строение и свойства ряда молекул, не укладывающихся в рамки теории валентных связей (NO , CO , ClO_2 и др.). Указанные недостатки устранены в методе молекулярных орбиталей.

Согласно методу молекулярных орбиталей, молекула рассматривается как единое целое, где все электроны являются общими для всей молекулы. Подобно тому, как каждому электрону в атоме соответствует атомная орбиталь АО, в молекуле ему соответствует молекулярная орбиталь МО. Подобно атомным s -, p -, d -, f -орбиталям молекулярные орбитали обозначаются σ , π , δ , ϕ .

Рассмотрение химических связей в методе МО заключается в описании распределе-

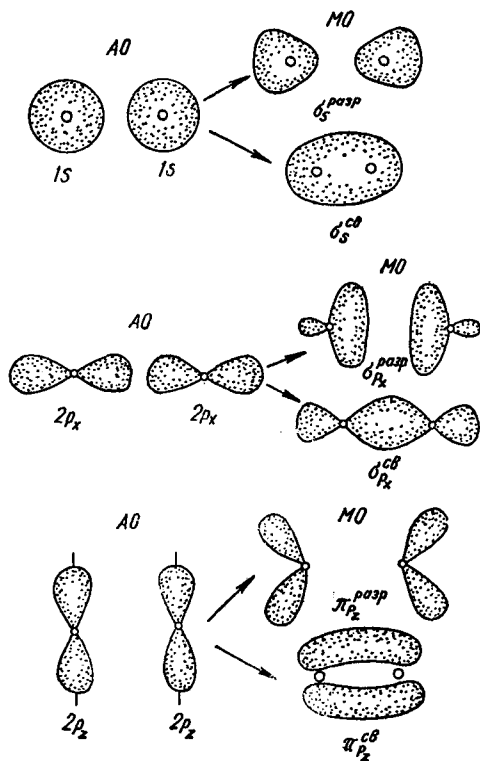


Рис. 13. Схемы образования связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей.

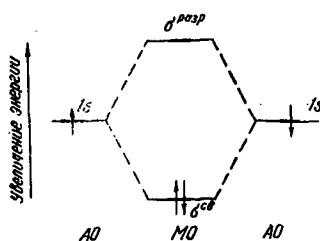


Рис. 14. Схема уровней атомных и молекулярных орбиталей водорода.

ния электронов в молекуле по ее орбиталям. Молекулярные орбитали по форме более сложные, чем атомные. В наиболее простом приближении молекулярные орбитали представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей. При этом соблюдается правило: из n атомных орбиталей образуется n молекулярных.

Например, при образовании молекулы водорода каждый атом водорода имеет валентную $1s$ -орбиталь. Линейная комбинация этих орбиталей осуществляется двояко: $\Psi = \Psi_1 \pm \Psi_2$, то есть сложением и вычитанием волновых функций. При сложении орбиталей образуется МО с максимальным перекрыванием АО. Это способствует притягиванию электронов к двум ядрам. На такой МО электрон имеет меньшую

энергию, чем на $1s$ -орбиталях. Такая МО называется связывающей. При вычитании атомных орбиталей образуется МО, которая получила название разрыхляющей. Она не способствует соединению атомов, и электрон на такой МО обладает большей энергией (рис. 13).

Заполнение молекулярных орбиталей происходит по принципу энергетической выгодности и принципу Паули, а также правилу Гунда. Два электрона молекулы водорода занимают молекулярную орбиталь с более низкой энергией, что схематически изображено на рис. 14.

Так как при взаимодействии АО водорода наблюдается σ -перекрывание, электронную конфигурацию молекулы водорода можно записать так: σ_{ss}^2 . Если молекуле водорода сообщить энергию (возбудить), один из электронов переходит с МО с низкой энергией ($MO^{св}$) на молекулярную орбиталь с более высокой энергией ($MO^{разр}$ или MO^*), тогда молекула будет иметь электронную конфигурацию: $\sigma_{ss}^1 \sigma_{ss}^{*1}$. Возбужденное состояние будет менее стойким, так как электроны, заполняющие связывающую МО, укрепляют молекулу, а антисвязывающую — разрыхляют. Приблизительно энергию молекулы можно выразить в виде:

$$E_{\text{мол}} = n^{св} E^{св} - n^{\text{антисв}} E^{\text{антисв}}$$

У элементов, следующих за водородом, кроме $1s$ -орбиталей в образовании МО принимают участие $2s$ -, $2p$ -орбитали и др. При комбинации таких орбиталей происходит также перераспределение плотности, что приводит к образованию связывающих и разрыхляющих МО (см. рис. 13).

Например, молекула кислорода O_2 . Кислород имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^4$, у него четыре валентные орбитали (одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали), на которых находятся 6 электронов. В образовании связи принимают участие s -АО и p -АО. При этом наблюдаются следующие типы перекрываний: σ_{ss} ; σ_{sz} ; σ_{zz} ; π_{xx} ; π_{yy} .

Анализ расчетов показывает, что $2s = \text{АО}$ по энергии располагается ниже, чем $2p = \text{АО}$; молекулярная связывающая орбиталь будет располагаться еще ниже. Энергетическая диаграмма молекулы кислорода приведена на рис. 15. Обе π -связи энергетически эквивалентны, так как p_y - и p_x -орбитали пространственно эквивалентны. Перекрывание σ_{sz} не рассматриваем, хотя такое перекрывание существует, оно влияет на перекрывание связей, на взаимное расположение энергетических уровней (если оно большое, энергетический уровень σ_{xx}^* перемещается вниз, а σ_{xx} — вверх). Для молекулы кислорода перекрывание σ_{sz} не приводит к образованию новых связей и не имеет существен-

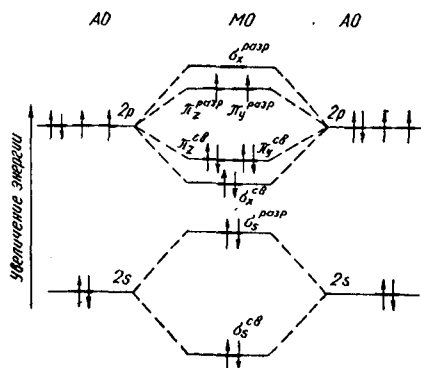
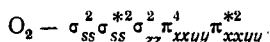


Рис. 15. Схема уровней атомных и молекулярных орбиталей кислорода.

ного значения. Таким образом, из восьми атомных орбиталей образуется восемь молекулярных.

На основании изложенного выше, электронная конфигурация молекулы кислорода будет следующая:



Из приведенной формулы видно, что в молекуле кислорода есть два неспаренных электрона. Поскольку электрон обладает спином, неспаренный электрон создает магнитный момент. Наличие неспаренных электронов у кислорода является причиной парамагнитных свойств кислорода, что нельзя было объяснить классической формулой кис-

лорода $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$

Исходя из электронной конфигурации молекулы, вычисляют кратность связи. Ее определяют как разницу между количеством электронных пар на связывающих орбиталях и количеством электронных пар на разрыхляющих. Для кислорода она равна $4 - 2 = 2$, что соответствует классической формуле молекулы кислорода с двойной связью.

Если рассматривать молекулу азота N_2 (электронная конфигурация атома $1s^2 2s^2 2p^3$), то у него, как и у кислорода, четыре валентные орбитали, на которых размещено только пять электронов; в образовании связи принимают участие как s -, так и p -орбитали, поэтому можно наблюдать те же типы перекрывания атомных орбиталей, что и у кислорода. Но в молекуле азота уровни имеют другое значение энергии, чем у кислорода. В результате влияния перекрывания σ_{ss} разница между энергетическими уровнями $2s$ и $2p$ уменьшается. Это приводит к отталкиванию электронов на σ_{ss}^* и σ_{zz} орбиталях, и потому орбитали π_{xy} и π_{xy}^* энергетически более выгодны, чем σ_{zz} и σ_{zz}^* . Электронная конфигурация молекулы азота следующая: $\text{N}_2 - \sigma_{ss}^2 \sigma_{ss}^{*2} \pi_{xy}^4 \sigma_{zz}^2$. Кратность связи равна трем, что согласуется с классической структурной формулой с тройной связью $\text{N}:::\text{N}$ или $\text{N} \equiv \text{N}$. Однако энергетическая диаграмма, лучше объясняющая строение молекулы, показывает, что молекула азота более стойкая, чем кислорода (у азота нет электронов на внешних разрыхляющих уровнях, ослабляющих связь в молекуле). Молекула азота в противоположность кислороду не обладает парамагнитными свойствами (нет неспаренных электронов).

Преимуществом этого метода является то, что он позволяет оценивать связи как в полярных, так и в неполярных молекулах. Полярность связи в методе МО оценивается различием энергии исходных орбиталей атомов. Метод МО, кроме полярности, объясняет различную стойкость, магнитные и другие свойства веществ. Этот метод убедительно объясняет химическую связь в молекулах с нечетным числом электронов, ибо он не предусматривает необходимости спаривания электронов. Два неспаренных электрона в молекуле могут иметь в некоторых случаях более низкую энергию, находясь порознь на разных орбиталях. На молекулярных орбиталях может размещаться любое,

в том числе нечетное, число электронов так, что само по себе существование молекул типа NO не представляется необычным.

Область применения метода молекулярных орбиталей очень широка. Этот метод дает самый общий подход ко всем химическим соединениям. Однако и метод валентных связей, и метод МО не противоречат друг другу. Для решения определенных задач необходимо пользоваться тем методом, который больше подходит для данной цели.

Межмолекулярное взаимодействие

Любая молекула представляет собой динамическую систему, в которой происходит постоянное движение электронов и колебание ядер. Поэтому в ней не может быть строгого постоянного распределения зарядов. Даже в неполярных молекулах в каждый данный момент происходит временное смещение зарядов к одному из атомов, в результате чего образуются мгновенные диполи. Мгновенный диполь отличается от постоянного тем, что его величина и направление непрерывно меняются. Следовательно, любую молекулу (полярную и неполярную) можно рассматривать как совокупность периодических, очень быстро меняющихся по величине и направлению, мгновенных микродиполей.

Все молекулы под действием внешнего электрического поля претерпевают изменения, в них происходит перераспределение зарядов. Если атом поместить в электрическое поле, то положительно заряженное ядро будет притягиваться отрицательным полюсом, а электронная оболочка — положительным. Электронная оболочка деформируется, атом становится диполем. Аналогичные изменения претерпевают полярные и неполярные молекулы. При этом неполярные молекулы превращаются в полярные, а полярные становятся еще более полярными. В результате действия внешнего электрического поля в молекулах индуцируется диполь, который называют наведенным или индуцированным. В отличие от постоянных и мгновенных, наведенные диполи существуют лишь при действии внешнего электрического поля, при снятии его они исчезают.

Такое же действие, как внешнее поле, могут оказывать друг на друга ионы и полярные молекулы. Полярность и поляризуемость молекул обуславливают силы межмолекулярного взаимодействия. Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электростатическую и донорно-акцепторную природу.

Электростатическое взаимодействие бывает дисперсионным, ориентационным и индукционным. Дисперсионное взаимодействие проявляется между молекулами за счет их мгновенных диполей. Ориентационное взаимодействие (диполь-дипольное) проявляется между полярными молекулами, при приближении которых диполи стремятся ориентироваться. Одноименно заряженные концы диполей взаимно отталкиваются, а противоположные — притягиваются. Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются, тем больше ориентационное взаимодействие. Индукционное взаимодействие осуществляется между молекулами за счет индуцированных диполей и чаще всего проявляется между полярной и неполярной молекулами. Под

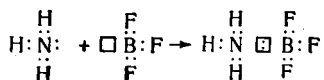
действием полярной молекулы у неполярной возникает (индуцируется) диполь. Индуцированный диполь притягивается постоянным диполем полярной молекулы, обуславливая индукционное взаимодействие.

Проявление каждого вида сил межмолекулярного взаимодействия зависит от полярности и поляризуемости молекул. Чем выше полярность, тем больше роль ориентационных сил; чем больше поляризуемость, тем больше роль дисперсионных сил. Индукционные силы, хотя и зависят от этих обоих факторов, сами играют второстепенную роль.

Электростатические силы межмолекулярного взаимодействия называются силами Ван дер Ваальса. Они невелики по сравнению с валентными и действуют на несколько большем расстоянии. Силы межмолекулярного взаимодействия обуславливают притяжение молекул, агрегацию вещества, явления адсорбции. Они имеют большое значение для исследования свойств и структуры твердых веществ.

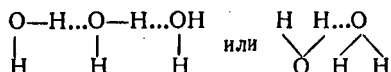
Донорно-акцепторная связь. Несколько своеобразным типом химической связи является донорно-акцепторная, или координационная связь. Иногда эту связь относят к ковалентной и рассматривают как ее разновидность. Однако условия образования ее другие.

При образовании этого типа связи связывающая электронная пара, имеющаяся у одного из атомов (донора), переходит на свободную орбиталь другого (акцептора). Например, при взаимодействии нейтральных молекул NH_3 и BF_3 образуется устойчивое соединение NH_3BF_3 . При этом положительно поляризованный атом бора в BF_3 , имеющий свободную орбиталь, выступает в качестве акцептора. Отрицательно поляризованный атом N, имеющий неподеленную пару электронов, выступает в качестве донора:



Благодаря донорно-акцепторной связи ионы могут присоединять к себе нейтральные молекулы или другие ионы противоположного знака сильнее, чем при обычном электростатическом притяжении.

Водородная связь. Своеобразной химической связью является водородная связь. Она обусловлена способностью водорода, соединенного с более электроотрицательным элементом, образовывать дополнительную связь. Например, водородная связь между молекулами $\text{HF} \cdots \text{HF}$ или молекулами воды $(\text{H}_2\text{O})_n$



Не разрываясь с атомом кислорода, с которым он образует полярную связь, атом водорода стремится воспользоваться электронами соседнего атома. Это объясняется своеобразием иона H^+ . Атом водорода, отдавая свой единственный электрон на образование общей пары электронов, сдвинутых в сторону элемента, обладающего большей

электроотрицательностью, остается в виде протона. Размер протона в тысячи раз меньше размеров других ионов. В результате ион водорода, обладая сильным электрическим полем, активно взаимодействует с электронными оболочками других атомов (легко проникает в электронную оболочку).

В возникновении водородной связи наряду с электростатическим взаимодействием играет роль и донорно-акцепторное. По прочности водородная связь несколько больше вандерваальсовского взаимодействия, однако она в 15—20 раз слабее ковалентной. Водородная связь характерна для соединений фтора, кислорода, азота, в меньшей степени хлора и серы. Она играет важную роль при ассоциации молекул. в процессах кристаллизации, образовании кристаллогидратов.

§ 3. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Все кристаллические тела можно рассматривать как состоящие из элементов (атомов, молекул, ионов), которые имеют в пространстве закономерное дискретное и периодическое расположение, называемое пространственной решеткой.

Эта закономерность определяет взаимное положение частиц и плотность их упаковки в кристаллической решетке. Основная особенность большинства кристаллов заключается в анизотропии физических и физико-химических свойств (механических, оптических, электрических, тепловых). В отличие от жидкого состояния, для которого характерно сохранение неустойчивого ближнего порядка, в кристаллах фиксирован ближний и дальний порядок в расположении частиц, а следовательно, и повторение основных элементов структуры по всему объему.

Кристаллическая решетка состоит из узлов, в которых расположены элементарные частицы кристаллов (молекулы, атомы, ионы), и межузельных пустот или полостей, обычно называемых межузлиями. Наиболее устойчивы кристаллы, в структуре которых осуществлена плотнейшая упаковка атомов.

Наименьший объем решетки, который можно выделить из кристалла и который сохраняет все свойства кристалла как системы, получил название элементарной ячейки.

Структуры кристаллов делят по признаку неравноценности межатомных расстояний на пять классов: координационные, островные, цепочечные, слоистые и каркасные.

Координационные структуры между всеми структурными единицами имеют расстояние одного порядка. Координационные решетки состоят либо из одинаковых, либо из различных структурных элементов, заряженных (ионные решетки) или незаряженных (атомные решетки). В решетках с различными элементами каждый ион (или атом) окружен ионами противоположного знака (или атомами другого рода). Число ионов (или атомов), окружающих данный ион (или атом), называется координационным числом. Например, в решетке SiO_2 координационное число Si^{4+} — 4, O^{2-} — 2. Примерами координационных структур являются кристаллы оксидов, солей, алмаза и т. д.

В островных структурах можно выделить обособленные группы атомов, образующие изолированные острова. К таким структурам относятся кальцит, берилл, пирит FeS_2 , ромбическая сера, а также большинство органических соединений с молекулярной структурой.

В цепочечных структурах выделяются обособленные группы атомов, образующие непрерывно простирающиеся в одном измерении цепи. Структуры этого типа имеют волластонит CaSiO_3 , диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и др.

В слоистых структурах выделяются бесконечные в двух измерениях слои. К ним относятся графит, мышьяк, тальк, мусковит и др.

Слоистые решетки образуются при односторонней поляризации, которая приводит к разнице в расстояниях между ионами в различных направлениях. Так, например, у слоистых силикатов возникают тройные «пакеты» из поляризующих катионов (например, Si^{4+} или Al^{3+}) внутри поляризуемых анионов (O^{2-}), расположенных с обеих сторон снаружи пакета. Пакеты могут бесконечно продолжаться в плоскости. Внутри плоских слоев — молекул — действуют, главным образом, валентные силы; между слоями — силы Ван дер Ваальса, которые обуславливают спайность кристаллов.

Каркасные структуры состоят из трехмерного анионного остова координационного типа и нейтрализующей «начинки» из катионов или атомных групп. Примером таких структур являются перовскит CaTiO_3 и ортоклаз KAlSi_3O_8 .

Островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры содержат не один тип связи, как координационные, а два. Цепочечные и слоистые структуры имеют резко выраженную анизотропию свойств, в то время как для других структур, особенно координационных, анизотропия выражена менее резко.

Решетки большинства силикатов представляют собой переходный тип между ионными, координационными и сложными решетками с комплексными анионами. Сохраняя координационное строение, они в то же время содержат симметричные анионные группы (из ионов O^{2-} , OH^- , F^-) с катионом в центре, способные объединяться друг с другом в комплексы, соединяемые другими катионами.

Типы связи в кристаллах

Структурные элементы кристалла и взаимодействие между ними могут быть разными. Силы, действующие между атомами в твердых телах, подобны связям, рассмотренным ранее. Атомы в кристаллах твердых тел размещаются периодически так, что силы электростатического отталкивания минимальны, а связи соответствуют энергетически наиболее выгодным углам и расстояниям. Однако, как и для молекул, общим здесь является образование смешанных или промежуточных типов связи.

Сточки зрения химической связи твердые тела целесообразно классифицировать в зависимости от того, какого типа связь вносит наибольший вклад в построение решетки. Главной характеристикой, опреде-

ляющей энергию и тип связи, является распределение электронов между атомами и молекулами.

Все твердые кристаллические тела можно классифицировать как имеющие решетку с ионной, ковалентной, молекулярной, водородной и металлической связью.

Ионные кристаллы. В ионных кристаллах преобладающим типом связи является ионная (иногда этот тип связи называют гетерополярным). В кристаллах положительно и отрицательно заряженные ионы расположены периодически так, что каждый положительный ион окружен несколькими отрицательными ионами, а каждый отрицательный — несколькими положительными. Это хорошо видно на примере структуры NaCl , в которой каждый положительный ион окружен шестью отрицательными ионами.

Ионная связь характерна для соединений, у которых силы взаимодействия между структурными элементами в основном электростатические. Она характерна для неорганических соединений: оксидов, сульфидов, карбидов, нитридов, различных солей. Энергия ионной связи довольно высока; так, например, она составляет $6,7 \times 10^5$ дж/моль для хлорида калия и $1,5 \cdot 10^7$ дж/моль для оксидов алюминия и хрома.

В кристаллах с сильно выраженным ионным характером связи (оксиды, силикаты, галогениды) строение кристаллической решетки в значительной степени определяется тем, как положительные и отрицательные ионы расположены в пространстве. Необходимо, чтобы энергия электростатического притяжения была максимальна, а энергия электростатического отталкивания — минимальна. Как видно из табл. 5, катионы имеют меньший размер, чем анионы, и кристаллическая решетка многих ионных соединений может быть образована размещением небольших положительно заряженных катионов в пустотах между большими анионами.

Ионные кристаллы характеризуются сильным поглощением в инфракрасной области, прозрачностью в видимой области спектра, низкой электропроводностью при низких температурах, высокой ионной проводимостью при высоких температурах.

Ковалентные кристаллы. Преобладающим типом связи в ковалентных кристаллах является ковалентная (ее называют также гомеополярной, или атомной). Каждая отдельная связь в ковалентном кристалле подобна связи между двумя атомами в молекуле водорода, рассмотренной ранее. Пара электронов располагается в пространстве между атомами.

Эта связь распространена в органических соединениях, в неорганических соединениях, в некоторых металлах и интерметаллических соединениях.

Ковалентные кристаллы образуются тогда, когда возможно построение повторяющейся структуры, согласующейся с сильно направленным характером ковалентных связей.

Углерод, например, образует четыре тетраэдрические направленные связи. В метане CH_4 они используются при образовании молекулы, поэтому электроны, необходимые для образования дополнительных

Таблица 5

Кристаллохимические радиусы ионов по Полингу

C ⁴⁻ 2,6			H ⁻ 2,08	Li ⁺ 0,6	Be ²⁺ 0,31	B ³⁺ 0,2	C ⁴⁺ 0,15	N ⁵⁺ 0,11	O ⁶⁺ 0,09	F ⁷⁺ 0,07
	N ³⁻ 1,71	O ²⁻ 1,4	F ⁻ 1,36	Na ⁺ 0,95	Mg ²⁺ 0,85	Al ³⁺ 0,5	Si ⁴⁺ 0,41	P ⁵⁺ 0,34	S ⁶⁺ 0,29	Cl ⁷⁺ 0,26
Si ⁴⁻ 2,71	P ³⁻ 2,12	S ²⁻ 1,84	Cl ⁻ 1,81	K ⁺ 1,33	Ca ²⁺ 0,99	Sc ³⁺ 0,81	Ti ⁴⁺ 0,68	V ⁵⁺ 0,59	Cr ⁶⁺ 0,52	Mn ⁷⁺ 0,46
				Cu ⁺ 0,96	Zn ²⁺ 0,74	Ga ³⁺ 0,62	Ge ⁴⁺ 0,53	As ⁵⁺ 0,47	Se ⁶⁺ 0,42	Br ⁷⁺ 0,33
Ge ⁴⁻ 2,72	As ³⁻ 2,22	Se ²⁻ 1,98	Br ⁻ 1,95	Rb ⁺ 1,48	Sr ²⁺ 1,13	Y ³⁺ 0,93	Zr ⁴⁺ 0,8	Nb ⁵⁺ 0,7	Mo ⁶⁺ 0,62	
				Ag ⁺ 1,26	Cd ²⁺ 0,97	In ³⁺ 0,81	Sn ⁴⁺ 0,71	Sb ⁵⁺ 0,62	Te ⁶⁺ 0,56	I ⁷⁺ 0,5
Sn ⁴⁻ 2,94	Sb ³⁻ 2,45	Te ²⁻ 2,21	I ⁻ 2,16	Cs ⁺ 1,69	Ba ²⁺ 1,35	La ³⁺ 1,15	Ce ⁴⁺ 1,01			
				Au ⁺ 1,37	Ag ²⁺ 1,1	Tl ³⁺ 0,95	Pb ⁴⁺ 0,84	Bi ⁵⁺ 0,74		
NH ⁺ 1,48	Tl ⁺ 1,44	Mn ²⁺ 0,8	Fe ²⁺ 0,75	Co ²⁺ 0,72	Ni ²⁺ 0,7	Ti ³⁺ 0,69	V ³⁺ 0,66	Cr ³⁺ 0,64	Mn ³⁺ 0,62	Fe ³⁺ 0,6

ковалентных связей, отсутствуют, и кристалл не может быть образован. Углерод сам же может образовывать кристалл (алмаз) с периодически расположенными связями. В структуре алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами углерода (рис. 16).

Ковалентные кристаллы образуются у атомов с близкой электроотрицательностью. Энергия ковалентной связи сравнима с энергией ионной связи: так, единичная связь C—C в решетке алмаза имеет значение $3 \cdot 10^5$ Дж/моль. Поэтому многие ковалентные кристаллы (алмаз, карбид кремния и другие) обладают высокой твердостью, высокими температурами плавления и низкой электропроводностью при низких температурах.

Молекулярные кристаллы. Связь в молекулярных кристаллах определяется силами Ван дер Ваальса. Силы Ван дер Ваальса растут с увеличением числа атомов в молекуле и поляризуемости их. Постоянные диполи (у полярных молекул) увеличивают эти силы. Эти силы наиболее распространены и вместе с тем они обладают наименьшей энергией (около 10^3 дж/моль). Молекулярные кристаллы образуют многие органические и неорганические соединения: водород, азот, кислород, иод, диоксид углерода, вода, инертные газы и пр. Все структуры, обусловленные слабыми силами Ван дер Ваальса, непрочны, летучи, легко сжимаются, имеют низкие температуры плавления и кипения. Силы Ван дер Ваальса действуют во всех кристаллах, однако они играют важную роль только в тех случаях, когда нет других сил. В силикатных материалах они могут иметь значение лишь при образовании слоистых силикатных решеток в глинах.

Кристаллы с водородной связью. Особо распространенным типом связи в кристаллах многих органических и неорганических веществ является связь за счет иона водорода.

Водородный ион в большинстве случаев не сохраняет своей самостоятельности, так как имеет весьма малые размеры (в тысячи раз меньше, чем другие ионы) и связывается с молекулами других веществ. Эту способность водородный ион сохраняет и будучи связанным с элементами, у которых высокая электроотрицательность (кислород, фтор). Молекулы оказываются связанными друг с другом посредством иона водорода.

В кристаллах неорганических соединений связь с помощью иона водорода возникает между двумя анионами и приводит к «сшиванию» групп и слоев и к образованию неорганических полимеров, используемых в виде клеев и цемента.

Кристаллы металлов. В кристаллах металлов связь металлическая. Для этого типа связи характерна структура, состоящая из атомов, у которых внешние электроны слабо связаны с ядром. Это и определяет особый характер взаимодействия атомов в металле. Атомы металлов легко отдают свои внешние электроны при различных химических воздействиях, что также свидетельствует о слабой связи электронов с атомами. Поэтому решетку металла можно представить в виде периодически расположенных положительных ионов, окруженных свободными электронами, которые беспорядочно движутся во всех направлениях. Благодаря этому металлы обладают рядом специфических свойств.

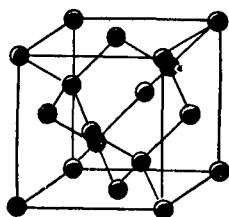


Рис. 16. Структура алмаза.

Полиморфизм

Способность одного и того же вещества существовать при соответствующих условиях в различных кристаллических формах называют полиморфизмом, формы — полиморфными модификациями, а переход из одной формы в другую — полиморфными превращениями.

Полиморфизм имеет очень важное значение, поскольку переход из одной модификации в другую нередко сопровождается объемными изменениями, которые угрожают целостности изделия. С другой стороны, иногда важно получить материал в такой его полиморфной модификации, которая обладает нужными свойствами. Наиболее стабильной является модификация, обладающая наименьшей свободной энергией. Такой модификацией обычно бывает низкотемпературная форма. Она, как правило, имеет более плотную упаковку атомов.

Различают два типа фазовых превращений: с разрывом связей в решетке и без разрыва. Переход высокотемпературных модификаций в низкотемпературные без разрыва связей или изменения координации осуществляется легко — простым смещением в положении атомов. Полиморфные превращения с разрывом связей и изменением структуры требуют большой энергии активации, идут весьма медленно.

Перестройка пространственной решетки в процессе фазового превращения может происходить разными способами. Жидкая фаза ускоряет процесс перехода, поскольку в ней происходит растворение нестабильной фазы и образование стабильной. Фазовым переходам способствуют также механические воздействия.

§ 4. СТРОЕНИЕ КРЕМНИЯ И НЕКОТОРЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Основной составляющей всех силикатных пород и минералов является кремний. Кремний — элемент с порядковым номером 14, хрупкое вещество с металлическим блеском, образующее кубическую кристаллическую решетку. Ввиду большого радиуса атома кремния заряд его ядра экранирован, вследствие чего он имеет тенденцию отдавать свои валентные электроны — кремний электроположителен.

Расположенный в четвертой группе периодической системы, кремний имеет четыре валентных электрона, и при химических реакциях каждый из них переходит в состояние sp^3 -гибридизации. Четыре валентных электрона могут образовывать четыре связи, ориентированные к углам тетраэдра. Поэтому кремний в своих соединениях проявляет валентность, равную четырем. При сближении двух атомов кремния электроны обоих атомов образуют общую пару электронов. Связывающая пара остается в пространстве между обоими атомами.

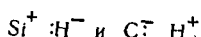
Благодаря тетраэдрическому строению кристалла кремния каждый атом его образует в кристаллической решетке ковалентную связь с четырьмя соседними атомами, в которой участвуют восемь электронов: четыре электрона свои и по одному от каждого соседнего атома. Кремний кристаллизуется в кубической системе по типу решетки алмаза, в решетке связи Si—Si имеют гомеоплярный характер, плавится при 1414°C и кипит при 2600°C (по другим данным при 2442°C или 2447°C). Он относится к весьма важным полупроводниковым материалам.

Несмотря на то, что кремний ведет себя как четырехвалентный элемент, он имеет максимальное координационное число, равное 6 (это

объясняется большим объемом его атома). Шестиковалентный кремний встречается в соединениях с атомами, имеющими большой заряд и малый объем, например с фтором и кислородом. Так, кремний шестиковалентный во фторосиликатах SiF_6^{2-} и других соединениях.

С электроположительностью кремния связан относительно сильный ионный характер его связей. Данные по электроотрицательности элементов позволили определить степень «ионности» некоторых связей (табл. 6). Из приведенных данных видно, что связь $\text{Si}-\text{C}$ более полярна, чем $\text{Si}-\text{H}$, а связи $\text{Si}-\text{галоген}$ и $\text{Si}-\text{O}$ сильно полярны. По полярности связи можно судить о многих свойствах соединений кремния.

Из табл. 4 вытекает, что разность электроотрицательности связи $\text{Si}-\text{H}$ немного меньше, чем $\text{C}-\text{H}$, следовательно, реакционная способность и устойчивость силана и метана должны быть примерно одинаковыми. Однако эти соединения диаметрально противоположны. Кроме полярности связей кремния, надо принимать во внимание и электроотрицательность кремния и углерода:



В табл. 7 приведены энергии важнейших связей кремния и углерода. Более высокой энергией связи ($\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C} > \text{Si}-\text{Si}$) объясняется меньшая стойкость силанов (SiH_4 , Si_2H_6 и т. д.) и полиси-

Таблица 6

Степень ионности некоторых связей кремния и углерода

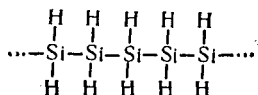
Связь	Степень ионности связи, %	Связь	Степень ионности связи, %
$\text{Si}-\text{H}$	2,5	$\text{Si}-\text{Cl}$	30
$\text{C}-\text{H}$	4	$\text{C}-\text{Cl}$	6
$\text{Si}-\text{O}$	50	$\text{Si}-\text{F}$	70
$\text{C}-\text{O}$	22	$\text{C}-\text{F}$	43
$\text{Si}-\text{C}$	12		

Таблица 7

Энергия некоторых связей кремния и углерода

Связь	Энергия связи, ккал/моль		Связь	Энергия связи, ккал/моль	
	По данным Л. Полинга	По теплотам образования		По данным Л. Полинга	По теплотам образования
$\text{Si}-\text{O}$	89,3	106	$\text{C}-\text{O}$	70,0	80,9
$\text{Si}-\text{Br}$	69,3	73,5	$\text{C}-\text{Br}$	54,0	66,4
$\text{Si}-\text{Cl}$	85,8	90,3	$\text{C}-\text{Cl}$	66,5	77,9
$\text{Si}-\text{F}$	143,0	134	$\text{C}-\text{F}$	107,0	102,0
$\text{Si}-\text{I}$	51,1	55,0	$\text{C}-\text{I}$	45,5	52,1
$\text{Si}-\text{C}$	57,6	75,0	$\text{C}-\text{N}$	48,6	81,9
$\text{Si}-\text{S}$	60,9	—	$\text{C}-\text{S}$	54,5	—
$\text{Si}-\text{Si}$	42,5	51,0	$\text{C}-\text{C}$	58,6	84,9
$\text{Si}-\text{H}$	75,0	79,9	$\text{C}-\text{H}$	87,3	98,1

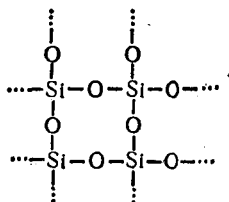
ланов ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$), которые образуют цепочку менее стойкую, чем у соответствующих углеводородов:



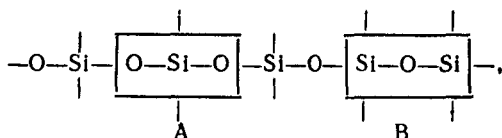
Из сравнения энергий связи $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ вытекает, что соединения со связью $\text{Si}-\text{C}$ (кремнийорганические соединения) так же прочны, как и органические.

Ионный характер и относительно высокие энергии связей кремния с другими элементами делают некоторые соединения кремния термически стойкими. Особенно большой устойчивостью отличаются соединения кремния с кислородом.

Наиболее распространенным соединением кремния с кислородом является диоксид кремния — кремнезем (SiO_2)_n. Он является типичным полимерным соединением со следующей структурой:



Если в кремнеземе (SiO_2)_n выделить одну цепь



то на ней можно проследить два неравнозначных участка А и В. На участке А, вследствие sp^3 -гибридизации, присоединяемые атомы кислорода располагаются в углах тетраэдра с ребром, равным 2,64 Å, на расстоянии 1,62 Å от центрального атома кремния. Этот кремнекислородный тетраэдр — основная и, как полагают, неизменная структурная единица в кристаллохимии простых и сложных силикатов.

Способность к образованию силикатов сложного состава связана с построением эластичной (кремнекислородной) цепи из «жестких» тетраэдров, соединенных вершинами посредством силоксановой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (участок В), обладающей, благодаря атомам кислорода, определенной свободой изменения валентного угла. Атом кислорода в силоксановой цепи связывается с атомом кремния благодаря p -электронам. Так как атом кислорода имеет неподеленные пары электронов,

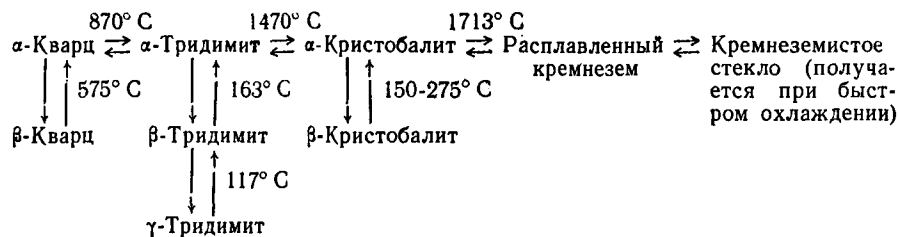
акцептором на свободную d -орбиталь являются близлежащие атомы кремния. Поэтому силоксановую связь выражают так:



Способность атома кремния привлекать на свою d -орбиталь неподеленную пару электронов атома кислорода обуславливает отличительную особенность соединений кремния от аналогичных соединений углерода, поскольку атом углерода d -орбитали не имеет. Это проявляется, в частности, в том, что решетки твердых CO_2 и SiO_2 резко отличимы. Решетка CO_2 —молекулярная, а кремнезем представляет собой прочное высокополимерное соединение с атомной решеткой.

По Полингу связь $\text{Si}-\text{O}$ на 50% является ионной и на 50% ковалентной. По другим данным она ионизирована на 37%. В молекуле кремнезема отношение $\text{O}/\text{Si} = 2$, поэтому каждый атом кислорода участвует в образовании двух кремний-кислородных тетраэдров, связанных, таким образом, в бесконечную трехмерную пространственную решетку. Высокая прочность связи $\text{Si}-\text{O}$ обуславливает высокую твердость и высокую температуру плавления ($t_{\text{пл}} = 1710^\circ \text{C}$) кремнезема. Большое практическое значение имеет необычайная термическая устойчивость связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, которая придает исключительные свойства кремнийорганическим и неорганическим полимерам, особенно при высоких температурах.

Кремнезем обладает наибольшей склонностью к полиморфным превращениям. В настоящее время известно несколько модификаций диоксида кремния, из которых три основные: кварц, тридимит и кристобалит. Особый интерес представляют полиморфные превращения, наблюдаемые у кремнезема, для технологии силикатных материалов:



При комнатной температуре стабильной формой является β -кварц, переходящий при 575°C в α -кварц. При 870°C α -кварц переходит в тридимит, который остается стабильным до 1470°C , затем переходит в кристобалит за счет полиморфного превращения, сопровождающегося разрывом связей и перестройкой решетки. При охлаждении у тридимита и кристобалита наблюдаются превращения без разрыва связей за счет смещений в кристаллической решетке, α -кристобалит переходит при $150-275^\circ \text{C}$ в β -кристобалит, а α -тридимит при 163°C превращается в β -тридимит, затем при 117°C в γ -тридимит. Основой этих семи различных модификаций кремнезема являются три главные структуры кристаллической решетки. Переходы между главными структурами соответствуют очень медленным полиморфным превра-

щениям, протекающим с сильной перестройкой решетки, в связи с чем на практике они либо не протекают вообще, либо с очень небольшой скоростью.

Превращения без разрыва связей и коренной перестройки решетки происходят быстро и их нельзя избежать с помощью каких-либо методов. Это особенно важно при переходе α -кварца в β -кварц, связанном с большим изменением объема, которое может привести к разрушению изделий с высоким содержанием кварца.

Коэсит — недавно открытая плотная прозрачная модификация SiO_2 — получена при высоких давлениях (более 35000 ат) и температуре 500—800° С. При 1700° С эта модификация переходит в кристобалит и кремнеземистое стекло. С кварцем находится в равновесии при 14500—31500 ат и 300—900° С. Коэсит образует каркасную решетку, сложенную кольцами из четырех тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, упакованных под углом 120°, что обеспечивает высокую плотность коэсита. Коэсит не растворим в плавиковой кислоте, твердость его выше, чем у кварца.

Еще одна модификация кремнезема *китит* получена искусственно при давлениях 350—1265 ат и температуре 380—585° С. При температуре 1620° С переходит в кристобалит. Решетка китита состоит из двойных спиралей групп $[\text{SiO}_4]$, поликристаллические образцы китита при нагревании до 300° С сжимаются, а выше 300° С — расширяются.

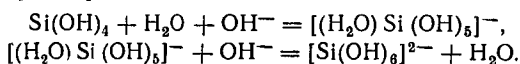
Известна еще тетрагональная модификация кремнезема — *стишовит* с плотностью 4,35 г/см³. Кремний в структуре стишовита находится в шестерной координации, причем октаэдр $[\text{SiO}_6]$ вытянут по диагонали. При нагревании на воздухе до 900° С стишовит переходит в кристобалит. Стишовит получен при 160 000—180 000 ат и 1200—1400° С.

Самым многочисленным классом соединений кремния являются силикаты, представляющие собой соли кремневых кислот. Они разнообразны и по составу, и по свойствам.

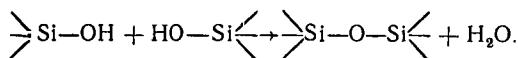
Кремневые кислоты относятся к слабым, плохо диссоциирующим кислотам, поэтому их соли имеют щелочную реакцию. При подкислении таких растворов кремневые кислоты выпадают из раствора в виде гелеобразного осадка поликремневых кислот $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$. Эти кислоты представляют собой линейные, слоистые и пространственные макроионы, построенные из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, связанных двумя, тремя или четырьмя вершинами и содержащих некоторое количество гидроксильных групп. Молекулярный вес таких поликислот достигает 10^7 у. е. и выше. Устойчивость их растворов зависит от pH растворов и концентрации. При разбавлении образуются низкомолекулярные формы, при повышении концентрации — высокополимерные кремневые кислоты.

Наиболее изученной из кремневых кислот является ортокремневая кислота H_4SiO_4 (или $\text{Si}(\text{OH})_4$). Это очень слабая кислота. Ее константы диссоциации при 30° С составляющие $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 2,0 \times 10^{-10}$; $K_3 = 1,0 \cdot 10^{-13}$. Ортокремневая кислота в водном растворе присутствует в виде силикатного иона, где кремний имеет координа-

ционное число шесть. Образование силикатного иона, как считают некоторые авторы, происходит по схеме:



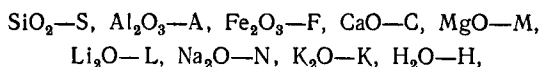
Ортокремневая кислота очень неустойчивая и легко превращается в полимер. Механизм процесса поликонденсации, который представлен схемой, изучен еще недостаточно и окончательно не раскрыт:



Хотя кремневая кислота очень слабая, водород силанольной группы способен замещаться на катион, при этом образуются соли — силикаты.

Формулы силикатов изображаются несколькими способами. По одному способу они записываются в виде составляющих оксидов в порядке возрастания валентности катионов. Например, формула калиевого полевого шпата будет иметь вид: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. По другому способу в формуле располагают последовательно атомы одно-, двухвалентных и так далее металлов, затем кремния и, наконец, кислорода. Формула того же полевого шпата в этом случае будет иметь вид: KAlSi_3O_8 . По третьему способу квадратными скобками в формуле выделяют характерные для решетки кремнекислородные или алюмокремнекислородные группы (комплексы или радикалы). В круглые скобки заключают изоморфно замещающие друг друга катионы. Например, формула калийнатриевого полевого шпата: $(\text{K}, \text{Na}) [\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

На основе формул, составленных из оксидов, строят название соединений. Так, соединение $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ называют трехкальциевым силикатом. Часто пользуются сокращенными обозначениями, а именно:



и трехкальциевый силикат изображают как C_3S и т. п.

Несмотря на сложный химический состав силикатов, расположение атомов в структуре силикатов характеризуется упорядоченностью. В кристаллических решетках силикатов содержатся более или менее правильные группы кислородсодержащих анионов, окружающих катионы.

Согласно современным воззрениям, общей структурной единицей, входящей в состав всех без исключения силикатов, является группировка, состоящая из четырех ионов кислорода и одного иона кремния. Отношение радиусов кремния и кислорода равно 0,37 и соответствует тетраэдрической координации с устойчивым расположением четырех ионов кислорода вокруг иона кремния. При этом центры ионов кислорода образуют четыре вершины тетраэдра, а ион кремния занимает центр такого тетраэдра.

Кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]$ обладает четырьмя свободными валентными связями, за счет которых и присоединяются ионы

других элементов, скрепляя все соединение в прочную кристаллическую решетку. Ионы кислорода координируются только с двумя ионами Si^{4+} . Столь низкое координационное число делает невозможным образование плотно упакованных решеток и силикаты в общем имеют менее плотные структуры, чем оксиды.

Координация в структуре силикатов зависит от размера катиона. Для большинства катионов координационное число может иметь три значения, при больших ионных радиусах могут быть равны 8, 10 или 12; при средних — 6 или 4; 3 — при наименьших радиусах.

Кремнекислородные тетраэдры конденсируются в комплексы через общую кислородную вершину соседних двух тетраэдров. Соприкосновение двух вершин соседних тетраэдров указывает на наличие общей

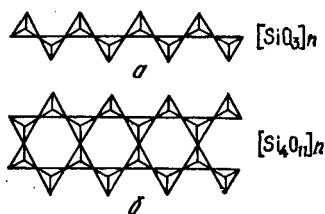


Рис. 17. Бесконечные кремнекислородные цепочки:
а — пироксеновая; б — амфиболовая

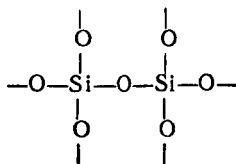
вершины O^{2-} . В решетке с другими катионами (К), кроме Si^{4+} , связь комплексов достигается через эти катионы и 2O^{2-} : $\text{O}_3\text{Si}-\text{O}-\text{K}-\text{O}-\text{SiO}_3$. Общий ион O^{2-} двух тетраэдров радикала не имеет свободной валентности, а связанный лишь с Si^{4+} сохраняет одну отрицательную валентность, насыщенную другим катионом.

Валентность любого кремнекислородного радикала равна числу ионов O^{2-} , связанных каждый с одним Si^{4+} или разности произведений числа ионов O^{2-} и Si^{4+} по их валентности.

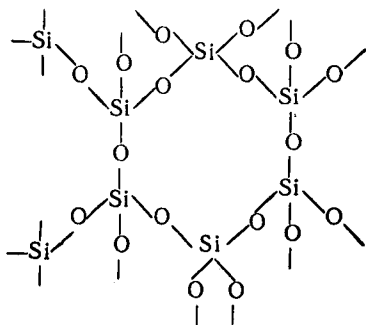
Часть ионов Si^{4+} может замещаться ионами Al^{3+} (с тем же координационным числом четыре). При этом образуются алюмосиликаты с тетраэдром $[\text{AlO}_4]$. Если координационное число Al^{3+} равно шести, то образуются силикаты алюминия с октаэдром $[\text{AlO}_6]$.

Простейшим видом силикатов являются соединения, содержащие группы $[\text{SiO}_4]$, расположенные изолированно относительно друг друга. Эти силикаты объединяются под названием «островных» силикатов (оливин). Сюда относятся силикаты, в состав которых входят sdвоенные тетраэдры, то есть $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Дальнейшее усложнение строения силикатов идет путем сцепления кремнекислородных тетраэдров в более сложные комплексы, причем тетраэдры соединяются только через вершины. Такое построение может привести к образованию замкнутого кольца Si_3O_6 , Si_6O_{11} (берилл) или перейти в бесконечные цепи с простейшим звеном $[\text{Si}_2\text{O}_6]$, или $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$, например в диопсиде $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, пироксене $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$, метасиликате натрия. Такая цепь получила название пироксеновой (рис. 17). Ее можно представить как состоящую из кремнекислородных тетраэдров с двумя общими вершинами $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$:



В результате присоединения одной цепочки к другой образуются бесконечные ленты со звеном $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$:



Плоский лентообразный полианион $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_n$ (амфиболовый) образован тетраэдрами с тремя общими углами. Эта цепь встречается в амфиболите $\text{Ca}_2\text{Mg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_2$ (см. рис. 17).

Присоединение лент в бесконечном количестве в одном слое приводит к образованию слоистых силикатов (тальк, слюда, каолинит). Например, гексагональные пластинчатые кристаллы каолинита $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ состоят из комбинаций плоских слоев $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$ и тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, связанных углами с гидрагиллитовыми слоями $\text{AlO}(\text{OH})_2$, которые состоят из октаэдров $[\text{AlO}_6]$, соединенных своими гранями. Если ионы кислорода, лежащие под плоскостью $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$, встраиваются в плоскость $\text{AlO}(\text{OH})_2$, они могут образовывать слои $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, что и наблюдается в каолините. Если слои $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$ лежат с обеих сторон гидрагиллитовых слоев, то образуется слой, структура которого характерна для монтмориллонитовых глин.

Важнейшими составляющими вяжущих материалов на основе портландцемента являются двухкальциевый силикат (Ca_2SiO_4 , или C_2S) и трехкальциевый силикат (Ca_3SiO_5 , или C_3S).

Двухкальциевый силикат находится в четырех основных полиморфных модификациях (α -, α' -, β - и γ -форме). Изучение C_2S показало, что структура β - Ca_2SiO_4 состоит из изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, между которыми находятся ионы кальция. Другие формы двухкальциевого силиката кальция имеют аналогичное строение.

Трехкальциевый силикат содержит в 1,5 раза больше CaO , чем ортосиликат кальция. CaO является как бы «разрыхлителем» структуры, что приводит к усилению дефектности внутреннего строения кристаллов. Это обуславливает более высокую активность трехкальциевого силиката. Структура Ca_3SiO_5 не является окончательно установленной. Однако большинство исследователей считает, что молекулы трехкальциевого силиката состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и отдельных ионов кислорода и кальция.

Ввиду различного состава и сложности строения соединений кремния, квантовомеханическое описание химической связи в силикатах далеко не полно и не всегда возможно. Атомы, из которых состоят молекулы силикатов, отличаются не только по величине. Их валентные

электроны принадлежат к совершенно различным уровням, и в образовании связи участвуют, кроме *s*- и *p*-электронов, также *d*-электроны. Сложность природы химической связи обуславливает большие трудности при ее изучении.

Как уже отмечалось, из свойств элементов наибольшее значение при формировании химической связи между элементами кристаллической решетки имеют электроотрицательность ионов, степень их полярности, а также размер радиуса иона.

Практически все силикаты и многие другие вяжущие вещества состоят из элементов и радикалов, величины электроотрицательности которых таковы, что не могут образовать ни чисто ионную связь, ни чисто ковалентную. Химические связи типа $\text{Me}-\text{O}$ в кристаллах минералов вяжущих материалов промежуточного типа ионно-ковалентны.

Из других типов связи встречается водородная и ионодипольная (индукционные силы межмолекулярного взаимодействия). В сложных кристаллах, состоящих из большого количества различных атомов, тип связи между группами атомов отличается от типа связи внутри каждой группы. Например, у Ca_2SiO_4 связь между атомами слабо полярная, а между анионами и катионами — ионная.

В более сложных соединениях — водных алюмосиликатах — связь между ионами Si^{4+} , Al^{3+} и ионами O^{2-} — ионная, внутри молекул воды — полярная, между полярными группами и анионами — ионодипольная и, наконец, водородная, которая зависит от состояния иона H^+ . При этом диполи воды могут связываться как с катионами, так и с анионами кристаллов, и сила этой связи тем больше, чем меньше размер катиона и его заряд. Диполи воды могут также размещаться между слоями ионов, не связываясь с ними, где они удерживаются силами межмолекулярного взаимодействия.

Большинство силикатов по своей структуре относятся к координационному типу. В кристаллах этих минералов каждый ион окружен 4, 6, 8 и более ионами противоположного знака, с которыми он связан совершенно одинаково, так что не обнаруживается преимущественного взаимодействия какого-либо катиона с определенным анионом и поэтому нельзя выделить молекулу.

Ковалентная связь в кристаллах силикатов очень прочная и для ее разрыва требуется затрата большого количества энергии. Поэтому кристаллы с преобладанием ковалентного типа связи характеризуются более высокой твердостью, чем кристаллы с преобладанием ионной связи. При этом различие в твердости этих кристаллов возрастает с увеличением валентности атомов и уменьшением межатомных расстояний. Так, изменение на 50% ионной связи в ковалентную или наоборот, в кристаллах двухвалентных минералов сопровождается следующим изменением твердости кристаллов: при межатомных расстояниях равных 2,5—2,8 Å твердость изменяется на 1 балл по шкале Мооса и при межатомных расстояниях порядка 2,1—2,5 Å на 1,5—2 балла. С увеличением валентности составляющих кристалл элементов до 3—4 изменение твердости более значительно.

Тип химической связи является одним из основных факторов, влияющих на твердость кристалла. Он проявляется всегда и накладывает

отпечаток на все другие факторы, усиливая или ослабляя их. Характер связи в неорганических соединениях часто определяет их окраску. Прочные ковалентные связи делают бесцветным кварц и многие силикатные минералы.

§ 5. ПРИРОДА ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ

К вяжущим относят порошкообразные материалы, образующие при смешивании с водой или другой жидкостью пластичную массу, которая превращается со временем в результате определенных физико-химических процессов в прочное камневидное тело. Многие исследователи стремились объяснить наличие вяжущих свойств и узнать суть физико-химических процессов твердения.

К началу XX в. четко оформились две физико-химические теории схватывания и твердения неорганических вяжущих, связанные с именами ле Шателье и В. Михаэлиса. Позднее А. А. Байков предложил рассматривать процесс твердения как единый кристаллохимический процесс, имеющий несколько стадий: растворение, образование коллоидных продуктов и, наконец, период кристаллизации.

Развитие химической науки позволило более глубоко изучить процесс твердения неорганических вяжущих материалов. Химические представления обогатились исследованиями строения и свойств неорганических веществ, опирающимися на кристаллографию и кристаллохимию. Становление современной химии вяжущих материалов связано с именами многих отечественных и зарубежных ученых: П. П. Будникова, Ю. М. Бутта, В. Ф. Журавлева, В. А. Кинда, И. В. Кравченко, П. П. Ребиндера, Б. Г. Скрамтаева, М. М. Сычева, В. В. Тимашева, Н. А. Торопова, В. Н. Юнга, Д. Бернала, С. Брунауэра, С. Гринберга и др.

Долгое время наличие вяжущих свойств у соединений кальция — силикатов, алюминатов и ферритов — рассматривалось как специфическая особенность, присущая только этим соединениям. В 1937 г. В. Ф. Журавлев высказал предположение, что вяжущие свойства проявляются периодически и присущи обширной группе элементов в соответствии с периодическим законом Д. И. Менделеева.

Кальций — элемент второй группы периодической системы Д. И. Менделеева, где также находятся Be, Mg, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, имеющие по ряду свойств и соединений большое сходство с кальцием. Периодический закон дает возможность предполагать, что аналоги кальция будут образовывать соединения, подобные силикатам, алюминатам, ферритам, и эти соединения должны обладать вяжущими свойствами. На основании проведенной экспериментальной работы установлено, что свойство гидратироваться и проявлять при этом вяжущие свойства присуще не только соединениям кальция, но и соединениям стронция и бария. У аналогичных соединений магния, цинка, кадмия вяжущие свойства отсутствуют.

В. Ф. Журавлевым изучалось также наличие вяжущих свойств у химических соединений типа клинкерных минералов, в которых кислотные оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 заменены более или менее близ-

кими по своим свойствам оксидами: GeO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 и др. На основании полученных результатов и обобщения большого теоретического материала установлена закономерность в вяжущих свойствах соединений типа силикатов, алюминатов, ферритов (табл. 8), которая

Таблица 8

Периодичность вяжущих свойств ряда химических соединений

№ ряда	Оксиды элементов II группы	Оксиды						
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	GeO_2	SnO_2
2	BeO	---	---	—	—	—	—	—
3	MgO	---	---	---	—	—	—	—
4	CaO	++	++	++	++	++	++	++
5	ZnO	---	---	---	---	—	—	—
6	SrO	++	++	++	+	+	+	+
7	CdO	---	---	—	—	—	—	—
8	BaO	++	++	++	++	++	++	++

++ — установлено наличие вяжущих свойств
 + — предполагаемое наличие » » »
 --- — установлено отсутствие вяжущих свойств
 -- — предполагаемое отсутствие » » »

заключается в том, что соединения оксидов щелочноземельных металлов образуют соединения с вяжущими свойствами, а соединения оксидов металлов, расположенных в нечетных рядах, не обладают вяжущими свойствами. Эта закономерность, которую можно назвать пе-

Таблица 9

Зависимость вяжущих свойств от ионных радиусов элементов II группы периодической системы

Элемент	Ионный радиус, Å	Вяжущие свойства соединений типа силикатов, алюминатов, ферритов, хроматов, марганцов
Mg	0,78	Не обладают
Zn	0,83	
Cd	1,03	
Ca	1,06	Обладают
Sr	1,27	
Ba	1,43	

риодичностью проявления вяжущих свойств, связывает химию вяжущих материалов с законом Д. И. Менделеева и указывает пути поиска новых соединений, обладающих вяжущими свойствами.

Если элементы II группы расположить по возрастающей величине ионного радиуса (табл. 9), то можно заметить, что соединения приобретают вяжущие свойства при величине ионного радиуса больше 1,03 Å. Эта зависимость носит общий характер и применима как к силикатам и алюминатам, так и к другим соединениям — ферритам, хроматам и т. д. Увеличение радиуса иона приводит к изменению

типа кристаллической решетки, что влияет на свойства соединения.

Развивая идеи В. Ф. Журавлева, Н. А. Мощанский отметил, что вяжущие свойства определяются не только размерами ионов, но также их зарядами, степенью поляризации и степенью активности,

координацией и геометрическими факторами. Н. А. Мощанский сгруппировал по периодичности проявления вяжущих свойств алюминаты, силикаты, фосфаты и сульфаты (табл. 10).

Таблица 10

Периодичность проявления вяжущих свойств в системах:
катион II группы — элемент 3-го периода

Катионы II группы	Элемент 3-го периода			
	Al	Si	P	S
Be	---	---	+	+
Mg	---	---	++	++
Ca	++	++	++	++
Zn	---	---	++	++
Sr	++	++	---	—
Cd	---	---	++	++
Ba	++	++	---	—

Обозначения «++», «—» — аналогичны обозначениям табл. 8.

Наличие вяжущих свойств изучалось у соединений очень большого числа систем некоторых элементов II группы (Mg, Zn, Ca, Sr, Cd, Ba): титанатов, манганатов, станнатов, фосфатов, боратов. С. Д. Окороковым установлено, что германаты элементов II группы являются аналогами кремния. Так же, как и соединения кремния, обладают вяжущими свойствами германаты элементов четных рядов (Ca, Sr, Ba), у германатов элементов нечетных рядов (Mg, Zn, Cd) вяжущие свойства отсутствуют.

Исследования Н. Ф. Федорова и О. В. Мельниковой показали, что вяжущими свойствами обладают сульфиды двухвалентных элементов: CaS, BaS, CoS. Следует ожидать, что ближайшие аналоги сульфидов — теллуриды и селениды должны также проявлять подобные свойства.

Изучению природы вяжущих материалов посвящено много работ, но до сих пор не существует теории, объясняющей наличие вяжущих свойств у определенной группы соединений. Многие исследователи пытались создать такую теорию.

Е. Брандербург, изучая вяжущие свойства силикатов кальция, считал причиной их проявления наличие у ионов кальция Ca^{2+} пониженной координации, которая является неустойчивой и при взаимодействии вяжущего с водой переходит в более устойчивую (повышается до шести). Другие, напротив, считали неустойчивой повышенную координацию ионов кальция. Вряд ли координация ионов кальция имеет значение в проявлении материалом вяжущих свойств, так как существует ряд соединений, имеющих различную координацию иона, но обладающих вяжущими свойствами.

О. П. Мчедлов-Петросян вяжущие свойства связывает с наличием искаженной координации центрального иона. Согласно взглядам Н. А. Мощанского, вяжущие материалы характеризуются раствори-

мостью с ограниченной скоростью. С. Д. Окорочков представляет процесс гидратации как переход неустойчивой решетки безводной фазы (из-за пониженной координации центрального иона) в устойчивую решетку гидрата.

Более полную картину природы вяжущих материалов на примере силикатов кальция дают работы Ю. М. Бутта и В. Е. Каушанского. Они считают одним из необходимых условий проявления вяжущих свойств кристаллохимическую особенность в строении решеток — наличие в их структуре изолированных кремнекислородных тетраэдров. Если сравнить силикаты CaSiO_3 (волластонит), $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (ранкинит) и Ca_2SiO_4 (двухкальциевый силикат), то вяжущими свойствами обладают лишь два последних. В структуре волластонита отмечено наличие бесконечной цепочки кремнекислородных тетраэдров с очень прочной силоксановой связью и высокой степенью полимеризации. Основу структуры ранкинита составляет диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$. Это полимер с меньшей степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров, чем волластонит.

Структура двухкальцевого силиката состоит из разобщенных кремнекислородных тетраэдров, связь между которыми осуществляется через ионы кальция Ca^{2+} . Вяжущие свойства связывают со степенью ассоциации кремнекислородных тетраэдров. Чем она выше, тем менее выраженными вяжущими свойствами обладает данное вещество. Другим важным условием, необходимым для проявления вяжущих свойств, является нарушение в строении кристаллических решеток, приводящее к возрастанию свободной энергии и метастабильности безводных фаз.

Рассматриваемые соединения: силикаты, алюминаты, ферриты, титанаты, хроматы и другие не охватывают всех вяжущих материалов, используемых в настоящее время. Появление органических и элементоорганических вяжущих материалов открыло новую страницу в химии и технологии вяжущих.

Классификация вяжущих материалов

В настоящее время общепринятой является классификация, в основу которой положен способ производства и область применения вяжущих материалов. Основным недостатком ее является игнорирование химических процессов, протекающих при твердении. В классификации перечисляются давно известные вяжущие материалы и не упоминаются вяжущие, открытые и изученные в последние годы, в частности органические.

Согласно строительным нормам и правилам (СНиП 1-В, 2—69) в зависимости от химико-минералогического состава вяжущие материалы подразделяются на следующие основные группы: а) цементы; б) известь; в) известково-шлаковые, известково-пуццолановые вяжущие и романцемент; г) гипсовые и ангидритовые вяжущие; д) гипсоцементно-пуццолановые вяжущие; е) белитошламовый и белитокремнеземистый цемент; ж) жидкое стекло; з) цемент кислотоупорный квар-

цевый, кремнефтористый. Вяжущие материалы разделяются на гидравлические, способные твердеть как на воздухе, так и в воде; воздушные, способные твердеть только на воздухе, и автоклавного твердения, которые наиболее эффективно твердеют при автоклавной (гидротермальной) обработке под давлением насыщенного пара 8—15 ат.

Многообразие вяжущих материалов создало определенные трудности в их изучении и классификации. Барг предлагал все вяжущие материалы, перерабатываемые пластическими методами, называть пластическими массами, подразделяя их на неорганические и органические. Такое деление вяжущих материалов позволило использовать представления химии полимеров для объяснения вяжущих свойств неорганических соединений, а цемент отнести к неорганическим полимерным соединениям. Однако такая классификация не отражает влияния химических и физико-химических процессов, протекающих при твердении.

Эванс считал возможным классифицировать вяжущие материалы по кристаллохимическому принципу — типу химической связи. Однако ввиду существования промежуточных типов связи и разных типов связи в одном соединении такая классификация является условной.

Впервые классификация, в основу которой положены физико-химические процессы твердения, была предложена В. Ф. Журавлевым. Однако и эта классификация не была лишена недостатков. Кроме того, в ней отсутствовали многие вяжущие материалы.

Согласно положениям, выдвинутым М. М. Сычевым, вяжущие материалы должны быть разделены на три группы: твердеющие на основе химических процессов; твердеющие на основе физико-химических явлений; и твердеющие на основе физических явлений. В последней группе выделено две подгруппы: материалы, твердеющие на основе плавления и кристаллизации, и на основе только кристаллизации, обусловленной химическими реакциями. Кроме того, в самостоятельную группу выделены вяжущие материалы, твердеющие за счет испарения жидкости затворения. Такая классификация также имеет недостатки.

Н. Ф. Федоров предложил вяжущими материалами называть композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое — жидкое, компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное камневидное тело. В соответствии с этим определением все вяжущие материалы можно разделить в зависимости от степени дисперсности систем на две большие группы: 1) вяжущие материалы на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензий) — цементы; 2) вяжущие материалы на основе молекулярно-дисперсных систем (растворов) — связки. Каждая из этих групп может быть подразделена, в свою очередь, на две большие подгруппы в зависимости от химической природы дисперсионной среды: а) цементы (связки) на основе воды и водных растворов различных соединений; б) цементы и связки на основе неводных растворителей и неводных растворов.

Предложенная Н. Ф. Федоровым классификация вяжущих материалов является большим шагом вперед и является фундаментальным научно обоснованным планом поиска новых видов вяжущих материалов. Вместе с тем она не отражает сложившегося положения в области производства и применения вяжущих материалов. Она не полностью охватывает вяжущие материалы, применяемые в промышленности.

А. А. Пашенко предложил к вяжущим относить любые порошкообразные, жидкие или пастообразные материалы, способные превращаться в камневидное тело при затворении водой или отвердителем и связывать разнородные материалы в единый монолит. Такое определение позволяет к вяжущим, наряду с традиционными материалами отнести новые синтетические, а также ряд органических и неорганических материалов, прочно вошедших в промышленную практику.

Ввиду расширения круга вяжущих материалов, охватывающих разнообразные по своим химическим свойствам соединения, А. А. Пашенко предложил разделить их на три группы: гидратационные, коагуляционные, поликонденсационные (полимеризационные). При этом в качестве основного критерия при отнесении вяжущих материалов к той или иной группе принят характер процессов, протекающих при их твердении (табл. 11).

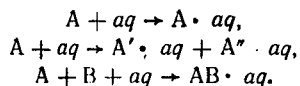
Т а б л и ц а 11

Классификация вяжущих материалов

I группа		II группа		III группа		
Гидратационные вяжущие		Коагуляционные вяжущие		Поликонденсационные (полимеризационные) вяжущие		
воздушные	гидравлические	неорганические	органические	неорганические	органические ¹	элементоорганические
Гипсовые вяжущие	Гидравлическая известь Романцемент Портландцемент	Глина	Битум Деготь	Растворимое стекло и вяжущие на его основе	Фенолформальдегидные Фурановые	Кремнийорганические смолы Гидролизаты этилсилката Глетглицериновый цемент
Воздушная известь Магнезиальные вяжущие	Пуццолановые цементы Шлаковые цементы Глиноземистый цемент Расширяющиеся цементы Автоклавные вяжущие			Серный цемент Фосфатные цементы	Полиэфирные Эпоксидные	

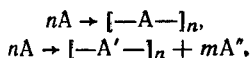
¹ Здесь приведены только те смолы, которые в настоящее время наиболее широко применяются в качестве вяжущих.

К первой группе относятся все традиционные вяжущие материалы, твердеющие после смешивания с водой. Для этой группы вяжущих материалов характерны реакции гидратации и гидролитической диссоциации:



Ко второй группе могут быть отнесены вяжущие, представляющие собой типичные коллоидные системы и твердеющие за счет коагуляционного структурообразования.

К третьей группе относятся вяжущие материалы, твердеющие за счет реакций полимеризации и поликонденсации. Для этой группы вяжущих характерны следующие реакции:



Рассматриваемые группы вяжущих отличаются как по своим свойствам, строению и типу химической связи, так и по процессам твердения. Вид химической связи (ионная, ковалентная) между отдельными атомами и группами атомов, а также размеры отдельных томов и ионов или молекулярных групп и способность атомов к изменению координации определяют сложность строения веществ, используемых в качестве вяжущих.

Без приложения современных представлений о строении веществ химической связи невозможно глубоко познать химические процессы и установить причину проявления веществом определенных свойств, в частности вяжущих.

ГИДРАТАЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава IV.

ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Гипсовые вяжущие являются воздушными вяжущими. Получение их основано на способности двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процессе нагревания частично или полностью дегидратироваться. По условиям обжига, а также по скорости схватывания и твердения гипсовые вяжущие вещества делятся на две группы: низкообжиговые и высокообжиговые.

Низкообжиговые вяжущие — быстросхватывающиеся и быстро твердеющие — состоят преимущественно из полуводного сульфата кальция. К ним относятся строительный, формовочный, высокопрочный и медицинский гипс. Эти вяжущие получают обжигом гипсового камня при температуре $120\text{—}160^\circ\text{C}$, либо обработкой паром при избыточном давлении $1,3\text{—}7,0\text{ ат}$.

Высокообжиговые вяжущие — медленно схватывающиеся и медленно твердеющие, в состав которых входит преимущественно безводный сульфат кальция. К ним относятся ангидритовый цемент, высокообжиговый гипс, отделочный гипсовый цемент. Эти вяжущие получают обжигом при температуре выше 600°C .

§ 1. СЫРЬЕ ДЛЯ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Сырьем для производства гипсовых вяжущих служит, как правило, природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реже используется безводный гипс — ангидрит, а также гипсосодержащие отходы химической промышленности (фосфогипс, борогипс и т. п.).

Природный гипс, или гипсовый камень, представляет собой светлый, иногда окрашенный примесями в серые или желтоватые цвета минерал. Твердость его по шкале Мооса — 2, плотность — $2,3\text{—}2,4\text{ г/см}^3$, растворимость — $2,05\text{ г/л}$. Наибольшая растворимость при $32\text{—}40^\circ\text{C}$. Гипс — плохой проводник тепла, его теплопроводность $0,259\text{ ккал/(м}\cdot\text{ч}\cdot^\circ\text{C)}$. Кристаллизуется $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде призм моноклинной сингонии и обладает совершенной спайностью в одном направлении. Пространственная решетка состоит из элементарных ячеек с четырьмя и восьмью молекулами. Каждый атом Ca окружен шестью комплексными группами, состоящими из четырех ионов SO_4^{2-} (в виде тетраэдров) и двух молекул воды (рис. 18). Связь между ионами в тетраэдрах $[\text{SO}_4^{2-}]$ слабо полярная, связь между слоями Ca^{2+} и группами $[\text{SO}_4^{2-}]$ осуществляется через молекулы воды. Связи, идущие от молекул воды, являются наиболее слабыми, поэтому гипс характе-

ризуется совершенной спайностью в этом направлении, и вода сравнительно легко удаляется при нагревании.

В зависимости от кристаллической структуры в природе встречается несколько минералогических разновидностей гипса. Мелкозернистый плотный гипс с сахаровидным изломом, напоминающий мрамор, называют алебастром. Кристаллический прозрачный гипс, залегающий в виде плоских кристаллов, называют гипсовым шпатом. Волокнистая порода, сложенная из правильно расположенных нитевидных кристаллов, с характерным шелковистым блеском получила название селенит.

Ангидрит — безводная модификация гипса. Твердость его 3—3,5. Это более плотная и прочная порода, чем гипс. Плотность ангидрита 2,9—3,1 г/см³. В природе встречается редко. Кристаллизуется в ромбической сингонии. Элементарная решетка содержит четыре молекулы и обладает плотной упаковкой. Спайность совершенная по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Растворимость ангидрита — 1 г/л.

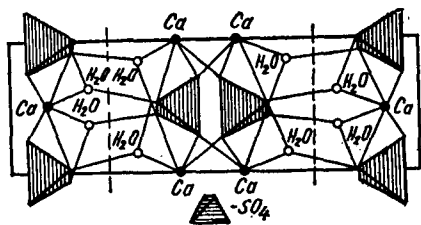


Рис. 18. Структура двухводного гипса.

И гипс, и ангидрит относятся к осадочным породам. Они образуются преимущественно при высыхании соляных озер, изолированных морских лагун. Обладая по сравнению с другими солями — сульфатами натрия, калия, магния и хлоридами — меньшей растворимостью, гипс первый выпадает из растворов.

Известны также месторождения гипса, образовавшиеся путем взаимодействия известняков с магнезиальными сульфатами или с сернокислыми растворами, источниками которых служат смежные залежи сульфидов, преимущественно колчедана и пирита.

По характеру отложений различают сингенетические месторождения гипса, непосредственные отложения двухводного гипса из раствора, и эпигенетические, возникшие в результате гидратации ранее образовавшегося ангидрита. Наибольшее распространение имеют эпигенетические месторождения. На поверхности ангидрит почти всегда переходит в гипс, увеличиваясь при этом в объеме, но на глубине 100—150 м давление вышележащих горных пород препятствует такому переходу.

Наряду с чистым гипсом в природе встречаются также гипсосодержащие породы, в которых есть значительное количество глинистых веществ или карбонатов. Эти породы представляют собой тонкодисперсную механическую смесь гипса с песчано-глинистыми или известково-глинистыми примесями и называются глиногипс, гаж, ганч. Состав этих пород непостоянен даже в пределах одного месторождения, что резко ограничивает сферу их применения.

Залежи гипса и ангидрита довольно широко распространены во всех частях земного шара и встречаются в отложениях всех геологических эпох от кембрийского до четвертичного периода. Месторожде-

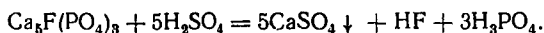
Химический состав гипсового камня и ангидрита основных месторождений %

Месторождения	CaO	SO ₃	SiO ₂	R ₂ O ₃		MgO	H ₂ O	CaSO ₄ · 2H ₂ O
				Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
Гипс								
Звожское (Архангельская обл.)	31,72—36,7	35,84—45,93	0,04—1,68	0,02—0,42	0,01—0,04	0,28—4,26	16,38—20,22	83—98
Изборское (Архангельская обл.)	32,5	38—39	0,7—0,9		0,69—0,7	2,8	16,9—17,2	76,3—93,7
Ергачинское (Пермская обл.)	32,9—33,0	44,4—45,0	1,8—1,9		следы	—	20,5—20,6	87,75—98,5
Камско-Устьинское (Татарская АССР)	31,84—32,85	44—46,92	0,04—0,34		0,1—0,18	0,04—0,42	20,76—20,9	97—100
Красноглинское (Куйбышевская обл.)	31,7—33,0	40,16—46,75	0,2—1,96		0,2—1,0	0,2—1,4	18,67—20,0	94,7—97,4
Уфимское (Башкирская АССР)	29,8—31,9	44,1—46,2	0,32—7,58	—	0,24—2,28	0,43—3,31	18,31—20,1	95—97,5
Артемовское (УССР)	32,5—32,8	46,1—46,4	0,36—0,58	—	0,18—0,36	0,21—0,53	18,83—19,92	Выше 83
Исфаринское (Таджикская ССР)	31,0—33,0	44,2—47,7	—	—	—	0,2—0,5	17,5—20,12	83
Ангидрит								
Артемовское (УССР)	39,8	58,15	0,21	—	0,86	—	0,86	—
Охлебинское (Башкирская АССР)	39,0—40,8	58,0—58,0	0,1—0,48	0,03	3,60	0,1—2,7	2,1—5,46	—

ния гипса и ангидрита обычно встречаются в древних руслах рек, реликтовых озерах и низинах.

Всего в СССР насчитывается около 300 месторождений гипса промышленной значимости общей мощностью запасов более 6000 млн. т. Основные месторождения расположены в РСФСР в Архангельской, Пермской, Горьковской, Астраханской областях, Краснодарском крае, Башкирской и Татарской АССР, Бурятском национальном округе, на Украине в районе Донбасса и Черновицкой области. Гипсодержащие породы (глиногипс, гаж) встречаются в Средней Азии и на Кавказе. Химический состав гипсовых пород некоторых месторождений приведен в табл. 12.

Кроме природного гипса, для производства вяжущих могут также использоваться отходы химической промышленности. Из этих отходов наибольшее значение имеет фосфогипс, который получается в процессе сернокислотной переработки природных фосфоритов в фосфорную кислоту, двойной суперфосфат, преципитат, фосфат аммония и другие концентрированные фосфорные удобрения. В зависимости от условий производства в осадке может получаться двуводный гипс или ангидрит. Схематически процесс образования фосфогипса может быть представлен реакцией:



В фосфогипсе в виде примесей содержатся неразложившийся апатит и кремнезем. Часть пятиоксида фосфора обычно находится в водорастворимом состоянии.

Сульфат кальция образуется также при переработке борсодержащего сырья (борогипс) и при получении криолита воздействием серной кислоты на плавиковый шпат (фторогипс). Химический состав отходов приведен в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Химический состав сульфатных отходов химических производств, %

Отходы	CaO	SO ₂	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅		CaF ₂	H ₂ SO ₄
						общий	водорастворимый		
Апатитовый фосфогипс	32,50	44,2	19,4	0,5	0,8	1,5	—	0,1	—
Фосфогипс Воскресенского химкомбината	32,26	46,08	20,66	—	—	0,96	0,48		
Фосфогипс Чернореченского химкомбината	31,77	43,35	20,10	0,15	0,9	1,5	0,40	0,23	
Фторогипс Полевского криолитового завода	26,7—28,0	38,3—40,0	2,0					6,9	15—18

Хотя в настоящее время отходы химической промышленности используются мало, однако, в связи с тем, что их количество возрастает из года в год как в СССР, так и за рубежом, ведутся научные

работы по совершенствованию технологии переработки этих отходов. Гипсовый камень используется не только для производства вяжущих, но и для гипсования почв, в качестве наполнителя в бумажной промышленности, а также в химической промышленности.

Гипсовый камень для производства вяжущих материалов по ГОСТ 4013—61 в зависимости от содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ делится на три сорта. В I сорте содержится не менее 90%; во II — не менее 75% и в III — не менее 65% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для производства формовочного и медицинского гипса рекомендуется применять гипсовый камень, в котором содержится не менее 95% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

§ 2. ДЕГИДРАТАЦИЯ ДВУВОДНОГО ГИПСА

В связи с тем, что вода в кристаллической решетке природного гипса связана относительно слабо, она начинает выделяться уже при слабом нагреве (выше 60°C). Выделяется вода из кристаллической решетки в две стадии. Еще Вант-Гофф указывал на существование в интервале температур до 1000°C двуводного гипса, полугидрата, растворимого и нерастворимого ангидрита.

Как показали дальнейшие исследования, в зависимости от среды, с которой соприкасается дегидратирующийся материал, образуются те или иные модификационные формы продуктов дегидратации.

Д. С. Белянкин и Л. Г. Берг уточнили температуры, при которых происходит превращение одних модификаций в другие. Условия образования отдельных модификаций показаны на рис. 19.

В процессе нагревания природного гипса в сообщаемом с атмосферой сосуде давление паров выделяющейся воды достигает атмосферного при 107°C . При этом порошкообразный двуводный гипс начинает как бы кипеть, приобретая подвижность, и превращается в β -полугидрат. Выход воды в виде пара приводит к механическому диспергированию зерен. Поэтому β -полугидрат отличается

высокой дисперсностью, что обуславливает его относительно высокую водопотребность. $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ энергично присоединяет воду, быстро схватывается и твердеет.

Если же процесс происходит в замкнутом пространстве (автоклаве) или в растворе, то при температуре 115°C $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ превращается

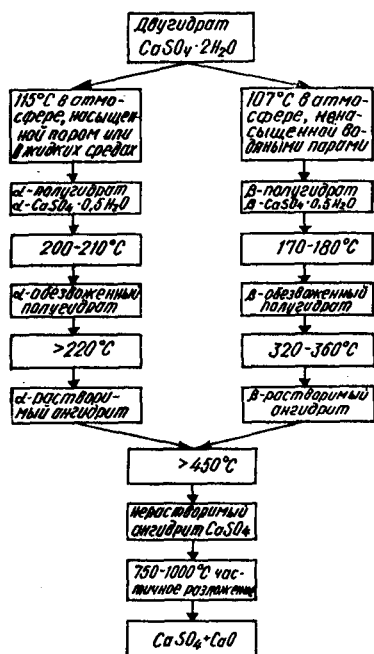


Рис. 19. Схема превращений гипсового камня при нагревании.

в α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Вода при этом удаляется в капельно-жидком состоянии, зерна не разрушаются и α -полугидрат состоит из крупных кристаллов, обладает меньшей водопотребностью, а следовательно, и более высокой прочностью. В результате превращения двухводного гипса в полугидрат перестраивается кристаллическая решетка.

В процессе дальнейшего нагревания испаряется оставшаяся вода и полугидраты превращаются в обезвоженные полугидраты. Температура, при которой происходит превращение, для β -модификации находится в пределах 170 — 180°C , а для α -модификации — 200 — 210°C .

При переходе из полугидратов в обезвоженные продукты кристаллическая решетка не претерпевает изменений и рентгенограммы полугидратов и обезвоженных полугидратов тождественны. Обезвоженные полугидраты обладают высокой гигроскопичностью и легко превращаются в полугидраты.

В процессе нагревания соответственно до температур выше 220 или 300°C , α - и β -обезвоженные полугидраты переходят в α - и β -растворимые ангидриты с перестройкой кристаллической решетки. Этот переход сопровождается небольшим экзотермическим эффектом (рис. 20). α - и β -растворимые ангидриты обладают повышенной водопотребностью, малой прочностью и очень короткими сроками схватывания, поэтому при технологическом процессе получения строительного гипса избегают нагрева до температуры выше 170 — 180°C .

При нагревании выше 450°C α - и β -растворимые ангидриты превращаются в нерастворимый γ -ангидрит, аналогичный природному. Так как перестройки кристаллической решетки при этом не происходит, на термограммах нет никаких изменений. Нерастворимый ангидрит самостоятельно не гидратируется и не твердеет, поэтому его еще называют намертво обожженным.

При температуре выше 750°C начинается частичное разложение гипса с выделением CaO . Гипс опять приобретает способность схватываться и твердеть. Однако процесс схватывания происходит медленно.

В каждом отдельном диапазоне температур одновременно существуют продукты различной степени обезвоживания. Поэтому можно говорить лишь о преобладании того или иного продукта при данной температуре.

Установлено, что разновидности гипса с хорошо выраженными крупными кристаллами теряют кристаллизационную воду при более высокой температуре, чем мелкокристаллические разновидности.

Из схемы дегидратации двухводного гипса следует, что на его основе можно получить различные типы вяжущих материалов: при нагреве

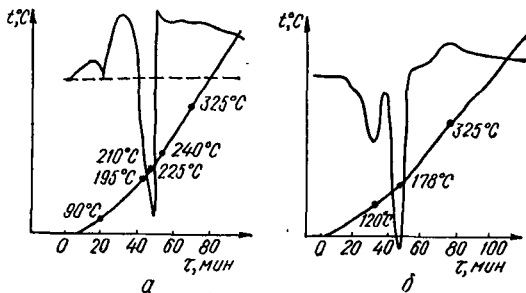


Рис. 20. Термограммы полуводного гипса:
а — α -модификация; б — β -модификация.

гипса в сосудах, сообщающихся с атмосферой, при 120—170° С получается строительный, а при нагреве в автоклавах под давлением 1,3—7 ат — высокопрочный гипс. Обе разновидности являются быстро-схватывающимися и быстротвердеющими вяжущими материалами. При нагреве выше 750° С получается высокообжиговый эстрих-гипс — медленно схватывающееся и медленно твердеющее вяжущее.

Некоторые отечественные специалисты (В. Б. Ратинов), зарубежные (Эйпельштауэр, Флерке и другие) не разделяют установившихся взглядов на то, что α - и β -модификации полугидратов и ангидритов являются самостоятельными минералогическими фазами, а считают, что различие в показателях прочности обусловлено лишь различной дисперсностью и водопотребностью α - и β -полугидратов. Рентгенограммы, энтальпия, энтропия и некоторые другие свойства α - и β -модификаций настолько близки, что не позволяют сделать вывод ни об идентичности α - и β -модификаций, ни об их различии. Но даже противники модификационной теории стоят за сохранение символов модификаций, усматривая в этом практический смысл.

Термодинамическое исследование процесса дегидратации гипса проводили К. Келли, Д. Суттард и К. Андерсон. Они же обобщили данные различных авторов по теплотам гидратации и температурам превращений одних модификаций в другие.

При расчетах использовались следующие уравнения зависимости теплоемкостей от температуры:

$$\begin{aligned}C_p \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &= 21,84 + 0,076T, \\C_{p\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} &= 16,95 + 0,039T, \\C_{p\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} &= 11,48 + 0,061T, \\C_p \text{CaSO}_4 &= 7,45 + 0,002T, \\C_p \text{H}_2\text{O (пар)} &= 7,45 + 0,002T, \\C_p \text{H}_2\text{O (жидк.)} &= 18,02.\end{aligned}$$

Изменение теплосодержания системы определялось по уравнению:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (\text{I})$$

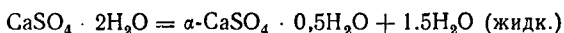
Изменение изобарно-изотермического потенциала рассчитывали по уравнению

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_0 - \Delta aT \lg T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 + IT. \quad (\text{II})$$

Изменение энтропии по уравнению:

$$\Delta S_T^0 = \frac{\Delta H - \Delta Z^0}{T}. \quad (\text{III})$$

Для реакции:



$$\begin{aligned}\Delta C_p &= \sum C_p \text{продуктов реакции} - \sum C_p \text{исходн. веществ} = \\&= 16,95 + 0,039T + \frac{3}{2} \cdot 18,02 - 21,84 - 0,076T = 22,14 - 0,037T.\end{aligned}$$

Изменение энтальпии:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 = \Delta H_0 + 22,14T - 0,0185T^2$$

при $\Delta H_{298}^0 = 4,100$ составит -856 . Изменение изобарно-изотермического потенциала определялось по уравнению

$$\Delta Z_T^0 = -856 - 50,99T \lg T + 0,0185T^2 + IT,$$

а энтропии — по уравнению

$$\Delta S_T^0 = 22,14 + 50,99 \lg T - 0,037T - I.$$

Так как $\Delta S_{298}^0 = 31,2 + 3/2 \cdot 16,8 - 46,4 = 10,0$, то постоянная интегрирования $I = 127,28$.

Тогда $\Delta Z_T^0 = -856 - 50,99 T \lg T + 0,0185 T^2 + 127,28 T$.

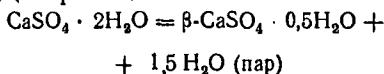
При $T = 298$ $\Delta Z_T^0 = 1,119$.

Так как $\Delta Z_T^0 = -RT \lg K_p$, а приближенно $K_p = P_{H_2O}$, следовательно

$$\Delta Z_T^0 = -\frac{3}{2} pT \lg P_{H_2O}.$$

Используя это соотношение, можно вычислить температуру, при которой P_{H_2O} равно 1 ат , то есть устанавливается равновесие. Абсолютная температура равна 370° К или 97° С .

Для реакции



при аналогичных расчетах получаем:

$$\Delta H = 20,640 + 0,82T - 0,006T^2,$$

$$\Delta Z_T^0 = 20,640 - 2,89T \lg T + 0,006T^2 - 51,48T,$$

$$\Delta S_T^0 = 0,82 + 1,89 \lg T - 0,012T - I,$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2035, \Delta S_T^0 = 4,433.$$

Давление пара в 1 ат (то есть равновесие) достигается при абсолютной температуре 382° К или 109° С . Данные термодинамических вычислений совпадают с экспериментальными данными.

На рис. 21 представлена диаграмма зависимости растворимости различных модификаций гипса от температуры. Кривая AB показывает растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кривая CD — растворимость нерастворимого ангидрита, а кривая QF — растворимость полуводного гипса. Как следует из диаграммы, до 315° К (42° С) устойчивым является $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше этой температуры $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является неустойчивым. Однако практически переход из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ангидрит при температуре 42° С может осуществляться лишь в водной среде в присутствии кристаллов ангидрита.

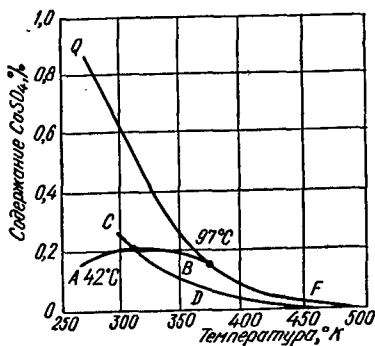


Рис. 21. Растворимость в воде различных модификаций гипса.

Реакции дегидратации гипса являются эндотермическими. Теплоты этих реакций, в зависимости от агрегатного состояния воды, следующие:

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ вода — 4100 или пар — 19850 кал/моль;
2. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ вода — 4600 или пар — 20350 кал/моль;
3. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4$ (нерастворимый ангидрит) + $2\text{H}_2\text{O}$ вода — 4030 или пар — 25030 кал/моль.

Температура, при которой наступает равновесие между двухводным и полуводным гипсом, неодинакова для гипсового камня различных месторождений и зависит от многих факторов, в том числе от чистоты сырья, размеров и поверхности кусков, толщины слоя, подвергаемого дегидратации, скорости нагрева.

При очень медленном и длительном нагревании можно получить одновременно α - и β -полугидрат в одном куске гипса, причем в центре куска будет преимущественно α -форма, а в слоях, отдаленных от центра, β -форма. Исследования В. А. Ипатьевой показали, что введение небольших количеств NaCl (примерно 0,1%) в варочный котел, который сообщается с атмосферой, также приводит к увеличению количества α -формы, а следовательно, и к улучшению свойств строительного гипса.

§ 3. ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА

Производство строительного гипса состоит из предварительной подготовки сырья, заключающейся в сушке и дроблении гипсового камня, дегидратации гипсового камня при тепловой обработке, предшествующего дегидратации или последующего тонкого помола.

Иногда тонкому измельчению подвергается и двухводный природный гипс (первичный помол), и готовое вяжущее (вторичный помол).

Последовательность операций при производстве гипса зависит от вида агрегата, в котором производится его дегидратация.

В настоящее время на заводах наиболее распространенными являются две технологические схемы. По первой схеме дегидратация осуществляется в варочных котлах периодического или непрерывного действия, в которых материал не соприкасается непосредственно с топочными газами. При применении варочных котлов необходимо предварительно измельчать гипс. По второй схеме дегидратация кускового гипса происходит в сушильных барабанах, а обожженный продукт подвергается последующему помолу.

В настоящее время разрабатываются также схемы для одновременного помола и дегидратации гипса.

Дробление, сушка и помол гипсового камня и гипса

Гипсовый камень поступает на завод из карьеров либо в виде кусков размером до 350 мм, либо в виде щебенки. Кусковый гипс подвергается предварительному одно- или двухступенчатому дроблению. Для дробления на первой стадии применяются щековые дробилки.

Конусные дробилки применяются как на первой, так и на второй стадии дробления. На второй стадии дробления применяются также молотковые дробилки.

Карьерная влажность гипсового камня может колебаться в значительных пределах в зависимости от его структуры, обводненности месторождения, времени года и многих других факторов. Больше всего влажность зависит от суммарной поверхности кусков — чем меньше размер кусков, тем влажность больше. Так, при прочих равных условиях влажность кусков размером в поперечнике 60 мм составляла 1%, кусков размером 10 мм — 4%, а кусков размером 5 мм — около 10%.

Влажный гипсовый камень обладает повышенной вязкостью. Поэтому предварительно его следует подсушить, что облегчит процесс измельчения и увеличит производительность помольного оборудования.

Как правило, процесс сушки совмещается с процессом помола. Для одновременной сушки и помола применяются аэробильные, шахтные и роliko-маятниковые мельницы. Во все эти мельницы подаются разбавленные топочные газы с температурой 300—400°С. Мелкие частички уносятся из помольных агрегатов струей горячих газов в пылеосадительные устройства (циклоны, батарейные циклоны или электрофилтры).

На некоторых заводах процесс сушки и помола разделен. При этом щебенку сушат в сушильных барабанах, а помол производят в шаровых мельницах, чаще всего двухкамерных. В первую камеру загружают шары, а во вторую — цельпес.

До недавнего времени к помолу гипсового камня предъявляли лишь одно требование — остаток на сите № 02 не должен превышать 15%. Однако исследованиями последних лет установлено, что в процессе помола желательно получать как можно меньше частичек пластинчатой и чешуйчатой формы. Такое требование вытекает из особенностей процесса дегидратации. Процесс дегидратации протекает неравномерно по осевым направлениям кристаллов. Наибольшая скорость дегидратации наблюдается в плоскости водных слоев, а в плоскости, перпендикулярной ей, дегидратация практически не происходит. Следовательно, частицы неправильной формы, приближающейся к шаровой, будут более желательны, чем пластинчатые.

Такие частицы получаются при измельчении в мельницах ударного действия (шахтно-молотковых, аэробильных) такой разновидности природного гипсового камня с беспорядочно ориентированными в пространстве мелкими кристаллами, как алебастр. Мельницы ударного действия предпочтительнее потому, что гипсовый камень обладает меньшим сопротивлением на удар, чем на раздавливание. При дроблении гипсового шпата и селенита обычно получают пластинчатые частички, что уменьшает скорость дегидратации.

Тепловая обработка гипса

Варка в гипсоварочных котлах. Среди агрегатов, в которых производится тепловая обработка гипса, наиболее распространены варочные котлы. Их преимущество перед другими агрегатами состоит в простоте конструкции, чистоте и однородности получаемого продукта.

Недостатками котлов является то, что они представляют собой агрегаты периодического действия, а следовательно, требуют лишних затрат времени на загрузку и выгрузку. Кроме того, днище и обечайки котла часто прогорают, поэтому требуется дополнительное время на ремонтные работы.

Заводы оборудованы, как правило, котлами емкостью 15 м^3 , производительностью 7 т/ч , а в последнее время устанавливаются и котлы емкостью 25 м^3 , производительностью более 11 т/ч . Гипсоварочные котлы представляют собой сварные барабаны с крышкой и сферическим днищем. В котлах емкостью 15 м^3 внутри имеется четыре жаровые трубы, а в котлах большей емкости шесть или восемь труб. Котлы оборудованы мешалкой, вращающиеся лопасти которой перемешивают гипс для обеспечения равномерного нагрева. Прикрепленные к мешалке отрезки цепей счищают гипс с днища, предохраняя его от прогара. Котел вмурован в кирпичную кладку, под котлом сооружена топка, топочные газы из которой обогревают котел снаружи, а затем проходят по жаровым трубам.

Загружается гипс в котел либо шнеком, либо пневматически при включенной мешалке. При этом сохраняется хорошая подвижность гипса. Обычно при поступлении в котел гипс имеет температуру $60\text{--}70^\circ\text{C}$, в течение первых 30 мин варки он нагревается до температуры $120\text{--}150^\circ\text{C}$, при которой начинается интенсивная дегидратация (кипение) его. До окончания кипения температура в котле остается постоянной. После окончания дегидратации температура начинает подниматься, а гипс оседать. Для полного превращения в полугидрат обычно после кипения гипс нагревают еще на $20\text{--}30^\circ\text{C}$, так как даже $1\text{--}2\%$ двуводата в готовом продукте резко ухудшают свойства его, ускоряя сроки схватывания и увеличивая водопотребность. При перегреве гипса выше $170\text{--}180^\circ\text{C}$ возникает опасность образования растворимого ангидрита, который отрицательно влияет на свойства строительного гипса. Как правило, варка гипса длится $1,5\text{--}3 \text{ ч}$. Однако исследованиями В. Б. Ратинова, Б. Б. Крыжановского и других установлено, что увеличение продолжительности варки до $4\text{--}6 \text{ ч}$ ведет к резкому снижению водопотребности и повышению прочности гипса примерно вдвое.

Из гипсоварочных котлов гипс поступает в бункер «томления». Бункер «томления» представляет собой промежуточную емкость для хранения гипса и выполняет определенную технологическую функцию. В нем происходит дегидратация остатков двуводного гипса за счет физического тепла материала, а водяные пары, выделяющиеся при этом, идут на гидратацию обезвоженного полугидрата и растворимого ангидрита. Поэтому после вылеживания качество гипса улучшается.

В последние годы проектные и конструкторские организации создали котлы непрерывного действия, которые уже эксплуатируются.

Так, институт «Гипростройматериалы» разработал два проекта таких агрегатов. Первый агрегат представляет собой прямоточный трубчатый котел, состоящий из загрузочной и разгрузочной частей, соединенных вертикальными трубами, по которым движется гипсовый порошок. Трубы омываются дымовыми газами. Продолжительность пребывания материала в котле, а также равномерность загрузки и выгрузки его регулируются специальными устройствами. Производительность агрегата 15 т/ч.

Второй агрегат — это котел с интенсивной циркуляцией материала. Он снабжен вертикальным шнеком, который помещен в полый цилиндр, соединенный патрубками с дымовыми каналами котла и каналом, отводящим отработанные газы. В верхней части котла есть отверстие с лотком, по которому непрерывно отводится готовое вяжущее. Производительность этого котла 5 т/ч.

Часть котлов периодического действия переоборудована для непрерывной варки. Эти котлы имеют отходящую от дна трубу для выпуска готового продукта. После кипения гипса полугидрат сразу же опускается на дно и выгружается. Загрузку и выгрузку производят таким образом, чтобы уровень гипса в котле сохранялся постоянным. Производительность такого котла на 25—40% выше производительности обычных котлов одинаковой емкости, а расход топлива — меньше. Такие котлы есть на наших заводах, а также в США, Канаде, Франции, Швейцарии.

Эксплуатируется также непрерывнодействующий реактор-теплообменник, состоящий из шести расположенных друг над другом секций. Каждая секция образована четырьмя смежными полыми желобами с вращающимися шнеками-теплообменниками. Желобы соединены таким образом, что материал движется зигзагообразно сверху вниз. Масляный теплоноситель обогревает кожух теплообменника и проходит через полости винтов шнеков. Теплоноситель подогревается в специальном масляном котле при нормальном давлении. Тепловой режим регулируется автоматически.

Хотя при варке в котлах гипс подвергается предварительному помолу, помол его после дегидратации является необходимой операцией. Вторичный помол получил большое распространение в США, Англии и других странах, так как он обеспечивает резкое улучшение пластических свойств гипса и его активности.

Вторичный помол осуществляется в стержневых или трубных мельницах. В процессе помола происходит дегидратация неразложившегося гипса, а растворимые формы ангидрита гидратируются и переходят в полуводный гипс. Этому процессу способствует то, что во время помола температура гипса повышается до 115—120° С. Поэтому, если осуществляется вторичный помол, отпадает потребность в камерах томления, так как процессы, которые происходят при горячем магзинировании, в мельнице протекают быстро и полно. При вторичном помоле частичкам придается чешуйчатая форма, что положительно влияет на пластические свойства гипса. Интенсификация процесса

дегидратации в варочных котлах может быть достигнута за счет введения в гипс некоторого количества солей, которые понижают парциальное давление паров над гипсом, способствуя снижению температуры дегидратации.

Влияние таких добавок, как хлориды и нитраты, изучалось как у нас (А. М. Гинстлинг, А. Д. Волков, В. А. Ипатьева и другие), так и за рубежом. Установлено, что наибольшее снижение температуры происходит при добавке MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl . В практике гипсовых заводов получила распространение добавка раствора поваренной соли плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$, который вводят в варочный котел в количестве 0,1—0,15% веса гипса. При этом не только снижается температура дегидратации, но и улучшается качество готового продукта. Недостатком гипса, который содержит добавку NaCl , является то, что он обладает повышенной гигроскопичностью и теряет свою активность при хранении. Поэтому его желательно использовать сразу же после изготовления.

Дегидратация гипса во вращающихся барабанах. Вращающиеся барабаны для обжига гипса широко применяются как в нашей стране, так и за рубежом. Основное их преимущество — непрерывность процесса производства. Наряду с этим они обладают существенным недостатком, заключающимся в неравномерности обжига. При кратковременном пребывании кусков в барабане в центре могут остаться неразложившиеся зерна двуводного гипса, тогда как в поверхностных слоях куска, в результате соприкосновения с горячими топочными газами может происходить обезвоживание до растворимого и даже нерастворимого ангидрита. Соблюдая точно технологический режим во вращающихся барабанах, можно получить высококачественное вяжущее.

Для обжига гипса применяют вращающиеся барабаны, которые используют в других отраслях промышленности для сушки. Обогрев может происходить как по прямотоку, так и по противотоку. При прямотоке дымовые газы на входе в барабан имеют температуру 800—1000° С, а на выходе — 160—180° С. При противотоке — соответственно 600—800° С и 60—70° С. По данным результатов работы Кишиневского гипсового завода, где в 1960 г. был осуществлен обжиг гипса по противотоку, установлено, что производительность барабана увеличивается на 25—30% по сравнению с прямотоком, улучшается качество гипса, снижается расход топлива, улучшаются условия работы самого барабана.

Существуют также обжиговые барабаны, в которых материал не соприкасается с дымовыми газами. Примером может служить печь В. В. Манжурнета, где барабан находится в обмуровке. Дымовые газы обогревают барабан снаружи и движутся в направлении, противоположном движению материала. В печи системы Поплавского газы сначала омывают барабан, а затем поступают внутрь. Преимуществом таких установок является то, что условия дегидратации в них лучше, чем в печах, где газы непосредственно соприкасаются с материалом, гипс не загрязняется золой топлива. В таких печах скорость движения перемещаемого внутри паровоздушного потока и его объем невелики,

с потоком уносится незначительное количество тончайших частичек гипса и поэтому система очистки газов упрощена.

Во вращающиеся барабаны обычно загружают щебенку размером 10—20 и 20—35 мм, мелочь используют либо для гипсования почвы, либо после помола она поступает в гипсоварочные котлы. Обожженная щебенка вылеживается в промежуточных бункерах, а затем размалывается в шаровых мельницах.

В табл. 14 приведены технико-экономические показатели технологических схем производства гипса в варочных котлах и барабанах.

Таблица 14

Технико-экономические показатели дегидратации гипса
в различных тепловых агрегатах

Наименование оборудования	Часовая произво- дитель- ность, т	Удельный расход условного топлива, кг/т	Удельный расход электро- энергии, квт • ч/т	Удельный расход металла, кг/т
Котел СМ-219 емкостью 15 м ³ :				
твердое топливо	7,2	52	26,4	2,51
газ, мазут	7,2	40	27,0	2,51
Котел емкостью 25 м ³ :				
твердое топливо	11,2	52	29,0	2,36
газ, мазут	11,2	40	30,0	2,36
Реактор-теплообменник	23,0	40	15,0	1,00
Сушильный барабан СМ-147, твердое топливо:				
прямоток	7,0	56	30,0	3,8
противоток	8,0	42	30,0	3,8
Вращающаяся печь с внешним обогре- вом	5,6	45	—	—

Другие методы дегидратации гипса. В связи с тем, что температура дегидратации гипса низкая, имеется несколько вариантов совмещенного помола и обжига. При этом используются в качестве помольного агрегата различные быстроходные мельницы (шахтные, роликовые, аэробильные). Технологическая схема совмещенного помола и обжига показана на рис. 22. Гипсовый камень из щековой дробилки попадает через соответствующий бункер и питатель в мельницу, куда подаются разбавленные до нужной температуры топочные газы. В мельнице происходит одновременно сушка, дегидратация и помол. Мелкие частицы уносятся потоком газов в шахту или трубу, а крупные, выпадая из потока, возвращаются на домол. Готовый гипс осаждается последовательно в циклоне, батарее малых циклонов и рукавном фильтре, откуда по системе шнеков готовая продукция поступает в силоса для хранения. Гипс, обожженный таким образом, очень быстро схватывается (начало 2—3 мин, конец — 6—8 мин). Состав гипса неоднороден, в нем содержится значительное количество растворимого ангидрита и двуводного гипса.

Помол и дегидратацию гипса можно одновременно проводить также и в шаровой мельнице, где, благодаря тому, что материал пребывает

более длительное время, чем в быстроходных мельницах, качество гипса выше и соответствует требованиям стандарта. Недостатком шаровых мельниц является то, что они не приспособлены к вводу в них топочных газов с высокой температурой. Схемы совмещенного помола и обжига необходимо коренным образом улучшить. Пока распространения они не получили.

К агрегатам непрерывного действия относятся также агломерационные установки и установка для обжига в кипящем слое.

Агломерационная решетка представляет собой бесконечную металлическую сетку, натянутую между двумя барабанами. Верхняя ветвь

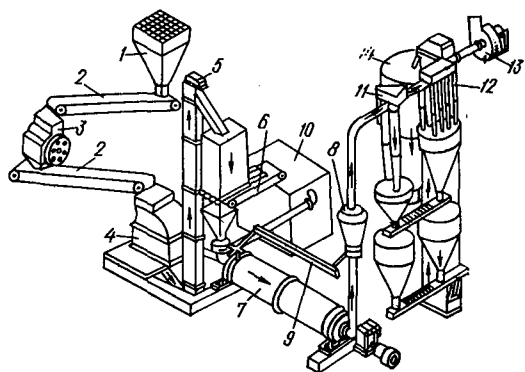


Рис. 22. Технологическая схема совмещенного помола и обжига гипса:

1 — бункер гипсового камня; 2 — транспортер; 3 — щековая дробилка; 4 — молотковая дробилка; 5 — элеватор; 6 — питатель; 7 — шаровая мельница; 8 — сепаратор; 9 — аэрожелоб; 10 — подтопок; 11, 12 — пылеосадительные устройства; 13 — вентилятор; 14 — бункер готового продукта.

сетки поддерживается специальными роликами для предотвращения провисания. На сетку из загрузочного бункера поступает гипсовый камень, причем загрузка ведется таким образом, чтобы непосредственно на сетку поступала более крупная щебенка, а сверху была более мелкая. Такая загрузка исключает проваливание гипса. Движущаяся лента с гипсом проходит через камеру обжига, в верхней части которой находятся горелки, нижняя часть камеры соединена с системой пылеосадительных устройств. Гипс обжигается лучистой энергией факела и при непосредственном соприкосновении с горячими газами. Отходящие газы подаются в бункер сырого гипса для его предварительного обогрева. В обожженном материале содержится значительное количество растворимого ангидрита.

Установка для обжига в кипящем слое состоит из газовой топки и камеры обжига. Топочные газы, пронизывая слой материала, приводят его в псевдосжиженное состояние, обжигают и способствуют перемещению его к выгрузочному устройству. Отходящие газы уходят по специальным газоходам. Установку можно полностью автоматизировать. Расход топлива составляет 32 кг/т.

Обжиговые барабаны и аппараты для совмещенного обжига и помола — это установки, которые сообщаются с наружной атмосферой. Средой, соприкасающейся с обжигаемым материалом в этих аппаратах, является воздух или продукты сжигания топлива с небольшой относительной влажностью. Поэтому в процессе дегидратации кристаллизационная вода выделяется в виде пара, а основной фазой полученного вяжущего является β -полугидрат, обладающий тонкой, почти аморфной структурой, большой водопотребностью (60—80%) и невы-

сокой механической прочностью в отливках. В варочных котлах, в частности большого объема, могут создаваться также условия для выделения воды в капельно-жидком состоянии. В результате в строительном гипсе, полученном в варочных котлах, кроме β -полугидрата содержится и некоторое количество α -полугидрата, обладающего кристаллическим строением и более низкой водопотребностью. Поэтому качество гипса, полученного в варочных котлах, как правило, выше.

§ 4. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСА

Строительный гипс в основном состоит из β -полугидрата, а высокопрочный (технический) из α -полугидрата. Получают α -полугидрат в условиях, когда вода выделяется из кристаллической решетки в капельно-жидком состоянии. Такие условия создаются либо при дегидратации в автоклавах, либо во время варки в жидких средах.

Автоклавная технология. Принципиальная схема автоклавной обработки кускового гипсового камня включает загрузку камня в автоклав, повышение давления и нагрев материала, пропарку под давлением и сушку полугидрата с сохранением условий, препятствующих охлаждению влажного пропаренного гипса до температуры ниже $90-95^\circ\text{C}$ (то есть равновесной температуры в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ — вода).

Существует много различных вариантов автоклавов, а также большое количество режимов их работы. Так, по технологической схеме А. С. Шкляра и Ф. Т. Садовского, гипсовая щебенка (до 30 мм) обрабатывается в течение 5 ч в герметическом сосуде — демпфере насыщенным паром с давлением 1,3 ат (температура 124°C), который подается из специальной котельни. Затем демпфер отключается от паропровода, и в аппарат подается теплый воздух или дымовые газы для сушки щебенки при температуре 160°C . «Демпферный» гипс обладает повышенной ползучестью, то есть большими неупругими деформациями при длительном выдерживании под нагрузкой.

По методу И. А. Передерия, гипсовая щебенка обрабатывается паром при таких же параметрах, а сушка после пропаривания протекает в специальных сушильных барабанах.

По предложению В. В. Манжурнета, пропарка и сушка также производятся в различных аппаратах, однако давление в автоклаве при пропаривании повышается до 4 ат, что позволяет сократить общую длительность пропаривания с 6—7 до 3—4 ч.

В ГДР высокопрочный гипс получают в горизонтальных автоклавах диаметром 2 м и длиной до 18 м при давлении 6—7 ат. При этом общая длительность цикла составляет 22—34 ч, из них 6 ч сам процесс пропаривания, 9—17 ч — сушка, остальное время идет на загрузку, повышение и понижение давления, выгрузку. В автоклав гипс загружается на полочные вагонетки, размер кусков 250—400 мм. Сушится гипс перегретым паром, который подается в специальные регистры.

В связи с тем, что при дегидратации гипса выделяется значительное количество воды, были предложены схемы производства гипса по методу самозапаривания, то есть нагрев гипса в герметических

сосудах, в которые пар не подводится извне, а давление поднимается за счет превращения в пар выделившейся воды.

К числу таких методов относится предложение П. П. Будникова, М. О. Юшкевича и Ф. Т. Садовского, по которому процесс пропаривания гипсовой муки ведется в герметических варочных котлах, а также способ Г. Г. Булычева и Б. Г. Скрамтаева, по которому дегидратация щебенки производится в горизонтальных или вертикальных самозапарниках. В самозапарниках есть жаровые трубы, через которые проходят дымовые газы, подогревающие материал.

Основным недостатком всех автоклавов является то, что при сбросе давления при сообщении автоклава с атмосферой происходит бурное испарение части капельно-жидкой воды, заключенной в порах перекристаллизовавшегося α -полугидрата, за счет теплоты, аккумулированной в камне. Вследствие этого возникает «температурный провал», величина которого достигает 70—75° С в течение 10—15 мин от начала спуска пара. В горизонтальных автоклавах, работающих при высоких давлениях, температура при этом не падает ниже той, при которой может образоваться вторичный двугидрат (то есть 90—95° С). В вертикальных автоклавах, которые работают при низких давлениях, «температурный провал» может привести к образованию вторичного двугидрата. Для преодоления температурного провала есть много способов. В частности, Б. Г. Скрамтаев и Г. Г. Булычев предложили сбрасывать давление ступенями, вследствие чего замедляется интенсивность и скорость охлаждения материала. По предложению С.С. Печуро в автоклавах устанавливается трубчатый холодильник, по которому после окончания цикла пропаривания подается холодная вода. При этом давление в автоклаве падает, сам же автоклав не сообщается с атмосферой и резкого падения температуры не происходит. Новый способ преодоления «температурного провала» предложен Киевским институтом теплофизики АН УССР. Этот способ заключается в том, что вместо сушки полученного α -полугидрата проводится процесс выпаривания влаги при небольшом избыточном давлении (0,1 ат). Образующиеся при этом пары выпускаются в атмосферу через специальный клапан.

В настоящее время ведутся исследования по интенсификации процесса получения высокопрочного гипса и улучшению его свойств. Установлено, что прочность гипсовых отливок находится в тесной связи с формой кристаллов α -полугидрата, которая, в свою очередь, зависит от температурного режима запаривания и введения добавок. Так, при повышении температуры автоклавирования с 124 до 174° С кристаллы из коротких и толстых превращаются в тонкие и длинные, обладающие большей водопотребностью, а следовательно, более низкой прочностью. Образованию коротких и толстых кристаллов способствует введение в автоклав в количестве 0,2—0,3% щелочных солей алифатических и полиугольных кислот (особенно янтарной и малеиновой), а также ССБ, мылонафта, алкиларилсульфоната. При введении алкиларилсульфоната точка перехода двугидрата в полугидрат смещается в область более высоких температур, запарку можно производить по укороченному циклу при 8 ат.

Получение гипса в жидких средах. Получение гипса варкой в жидких средах имеет ряд преимуществ перед автоклавной обработкой. Жидкость, как известно, является идеальной средой для протекания химических реакций и перекристаллизации, кроме того, теплопередача в жидкой среде значительно лучше. Если при обработке в автоклаве практически можно изменять только один параметр — давление или температуру, то влиять на процессы образования α -полугидрата в жидкой среде можно изменением температурных условий, давления, выбором реагентов — активизаторов, их концентрации и т. д.

Варка в жидких средах позволяет осуществить непрерывный процесс, что невозможно при автоклавировании.

Процесс дегидратации и перекристаллизации порошкообразного материала длится в жидкой среде лишь несколько минут, тогда как в автоклаве для этого необходимо несколько часов.

Основным недостатком варки порошкообразного гипса в жидких средах является то, что конечный продукт представляет собой жидкую массу с температурой 90—100° С. Если на заводе нельзя сразу же использовать эту массу для производства конструкций, приходится в технологическую схему включать процесс сушки, что резко удорожает производство. Если варке подвергают щебенку, то необходимы процессы ее отмывки от солей и последующей сушки.

Для протекания процесса дегидратации в жидкой среде необходимо, чтобы разность между давлением пара в гипсе и в растворе при заданной температуре превращения была не менее 150 и не более 1000 мм рт. ст. Практически процесс обезвоживания может происходить в растворах солей, температура кипения которых 105—115° С.

Первый патент на варку кускового гипса в растворах сульфата магния и хлорида кальция получили Е. П. Шок и У. У. Каннингхам. Метод получения высокопрочного гипса при помощи варки порошкообразного гипсового камня в воде под давлением предложил в 1944 г. А. С. Дворкин.

П. И. Боженов проводил варку щебенки в растворе хлорида натрия и соды и получил гипс хорошего качества. По данным Ю. Я. Эйдука и О. Ф. Баумана скорость обезвоживания зависит как от аниона, так и от катиона применяемой соли. Из анионов лучшее действие оказывает Cl^- , из катионов более эффективны катионы щелочных, чем щелочноземельных металлов. Однако на практике гипс, полученный в процессе варки в растворе хлорида натрия, характеризуется высоким водогипсовым отношением, кроме того, NaCl плохо отмывается даже при многократной промывке, тогда как CaCl_2 отмывается значительно легче.

Исследования А. А. Ульянова, В. А. Тихонова, Е. И. Ведя и З. С. Литвиновой показали, что наибольшей прочностью обладает гипс, обезвоженный в растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (табл. 15). Однако они предлагают применять более дешевый CaCl_2 .

Варка в карналлите ($\text{KCl} + \text{MgCl}_2$), хотя и дает гипс высокой прочности, приводит к резкому сокращению сроков схватывания.

А. В. Волженский, А. В. Ферронская и А. В. Венец (метод МИСИ) предложили усовершенствованный метод получения α -полугидрата путем термообработки порошка в 20%-ном растворе CaCl_2 при температуре 107—110° С в присутствии 3—5% кристаллов-затравок полугидрата. При этом продолжительность процесса сокращается почти втрое и получают хорошо оформленные крупные кристаллы полугидрата. После варки раствор отделяется центрифугированием, после чего следуют процессы промывки и сушки. Процессы фильтрации, промывки и сушки совмещаются в одном аппарате непрерывного действия. На 1 т гипса для промывки расходуется 0,4—0,45 м³ воды. Высушенный гипс вторично измельчают.

Таблица 15
Влияние некоторых добавок
на прочность гипса

Соль	Предел прочности при сжатии* высушенных образцов, кгс/см ²
NaCl	120
CaCl_2	410
44% KCl + 56% MgCl_2	400
CaCl_2 + 1% ССБ	480
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	580
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	570

* Температура дегидратации 108—110° С.

же использовать для изготовления изделий, что исключает его сушку.

Кроме ССБ, вводятся также и другие поверхностно-активные вещества. Наибольшей активностью среди них обладают карбоновые кислоты и их производные — сульфозефир, алкиларилсульфонаты. Так, институт ВНИИСтройпроект предложил использовать при получении вяжущего из фосфогипса бытовой стиральный порошок «Новость» в количестве 0,3—0,5% веса гипса или сульфанол НП-1, представляющий собой смесь натриевых солей алкилбензосульфокислот. Опытные партии вяжущего были получены в Армении. Полученный технический гипс характеризовался прочностью 300—350 кгс/см² и замедленными сроками схватывания.

Сравнительные технико-экономические показатели получения α -полугидрата в автоклавах и жидких средах приведены в табл. 16.

Следует отметить, что метод варки гипса в жидких средах особенно эффективен для получения высокопрочного гипса из фосфогипса, так как многочисленные опыты, проведенные как в нашей стране, так и за рубежом, показали, что из фосфогипса не удастся получить строительный гипс даже 2-го сорта дегидратацией в варочных котлах.

При варке же в жидких средах из фосфогипса получается высокопрочный гипс с пределом прочности при сжатии 300—350 и даже до 600 кгс/см².

Предложено также несколько способов варки порошкообразного гипса в растворах ПАВ. В частности, Г. Н. Богданович предложила использовать для этой цели ССБ или мылонафт. Варка производится под давлением при температуре 128—132° С. Содержание ПАВ составляет 1,2—3% веса гипсового камня. Процесс варки длится 1—2 ч. Так как количество вводимых добавок невелико, промывка не производится. Наиболее целесообразно полученный шлам полугидрата сразу

Сравнительные технико-экономические показатели варки
высокопрочного гипса

Методы производства	Производительность, т/ч	Удельный расход условного топлива, кг/т	Удельный расход электроэнергии, кВт · ч/т	Удельный расход металла, кг/т
Демпферный	0,8	110—120	20	2,5
Вертикальный автоклав				
а) с досушкой в варочном котле	0,3	282	30—32	~5,0
б) с сушкой в том же автоклаве с недопущением температурного провала	0,5	81	22	~3,4
Горизонтальный автоклав с паровыми регистрами для сушки	0,5	259	12	
Варка в жидкой среде в присутствии ПАВ	7,5	71	30	2,8

§ 5. ФОРМОВОЧНЫЙ И МЕДИЦИНСКИЙ ГИПС

Наряду со строительством, определенное количество гипса применяется в фарфоро-фаянсовой, машиностроительной и металлургической промышленности в качестве формовочного материала. Для каждой из этих отраслей формовочный гипс должен обладать комплексом определенных свойств.

В фарфоро-фаянсовой промышленности формовочный гипс используется для изготовления форм, в которые заливают жидкий шликер, либо наносят пластичную керамическую массу, а также для изготовления моделей и капов. К формам предъявляются определенные требования по прочности, открытой пористости и другим свойствам. Если пористость форм для хозяйственного и декоративного фарфора, который формуется шликерным методом, должна быть в пределах 30—40%, то пористость форм для санитарно-технических изделий, капов и моделей — только 22—25%. Однако к таким формам предъявляются повышенные требования по прочности.

Гипс, предназначенный для изготовления форм, должен давать при затворении водой текучую, подвижную и однородную массу с невысоким объемным расширением при затвердевании. Опытами установлено, что объемное расширение в пределах 0,10—0,15% обеспечивает формам четкий рисунок. Высокая тонкость помола не только способствует увеличению прочности, но и делает поверхность формы гладкой, что в свою очередь улучшает качество фарфоро-фаянсовых изделий.

Гипс, по сравнению с другими вяжущими, обладает значительно большей всасывающей способностью. Всасывающая способность гипсовых отливок зависит от их температуры и влажности. Повышение температуры сверх 20° С ведет к уменьшению всасывающей способности.

Гипсовые формы в период использования подвергаются многократному увлажнению и высыханию. Гипсовые отливки при работе могут

разрушаться электролитами, которые попадают в гипс с поглощаемой водой. Для уменьшения износа и разрушения форм электролитами необходимо, чтобы поверхность формы была возможно более гладкой и плотной.

Формы, изготовленные из β -полугидрата, обладают невысокой прочностью, но имеют достаточную пористость и малое объемное расширение. Формы, изготовленные из α -полугидрата, при высокой прочности характеризуются низкой всасывающей способностью и пористостью и более высоким объемным расширением (до 0,3%). Поэтому желательно в качестве формовочного гипса применять смесь α - и β -полугидратов, соотношение между которыми изменяется в зависимости от конкретных требований к формам. Свойства таких смесей являются среднеарифметическими свойств отдельных компонентов.

К сырью и технологическому режиму производства формовочного гипса предъявляются более жесткие требования, чем к строительному гипсу. Как правило, применяется сырье, содержащее 96—98% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При варке формовочного гипса в варочных котлах рекомендуется удлинять цикл тепловой обработки и увеличивать тонкость помола гипса. Полуводный гипс, полученный при удлиненном цикле варки, обеспечивает повышенную прочность и удлиненные сроки схватывания.

Кроме фарфоро-фаянсовой промышленности, значительное количество гипса применяется в машиностроении и литейной промышленности, где обычно требуется более высокая прочность и применяется, в основном, высокопрочный автоклавный гипс. В автомобильной промышленности из гипса изготовляют модели, применяемые на копировально-фрезеровальных станках. Такие модели должны обладать высокой прочностью. Иногда для ответственных деталей используют комбинированные формы из гипса и сплава Вуда, причем из сплава выполняют наиболее подверженные износу части модели: грани, сопряжения поверхностей и т. п.

Гипс используется также для форм крупногабаритных штампов из пластмасс, эпоксидных, фенольных и других смол, а также пресс-форм сложной конфигурации для литья цветных металлов.

Для изготовления небольших литейных форм используется смесь гипса с мелким песком в соотношении 3 : 7, для более крупных изделий применяются смеси с соотношением 1 : 1 или 2 : 3. Введение заполнителя повышает газопроницаемость форм, что является очень важным в процессе литья.

Медицинский гипс отличается от формовочного тем, что он в более короткие сроки схватывается, имеет повышенную белизну и не содержит растворимых примесей. В качестве ускорителей схватывания в медицинском гипсе обычно применяют высокодисперсный двугидрат, кристаллы которого являются центрами кристаллизации.

Требования к формовочному гипсу для керамической промышленности обуславливаются МРТУ 21-31—67. Формовочный гипс для машиностроения должен отвечать техническим требованиям на высокопрочный (технический) гипс (ТУ 31—57), а медицинский гипс — ГОСТу 4748—49 (табл. 17).

Таблица 17

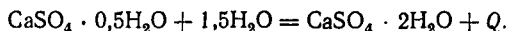
Технические требования к формовочному и медицинскому гипсу

Показатели	Гипс формовочный, МРТУ 21-31-67	Гипс медицинский, ГОСТ 4748—49	
		I сорт	II сорт
Тонкость помола по остатку на ситах, %:			
№ 02	Не более 0,5	Не более 8	Не более 15
№ 009	Не более 2,5	—	—
Сроки схватывания, мин:			
начало	Не ранее 8	Не ранее 4	Не ранее 4
конец	Не ранее 15	Не позднее 10	Не позднее 10
Предел прочности при растяжении, кгс/см ² , в возрасте:			
1 суток	Не менее 13	Не менее 7	Не менее 7
7 суток	Не менее 23	Не менее 14	Не менее 14
Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , в возрасте:			
1 суток	Не менее 75		
7 суток	Не менее 160		
Объемное расширение, %	Не более 0,15		
Водопоглощение, %	Не менее 30		

§ 6. ТВЕРДЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА

Твердение вяжущего заключается в постепенном превращении пластичного теста в камнеподобную массу. Процесс твердения сопровождается рядом химических и физико-химических превращений. Началом твердения является схватывание. В процессе схватывания пластичное, обладающее большой подвижностью тесто начинает уплотняться и густеть, что соответствует началу схватывания, затем оно окончательно теряет подвижность, превращаясь в землисто-рыхлое твердое тело, которое не обладает существенной прочностью, что соответствует концу схватывания. Дальнейшие химические и физико-химические преобразования ведут к постепенному нарастанию прочности, то есть твердению.

С химической точки зрения твердение полуводного гипса представляет собой реакцию его гидратации:



Реакция эта экзотермическая. На 1 кг полуводного гипса выделяется 27 ккал тепла.

Процесс твердения гипсовых вяжущих привлекал к себе внимание многих исследователей. Первую теорию твердения гипса выдвинул ле Шателье еще в конце XIX в. Эта теория известна под названием кристаллизационной. Ле Шателье экспериментально установил, что растворимость полугидрата в воде примерно в четыре раза превышает

растворимость двуводного гипса (8,5 и 2,05 г/л в пересчете на CaSO_4). Исходя из разницы в растворимости, ле Шателье объяснял процесс твердения следующим образом. Полугидрат растворяется в воде, образуя насыщенный раствор. Затем происходит его гидратация, а вследствие того, что растворимость двуводного гипса значительно меньше, раствор по отношению к нему становится пересыщенным, и он выкристаллизовывается. Так как в результате гидратации полугидрата раствор по отношению к нему сделался ненасыщенным, новые порции полугидрата переходят в раствор. Процесс протекает таким образом до тех пор, пока все количество полугидрата не превратится в двуводный гипс и не закристаллизуется. На этом, по ле Шателье, и заканчивается процесс твердения. Следовательно, к моменту полной гидратации должна была бы достигаться и максимальная прочность. Однако на практике полная гидратация наступает уже в первые 0,5 ч после затворения, максимальная же прочность гипсовой отливки достигается лишь через несколько дней.

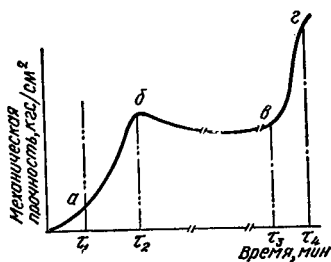


Рис. 23. Изменение прочности гипса во времени.

Вторая теория твердения вяжущих материалов — коллоидная, разработанная Михаэлисом, Оствальдом и Блюменом, еще менее пригодна для объяснения процессов твердения гипса. По этой теории твердение происходит в результате проникновения молекул воды в поверхностные слои вяжущего, его коллоидации и последующего высыхания

образовавшегося геля. На практике известно, что затвердевший гипсовый камень представляет собой не гель, а кристаллический сросток.

В 20-х годах XX в. А. А. Байков выдвинул новую теорию твердения, по которой процесс твердения разбивается на три периода. В первом (подготовительном) периоде происходит растворение полуводного гипса с образованием насыщенного раствора. Так как растворимость полугидрата мала, этот период очень короткий. Во втором периоде (периоде коллоидации) происходит гидратация, непосредственное присоединение воды к твердому телу (топохимически), в результате чего возникает большое количество коллоидных масс. В третьем периоде (периоде кристаллизации) мелкокристаллический гипс, будучи термодинамически неустойчивым, перекристаллизовывается в более крупные кристаллы. Этот период длится несколько часов и даже суток. Благодаря процессам перекристаллизации и увеличивается прочность.

В настоящее время доказано, что хотя соображения А. А. Байкова относительно перекристаллизации более мелких частиц в крупные с термодинамической точки зрения не вызывают возражений, результатом этого процесса является не увеличение, а снижение прочности. На рис. 23 приведена типичная кривая изменения механической прочности гипса во времени. На этой кривой имеется три характерных участка. На участке *а—б* увеличивается прочность до некоторой максимальной величины. Такое увеличение прочности продолжается 20—40 мин и соответствует времени, в течение которого практически

заканчивается гидратация основной массы полуводного сульфата кальция и кристаллизация двугидрата.

После этого на участке б—в наблюдается некоторый спад прочности, который по времени совпадает с процессами перекристаллизации. Исследования Е. Е. Сегаловой и П. А. Ребиндера показали, что в процессе перекристаллизации в первую очередь растворяются термодинамически неустойчивые контакты между отдельными кристаллами, что вызывает падение, а не увеличение прочности. Изменяя соотношение между размерами кристаллов и площадью контактов, можно влиять на величину падения прочности.

Дальнейшее резкое повышение прочности на участке в—г обусловлено сушкой. В результате сушки прочность увеличивается почти в два раза. При этом выкристаллизовывается гипс, растворенный в межпоровой воде. Испарение этой воды устраняет скольжение отдельных кристаллических образований относительно друг друга. Высушенные до постоянного веса гипсовые отливки в дальнейшем не изменяют прочности, если не подвергаются увлажнению. Однако кратковременное увлажнение гипса вызывает спад прочности. При многократном увлажнении и высушивании первоначальная прочность не восстанавливается.

Одним из основных положений, по которому в настоящее время еще не достигнуто единого мнения, является то, как происходит гидратация вяжущих. Существуют два противоположных мнения. Согласно одному из них, сторонниками которого являются П. А. Ребиндер, В. Б. Ратинов, А. Ф. Полак и многие зарубежные ученые, сперва происходит растворение вяжущего, а затем его гидратация и кристаллизация. Согласно другому мнению, сторонниками которого являются И. П. Выродов, М. И. Стрелков и другие, гидратация вяжущего происходит топохимически, то есть вода присоединяется непосредственно к твердому веществу.

Многие исследователи считают, что при твердении вяжущих возможны оба процесса, причем, более растворимые соединения, к числу которых относится гипс, гидратируются через раствор, а малорастворимые (силикаты кальция) — топохимически. Этой же точки зрения придерживаются и авторы этой книги.

Установлено, что скорость растворения полугидрата подчиняется законам диффузии и описывается уравнением:

$$\frac{dm}{d\tau} = S \cdot D \frac{c_1 - c}{\delta}.$$

где $\frac{dm}{d\tau}$ — количество вещества, растворяющегося за единицу времени в единице объема; D — коэффициент диффузии; S — величина поверхности растворяющегося тела; c_1 — концентрация насыщенного раствора; c — фактическая концентрация в данный момент времени; δ — толщина диффузионного слоя.

Следовательно, скорость растворения материала определяется диффузией, возникающей из-за разности концентраций в слое жидкости. Скорость растворения пропорциональна поверхности растворяю-

щегося тела, коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя. Поэтому для увеличения скорости растворения следует увеличить дисперсность гипса или усилить перемешивание (что ведет к уменьшению диффузионного слоя δ). Для снижения скорости растворения можно добавлять в воду вещества, увеличивающие вязкость и уменьшающие коэффициент диффузии. Это декстрин, клей, глицерин.

После растворения гипса начинается кристаллизация новообразований из насыщенного раствора. В процессе кристаллизации сперва возникают зародыши новой фазы, а затем происходит их рост.

Затрата энергии на рост кристалликов всегда меньше, чем на образование зародышей, поэтому образуются они лишь на ранней стадии процесса. Чем выше пересыщение раствора, тем больше скорость образования зародышей. При очень малом пересыщении (большем разбавлении) кристаллизация может вообще не начаться. Однако возникновение зародышей и их рост еще не определяют прочности. Так, если количество зародышей гидратной фазы очень велико, что может быть достигнуто, например, введением большого количества кристаллической затравки в виде двуводного гипса, гидратация может привести к возникновению несросшихся между собой свободных кристалликов и прочности такая отливка иметь не будет. Определяющим в получении прочности является возникновение пространственной структуры твердения, то есть срастание отдельных кристаллов в сплошной каркас. Возникает структура твердения в два этапа. На первом этапе формируется каркас кристаллизационной структуры, на втором — этот каркас обрастает. На втором этапе контакты между кристаллами становятся более жесткими и прочными, новые контакты при этом уже не возникают. Поэтому всякое механическое воздействие на этом этапе (перемешивание, повторное вибрирование) ведет к падению прочности. Причем механические воздействия в более поздние сроки этого периода вообще предотвращают процесс кристаллизационного структурообразования, а продолжающаяся гидратация вызывает только рост имеющихся в суспензии свободных мелких кристаллов гидрата и не способна вызывать их срастание в единый каркас. Способность к образованию контактов утрачивается задолго до того, как произойдет полная гидратация. Если разрушение структуры происходит после того, как гидратация прошла более чем на 50%, структура твердения не возникает вообще. Разрушение структуры на ранних этапах гидратации приводит к увеличению конечной прочности. Это обусловлено разрушением первичной дефектной структуры.

Изменять условия срастания можно введением в водную суспензию гипса различных добавок-модификаторов. Модификаторы регулируют скорость твердения, а также влияют на форму и размеры кристаллов. Являясь поверхностно-активными веществами, они адсорбируются на определенных гранях растущих кристаллов, вызывая ускорение или замедление роста отдельных граней.

Так, Е. Ейпельтауер установил, что при добавлении в воду затворения сульфитно-спиртовой барды иглы двугидрата превращаются в короткие толстые палочки. Н. Н. Серб-Сербина, добавляя в воду

затворения сапонин, получила взамен иглоподобных чечевицепоподобные кристаллы. В. А. Тихонов и Е. П. Борымская, изучавшие действие целого ряда различных добавок, наблюдали резкое изменение размеров и формы кристаллов двуводного гипса. Им удалось при введении в воду затворения вытяжки из каштана получить кристаллы двуводного гипса, по форме напоминающие листья каштана.

Различные добавки не только изменяют форму и размеры кристаллов двуводного гипса, но и влияют на его сроки схватывания, о чем будет подробнее сказано ниже.

§ 7. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОГО И ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСА

Плотность обоих видов гипса колеблется в пределах $2,60—2,75 \text{ г/см}^3$ и обуславливается их фазовым составом. Плотность чистого $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ равна $2,67—2,68$, $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ — $2,72—2,73$, растворимого ангидрита — $2,93$, а нерастворимого ангидрита — $2,9—3,1 \text{ г/см}^3$.

Объемная масса в рыхлонасыпанном состоянии составляет $800—1100$, а в уплотненном — $1250—1450 \text{ кг/м}^3$.

Водопотребность. Как уже указывалось выше, строительный и высокопрочный гипс существенно отличаются по водопотребности. Для получения теста нормальной густоты из строительного гипса необходимо $50—70\%$ воды, а из высокопрочного — $30—40\%$. Такая высокая водопотребность строительного гипса приводит к тому, что изделия из него отличаются повышенной пористостью (до $40—60\%$), так как для химической реакции гидратации необходимо лишь $18,6\%$ воды, а остальная вода испаряется.

Хотя снижение водогипсового отношения и должно привести к повышению прочности гипса, однако на практике это приводит к ухудшению обрабатываемости состава и, что особенно нежелательно, к сокращению и без того малых сроков его схватывания. Снижают водопотребность гипса введением некоторых добавок, замедляющих сроки схватывания. К таким добавкам относятся сульфитный щелок, кератиновый и известково-клеевый замедлители, синтетические жирные кислоты, первичные алкиламины. Как правило, эти добавки вводят в количестве $0,1—0,3\%$ веса вяжущего.

Установлено, что при хранении гипса на складах в течение $2—4$ недель происходит некоторое снижение его водопотребности. Это объясняется тем, что на поверхности полуводного гипса под действием влаги воздуха образуется пленка из двуводного гипса. Однако длительное хранение приводит к значительной гидратации, а вследствие этого и к потере прочности.

Иногда применяют прием искусственного старения гипса путем обработки его паром. По данным А. А. Ульянова, искусственное старение вызывает сокращение сроков схватывания варочного гипса и почти не изменяет сроков схватывания обжигового при снижении водопотребности, а следовательно, повышении прочности обоих. Влажность гипса при искусственном старении не должна увеличиваться более чем на $0,3—0,5\%$.

Сроки схватывания. Строительный и высокопрочный виды гипса являются быстросхватывающимися вяжущими. Гипсовое тесто обычно начинает схватываться через 4—5 мин, а кончает — через 10—15 мин после затворения водой.

Сроки схватывания гипса зависят от многих технологических факторов. Увеличение тонкости помола приводит к ускорению схватывания, причем увеличение тонкости помола сырого гипса оказывает значительно меньшее влияние, чем вторичный помол уже обожженного гипса. Это объясняется тем, что после помола обожженного гипса на процессы схватывания начинает оказывать влияние двуводный гипс, находившийся в сердцевине зерен. Удлинение сроков схватывания происходит при снижении температуры до 10° С. Повышение температуры до 40—50° С ведет к ускорению сроков схватывания. При дальнейшем повышении температуры происходит удлинение сроков схватывания, а при температуре 90—100° С гипс не схватывается вообще. Это объясняется тем, что при этих температурах растворимость полуводного гипса в воде становится выше растворимости двуводного гипса.

При применении заполнителей сроки схватывания замедляются. Быстрое схватывание гипса является в ряде производств положительным фактором. При изготовлении различных изделий благодаря коротким срокам схватывания увеличивается оборачиваемость форм, так как уже через час-два после формовки изделия приобретают более 50% конечной прочности. Однако из-за быстрых сроков схватывания не представляется возможным затворять большие количества гипса.

В связи с этим для регулирования сроков схватывания применяются различные добавки. Еще в древности было известно, что добавление к гипсу извести замедляет сроки схватывания. Очень давно стали применять в качестве замедлителей и различные клеи, буру и другие вещества.

Действие добавок на скорость схватывания характеризуется коэффициентом скорости твердения, который, по Т. И. Розенберг, определяется как отношение времени до конца кристаллизации гипса в присутствии добавки (t_k) ко времени до конца кристаллизации чистого гипса (t_{k_0}):

$$C = \frac{t_k}{t_{k_0}}.$$

Следовательно, при введении ускорителей твердения $C < 1$, а при введении замедлителей $C > 1$.

Существуют различные системы классификации добавок, влияющих на сроки схватывания гипса. Наиболее полную классификацию приводят В. Б. Ратинов и Т. И. Розенберг. Они делят все добавки на пять классов в зависимости от механизма их действия.

К первому классу добавок относятся вещества, изменяющие растворимость полугидрата или двуводного гипса и не образующие на них труднорастворимых пленок. К этому классу относятся сильные и слабые электролиты и неэлектролиты. Если добавка увеличивает растворимость полугидрата, то она является ускорителем, а двуводного

гипса — замедлителем. Такие добавки, как NaCl , KCl , KBr , KNO_3 , являются ускорителями схватывания. Электролиты, содержащие одноименные ионы с гипсом, также являются ускорителями. Они имеют так называемый «порог эффективности», то есть предельную концентрацию добавки, дающую максимальный эффект. Обычно максимальное действие добавки проявляется при концентрации 2—3%, при дальнейшем увеличении концентрации добавки скорость твердения не изменяется. Слабые электролиты и неэлектролиты (аммиак, этиловый спирт) снижают растворимость полугидрата и уменьшают скорость твердения.

Ко второму классу относятся вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации (например, двухводный гипс, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.). Они ускоряют твердение и так же, как добавки I класса, имеют «порог эффективности».

К третьему классу относятся поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся частичками полуводного и двухводного гипса и уменьшающие скорость образования зародышей. К этому классу относятся, известково-клеевый замедлитель, сульфитно-спиртовая барда, казеин а также различные органические высокомолекулярные вещества, которые выпускают в ряде стран под фирменными названиями. Большинство таких добавок являются продуктами щелочной обработки различных органических отходов. Так, выпускаемый в Советском Союзе кератиновый замедлитель представляет собой продукт обработки каустической содой копыт и рогов крупного рогатого скота. Замедлитель Помазкова получают при увлажнении древесных опилок 2—3%-ной серной кислотой, обработке паром в автоклаве под давлением 4—6 ат с последующей нейтрализацией известью, высушиванием и измельчением. В Чехословакии выпускают добавку, представляющую собой раствор казеина в гидроксиде натрия. Добавление 0,1—0,3% кератинового замедлителя и замедлителя Помазкова приводит к удлинению сроков схватывания до 30 мин.

К четвертому классу добавок относятся фосфаты и бораты щелочных металлов, борная кислота, реагирующие с гипсом и образующие труднорастворимые пленки. Они являются «пассиваторами» схватывания и замедляют процесс твердения.

К пятому классу относятся комплексные добавки, состоящие из веществ, принадлежащих к различным классам. При одновременном введении добавок I и III классов процесс твердения характеризуется следующими особенностями. На первой стадии твердения проявляется влияние ПАВ — замедлителя, повышается пластичность теста, и оно длительное время не набирает прочности (так называемый инкубационный период). На второй стадии основное действие проявляет электролит, благодаря чему наступает быстрая кристаллизация.

На рис. 24 приведены кривые, характеризующие кинетику твердения (по тепловыделению и объемному расширению) гипса в присутствии ускорителя, замедлителя и комбинированной добавки. Как видно из рисунка, при введении комбинированной добавки на первом этапе повышения температуры почти не наблюдается, затем происходит

резкое разогревание, максимальная температура достигается за то же время, что и в гипсе без добавок.

Совместный эффект действия добавок I и III классов, из которых первые увеличивают, а вторые уменьшают скорость возникновения зародышей, то есть влияют на один и тот же процесс с разным знаком, можно описать простым уравнением:

$$t'_k = t_{k_0} \cdot a \cdot \varepsilon,$$

где t'_k — продолжительность твердения гипса с комплексной добавкой, t_{k_0} — то же, для гипса без добавки, $a = \frac{t_{k_1}}{t_{k_0}}$ — коэффициент ускорения твердения при введении только ускорителя ($a < 1$), $\varepsilon = \frac{t_{k_2}}{t_{k_0}}$ — коэффициент замедления твердения при введении только замедлителя ($\varepsilon > 1$).

Расчетное время кристаллизации, вычисленное по этой формуле, совпадает с экспериментальными данными, что видно из табл. 18.

Введение добавок не только изменяет сроки схватывания, но и часто оказывает влияние на прочность. Добавки — ускорители схватывания могут увеличивать и уменьшать прочность. Увеличение прочности происходит при введении таких доба-

Рис. 24. Кинетика твердения (а) и объемные расширения (б) полуводного гипса:

1 — без добавок; 2 — с комбинированной добавкой; 3 — с замедлителем; 4 — с ускорителем.

вок, которые повышают растворимость полуугридата и поэтому вовлекают в процесс твердения большее количество вяжущего. Добавки, которые сокращают сроки твердения, благодаря увеличению скорости

Таблица 18

Влияние комбинированных добавок на время кристаллизации гипса

Добавка-замедлитель	Добавка-ускоритель	t_{k_0} , мин	Коэффициент		t'_k по формуле, мин	t'_k эксперимент, мин
			a	ε		
0,122ПК	0,09K ₂ SO ₄	40	0,36	3,0	42	40
0,223ПК	0,10K ₂ SO ₄	36	0,37	4,2	64	60
0,07ИКЗ	0,1КСІ	35	0,50	2,1	38	36

Примечание. ПК — немецкая фирменная добавка «Полизокаль», ИКЗ — известково-клеевый замедлитель.

образования зародышей новой фазы, или сами являются зародышами, понижают прочность, так как к моменту окончания кристаллизации уменьшается количество полуводного гипса, перешедшего в двувод-

Таблица 19

Влияние добавок различных классов на схватывание гипса

Добавки	Класс	Количество добавки, %	Время до конца кристаллизации, мин
Без добавки	—	—	32
NaCl	I	0,5	18
KCl	I	0,5	15
NaNO ₃	I	0,5	23
KNO ₃	I	1,0	12
K ₂ SO ₄	I	0,5	12
CaSO ₄ · 2H ₂ O	II	0,5	17
Столярный клей	III	0,5	133
Na ₂ B ₄ O ₇	IV	0,5	35
H ₃ PO ₄	IV	0,5	50
Na ₂ PO ₄	IV	0,5	180
ССБ	III	0,5	43
Моноэтаноламин	III	0,22 мл	59
ССБ + KCl	I + III	2,0+0,1	33
ИКЗ + KCl	I + III	0,07+0,1	32

Примечание. ИКЗ — известково-клеевый замедлитель.

ный, а дальнейшая постепенная кристаллизация вяжущего приводит к возникновению внутренних напряжений. К таким добавкам относятся Na₂SO₄, K₂SO₄ и т. п.

Добавки III класса, введенные в умеренном количестве (до 0,1—0,3%), обычно повышают прочность, так как приводят к снижению водопотребности. При одинаковом водо-гипсовом отношении они тоже снижают прочность.

В табл. 19 приведены экспериментальные данные изменения сроков схватывания при введении некоторых добавок.

Прочность. Раньше прочность строительного гипса определяли, испытывая образцы-кубы размером 7,07 × 7,07 × 7,07 см, пригот-

Таблица 20
Технические требования к строительному гипсу

Показатели	Сорт		
	первый	второй	третий
Тонкость помола — остаток на сите № 02, %, не более	15	20	30
Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , в возрасте 1,5 ч, не менее	55	45	35
Предел прочности при изгибе, кгс/см ² , в возрасте 1,5 ч, не менее	27	22	17

овленные из теста нормальной густоты. В настоящее время для унификации методов испытания строительных материалов по ГОСТ 125—71 предусмотрено испытание гипса в образцах-балочках размером 4 × 4 × 16 см, то есть в таких же образцах, какие приняты при испытании портландцемента. В соответствии с этим стандартом гипс подразделяется на три сорта,

причем маркируют его по размеру остатка на сите № 02 и по пределам прочности при сжатии и изгибе. Требования ГОСТа 125—71, предъявляемые к гипсу, приведены в табл. 20.

При полном высушивании гипса прочность возрастает в 2—2,5 раза. Сушат гипс и гипсовые изделия при температуре не выше 60° С, иначе может начаться процесс дегидратации. В настоящее время стандарта на высокопрочный гипс не существует, а его свойства регламентируются строительными нормами и правилами (СНиП 1-В, 2—69). В зависимости от предела прочности при сжатии в односуточном возрасте гипс подразделяется на 7 марок: 200, 250, 300, 350, 400, 450 и 500. Марки определяются по испытанию кубов $7,07 \times 7,07 \times 7,07$ см (табл. 21). Поскольку процесс получения высокопрочного гипса технически более сложен, получать гипс марок 200 и 250 экономически невыгодно.

Таблица 21

Технические требования
к прочности высокопрочного
гипса

Марка	Предел прочности при сжатии через сутки, кгс/см^2	Предел прочности при растяжении, кгс/см^2	
		через сутки	сухих образцов
200	200	20	27
250	250	22	32
300	300	25	35
350	350	28	40
400	400	31	43
450	450	34	47
500	500	37	59

На прочностные показатели гипса влияет, в первую очередь, водогипсовое отношение. Снижение водогипсового отношения с 0,7 до 0,4 позволяет увеличить прочность в 2—2,5 раза и более. Поэтому применение механического уплотнения является очень эффективным, так как оно способствует повышению плотности.

Деформативность. Строительный и высокопрочный гипс при твердении в первоначальный период обладают способностью увеличиваться в объеме.

Различные модификации гипса расширяются по-разному. Наименьшее расширение характерно для строительного гипса (0,05—0,15%), а наибольшее — для растворимого ангидрита (0,7—0,8%). Для уменьшения расширения в гипс вводят до 1 % извести. Ускорители твердения гипса, как правило, увеличивают расширение. Так, при добавлении 0,1% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ увеличивается расширение приблизительно на 50%. Замедлители твердения уменьшают расширение, так как они усиливают седиментационные процессы в начальной стадии твердения. Увеличение водогипсового отношения уменьшает объемное расширение, а уменьшение — увеличивает его. При последующем высыхании гипсовые изделия дают некоторую усадку.

Строительный и высокопрочный гипс обладают большой ползучестью, особенно в увлажненном состоянии. Особенно велика ползучесть гипса под действием изгибающих нагрузок (ползучестью называется свойство проявлять пластические деформации под действием нагрузок). В связи с этим изделия из гипса не рекомендуется применять в конструкциях, которые работают на изгиб.

Другие свойства. Гипс характеризуется незначительной адгезией к заполнителям. Это объясняется тем, что на границе заполнитель — вяжущее взаимодействия практически не происходит. В ка-

честве заполнителей в изделиях из гипса применяют как минеральные (песок, шлак), так и органические (костра, древесная щепа и другие) вещества.

Гипсовые изделия обладают высокой огнестойкостью. Обладая малой теплопроводностью, они относительно медленно прогреваются и разрушаются лишь после 6—8 ч нагрева.

Стальная арматура применяется в гипсовых изделиях относительно редко, так как из-за нейтральной среды ($pH=6,5-7,5$) и высокой пористости сталь подвергается интенсивной коррозии.

Гипсовые изделия долговечны. Они хорошо выдерживают 15—20 циклов замораживания и оттаивания.

Области применения. Строительный гипс широко применяется для изготовления перегородочных панелей, блоков, тепло- и звукоизоляционных плит, элементов заполнения междуэтажных перекрытий, вентиляционных коробов и других строительных деталей, а также входит в состав сухой штукатурки. Изделия из гипса нужно использовать при относительной влажности воздуха не более 65%.

Как уже указывалось, значительное количество гипса применяется в качестве формовочного материала в металлургии, машиностроении, керамической промышленности. Высокопрочный гипс применяется для тех же изделий и конструкций, что и строительный гипс повышенной прочности.

§ 8. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ ГИПСОВЫХ ИЗДЕЛИЙ. ГИПСОЦЕМЕНТНОПУЦЦОЛАНОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ

Гипсовые вяжущие являются воздушными вяжущими. Это значит, что во влажной среде прочность их резко снижается. Водостойкость строительных материалов обычно характеризуется коэффициентом размягчения. Коэффициент размягчения — это отношение прочности в водонасыщенном состоянии к прочности в сухом состоянии. Материал считается водостойким, если коэффициент размягчения больше 0,75.

Прочность гипсовых изделий резко снижается при увлажнении благодаря высокой растворимости двуводного гипса. Даже при сорбционном увлажнении гипсовых изделий до влажности 0,5—1% прочность снижается на 30—40%, образцы с влажностью 10—15% теряют до 50% прочности, а полное водонасыщение приводит к тому, что прочность изделий составляет лишь 30—40% прочности сухих изделий. Коэффициент размягчения литых изделий из строительного гипса составляет 0,35—0,40, из высокопрочного — 0,40—0,45. Более высокая водостойкость изделий из высокопрочного гипса объясняется более плотной структурой последнего.

Проблема придания водостойкости гипсовым изделиям уже издавна интересовала строителей. Еще в 1908 г. П. П. Тимофеев получил патент на белый цемент из гипса, в который для повышения водостойкости и прочности вводилась смесь декстрина и растворимого стекла. Предел прочности при сжатии белого цемента составлял около 200—225 кгс/см².

Основными путями повышения водостойкости гипсовых изделий являются следующие: 1) уменьшение растворимости гипса введением добавок; 2) уплотнение гипсовых отливок; 3) пропитка или обмазка изделий веществами, препятствующими проникновению воды.

Некоторое уменьшение растворимости гипса достигается при добавлении извести. Водостойкость гипсовых изделий повышается с увеличением добавки извести с 5 до 25 %, а прочность изделий в сухом состоянии снижается. После совместного добавления извести и гидравлической добавки (трепела, опоки, шлака) еще больше повышается водостойкость. Это объясняется тем, что в результате взаимодействия гидравлической добавки и извести образуется определенное количество водостойких гидросиликатов кальция, которые заполняют поры и препятствуют проникновению воды в гипсовые изделия.

Существенно повышается водостойкость гипсовых вяжущих после добавления доменного гранулированного шлака. Так, Г. Г. Булычев предложил так называемый гидравлический гипс, представляющий собой смесь высокопрочного гипса и доменного гранулированного шлака. Соотношение гипса и шлака может колебаться от 1 : 0,1 до 1 : 3, причем более высокую прочность в ранние сроки имеют составы, содержащие большее количество гипса. Изделия из таких смешанных гипсошлаковых вяжущих можно подвергать пропариванию.

Как известно, с увеличением плотности гипсовых изделий существенно повышается их водостойкость. Так, природный гипсовый камень, обладающий более высокой плотностью, чем гипсовые изделия, достаточно водостойкий. Повышение плотности гипсовых изделий достигается уменьшением водогипсового отношения, трамбованием и вибрированием, выбором оптимального зернового состава исходного гипса. Так, по данным М. А. Матвеева и И. М. Ткаченко, образцы с водогипсовым отношением 0,5 после 12 ч испытаний на водоразмываемость теряли в весе 52,4 %, а образцы из того же гипса, но с водогипсовым отношением 0,7, полностью размывались.

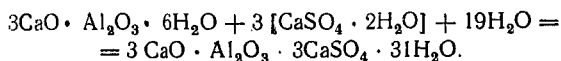
Водостойкость гипсовых изделий существенно повышается после добавления сульфитно-дрожжевой бражки, пропитки их карбамидными смолами, квасцами, различными маслами и обработки поверхности изделий флюатами, кремнийорганическими жидкостями. Из кремнийорганических веществ наиболее целесообразно применять алкилсиликонаты натрия, которые хорошо растворяются в воде и поэтому исключают применение дорогих и вредных органических растворителей. Алкилсиликонаты резко снижают водопоглощение, однако изделия сохраняют способность к воздухо- и парообмену. Это обеспечивает удаление влаги из таких изделий, как гипсобетонные панели, и препятствует образованию сырости. При покрытии поверхности изделий парафином, различными смолами, асфальтовым лаком, покраске масляными, казеиновыми красками также повышается водостойкость.

Водостойкость изделий из гипса, в частности гипсобетонных перегородок, повышается после добавления к ним в качестве заполнителей взамен древесных опилок, обладающих большой влагоемкостью, различных минеральных заполнителей: гранулированного доменного

шлака, шлаковой пемзы. При этом коэффициент размягчения резко повышается.

А. В. Волженский и Р. В. Иванникова разработали на основе гипса водостойкое гипсоцементнопуццолановое вяжущее (ГЦПВ). При разработке этого вяжущего они стремились соединить такое свойство гипса, как быстрое твердение, со способностью цемента наращивать прочность и в водной среде. Многие исследователи пытались ввести портландцемент в гипс для повышения его водостойкости. В ранние сроки твердения композиция из гипса и портландцемента обычно давала повышенную прочность, но через 2—3 месяца образцы покрывались трещинами и их прочность резко снижалась.

Это объясняется тем, что гидроалюминаты кальция, возникающие при гидратации портландцемента, реагируют с гипсом и образуют гидросульфалоюминат кальция, именуемый «цементной бациллой»:



Гидросульфалоюминат кальция, кристаллизуясь в порах уже затвердевших изделий, вызывает напряжения, которые и приводят к разрушению. Однако «цементная бацилла» образуется лишь из высокоосновных гидроалюминатов, которые устойчивы при значительной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе. При пониженных концентрациях $\text{Ca}(\text{OH})_2$ она не образуется. Чтобы снизить концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе, А. В. Волженский и Р. В. Иванникова предложили вводить в гипсоцементные смеси гидравлические добавки, то есть соединения, содержащие активный кремнезем, способный вступать во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием низкоосновных гидросиликатов. Таким образом, гипсоцементнопуццолановое вяжущее состоит из 50—80% строительного гипса, 15—25% портландцемента и 10—25%

Таблица 22

Влияние цемента и гидравлической добавки на водостойкость гипса

Состав вяжущего, % по весу			Предел прочности при сжатии, кгс/см ² * через				Коэффициент раз- мягчения	
гипс	цемент	гидравли- ческая добавка	1,5 ч	сутки	7 суток	28 суток	после 7 суток	после 28 суток
100	—	—	$\frac{43,9}{—}$	$\frac{48,7}{—}$	$\frac{68,2}{27,6}$	$\frac{124,1}{32,6}$	0,40	0,26
—	100	—	—	$\frac{31,7}{—}$	$\frac{171,0}{198,0}$	$\frac{252,0}{342,0}$	1,16	1,36
67	22	11	$\frac{30,0}{—}$	$\frac{34,7}{27,0}$	$\frac{90,8}{78,7}$	$\frac{119,0}{102,5}$	0,83	0,85
67	16,5	16,5	$\frac{20,8}{—}$	$\frac{20,8}{15,6}$	$\frac{36,8}{25,9}$	$\frac{73,2}{51,2}$	0,71	0,70

* Цифры в числителе соответствуют образцам воздушного хранения, в знаменателе — водного хранения.

гидравлической добавки (табл. 22). Содержание добавки изменяется в зависимости от ее активности и в каждом конкретном случае устанавливается на основании предварительных опытов. Портландцемент в таком вяжущем можно заменять молотым доменным гранулированным шлаком.

Применение кислых шлаков не требует введения гидравлической добавки. Если же применяются основные шлаки, то обычно используется и гидравлическая добавка. Вяжущее является быстротвердеющим и водостойким. Коэффициент его размягчения равняется 0,75—

Таблица 23

Технические требования на гипсоцементно-пуццолановое вяжущее

Показатели прочности	Марка	
	100	150
Сроки схватывания, мин		
начало, не ранее	4	4
конец, не позднее	20	20
Тонкость помола — остаток, %		
на сите № 02, не более	15	10
Предел прочности при сжатии кубов ($7,07 \times 7,07 \times 7,07$ см) в кгс/см ² , не ниже		
высушенных до постоянной массы с предварительным влажно-водным хранением	100	150
в водонасыщенном состоянии . .	60	90

0,85. При длительном водном хранении ГЦПВ продолжает наращивать прочность. Основные требования к ГЦПВ приведены в МРТУ 21-8—65 (табл. 23).

Процесс твердения таких смешанных вяжущих условно разделяется на два этапа. На первом этапе образуется первичная кристаллическая структура двуводного гипса и гидросульфата алюмината кальция. На втором этапе в результате гидратации силикатов цемента и взаимодействия извести с гидравлической добав-

кой образуется значительное количество гидросиликатов кальция — малорастворимых в воде гелевидных соединений, заполняющих поры и экранирующих первичную структуру.

В развитие работ А. В. Волженского П. И. Боженов предложил другое комплексное водостойкое вяжущее на основе гипса и нефелинового шлама, являющегося побочным продуктом глиноземного производства. Так как шлам в своем составе не имеет алита, при гидратации которого выделяется известь, и высокоосновных гидроалюминатов, а состоит в основном из $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (75—85%), ферритов кальция и алюминатов натрия, введение гидравлической добавки в вяжущее не требуется. Составы, содержащие 20—30% шлама, обладают высокой водостойкостью и повышенной прочностью в поздние сроки твердения.

Из ГЦПВ на основе строительного гипса и портландцемента марки 300 при расходе вяжущего 300—450 кг/м³ можно получить бетоны марок 150—200 с прочностью 50—80 кгс/см² через 2 ч после изготовления. Если в ГЦПВ применять высокопрочный гипс, то бетоны на таком вяжущем через 2—3 ч будут иметь прочность 100—150 кгс/см².

ГЦПВ является сульфатостойким, ползучесть его при расходе 25% цемента характеризуется теми же показателями, что и цементов.

ГЦПВ с 1956 г. успешно применяется в строительстве для изготовления на прокатном стане или кассетным способом панелей для ванн и душевых комнат, сантехкабин и т. п.

§ 9. АНГИДРИТОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ

Ангидритовое вяжущее — это продукт тонкого помола нерастворимого ангидрита с добавками-катализаторами.

Еще в 20-х годах П. П. Будников установил, что после введения небольших добавок определенных солей нерастворимый ангидрит (природный или искусственно полученный) приобретает способность к гидратации.

В качестве активизаторов твердения применяют различные сульфаты (Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 и другие), а также материалы, содержащие некоторое количество свободной извести (доменный шлак, известь, доломит и т. п.). Соли вводятся в ангидритовое вяжущее в количестве 0,5—2%, известь — 2—3%, обожженный доломит — 5—8%, доменный шлак — 10—15%. Сульфат и гидросульфат натрия желательнее применять совместно с медным и железным купоросом, которые уплотняют поверхность изделий и препятствуют образованию «выцветов».

Как видно из данных табл. 24, к 28 суткам твердения ангидритовое вяжущее в растворе 1 : 3 в зависимости от вида добавки достигает прочности 125—225 кгс/см^2 .

Т а б л и ц а 24

Влияние катализаторов на свойства ангидритового вяжущего

Добавки	Дози- ровка, %	Сроки схватывания, ч—мин		Предел прочности, кгс/см^2			
				при сжатии		при растяжении	
		начало	конец	7 суток	28 су- ток	7 суток	28 су- ток
CaO	2	5—05	11—00	124	220	17	21
Доломит, обожженный	5	1—10	2—32	135	214	18	23
при 900° С	10	2—15	3—05	128	150	14	19
Доменный граншлак	0,6	2—00	2—55	165	229	18	39
(основной)	0,8	1—05	1—55	120	165	18	23
NaHSO_4 }	0,6	1—25	2—10	106	190	17	21
CuSO_4 }	0,8	0—50	1—40	105	126	16	18
NaHSO_4 }	1,0	1—00	1—45	166	218	20	29
Na_2SO_4 }	0,8						
FeSO_4 }							
Na_2SO_4 }							
FeSO_4 }							
NaHSO_4 }							

Катализаторы твердения вводят при помоле, а если в качестве катализатора применяют растворимые соли, их можно вводить и с водой затворения. В настоящее время в виде активизаторов чаще всего употребляют известь.

Основными технологическими операциями получения ангидритового вяжущего являются дробление гипсового камня, обжиг и помол ангидрита с катализаторами.

Как правило, обжиг ведут в шахтных печах с выносными топками. Для предотвращения восстановления CaSO_4 в CaS в печь подается вторичный воздух, который создает окислительную атмосферу. В восстановительной атмосфере некоторая часть CaSO_4 переходит в CaS , который при гидратации вяжущего приводит к неравномерности изменения объема.

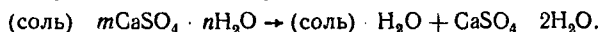
Температура обжига должна быть в пределах $600\text{--}750^\circ\text{C}$. При более высокой температуре в обожженном продукте появляется свободная известь и показатели прочности цемента несколько снижаются. Длительность пребывания материала в зоне максимальных температур равна 3—4 ч. Общая продолжительность цикла обжига 14—17 ч. Перед помолом обожженный ангидрит дробят в молотковых дробилках. Катализаторы-соли подсушивают. Совместный помол производят в коротких шаровых мельницах.

При применении природного ангидрита технологический процесс упрощается: сначала сушка при температуре $170\text{--}180^\circ\text{C}$, потом дробление и помол с катализаторами.

Процесс твердения ангидритового вяжущего по П. П. Будникову заключается в гидратации нерастворимого ангидрита с последующей его перекристаллизацией. В присутствии воды и катализатора на поверхности частиц ангидрита образуется неустойчивый сложный гидрат:



который затем распадается с образованием двуводного гипса:



Двуводный гипс выделяется сначала в коллоидном состоянии, а потом кристаллизуется. Период, когда образуется значительное количество коллоидного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сопровождается выделением тепла. В это время происходит схватывание. Процессы перекристаллизации ведут к твердению. Более быстрому протеканию процессов перекристаллизации способствует добавление небольшого количества (до 10%) полуводного гипса. В первые часы прочность ангидритового вяжущего повышается, затем наступает некоторый спад прочности, который можно объяснить тем, что неустойчивый сложный гидрат в это время распадается, потом прочность опять растет довольно длительное время. В результате твердения количество связанной воды в изделиях постепенно возрастает.

Однако даже спустя 3 месяца количество гидратной воды составляет лишь 8—14 %. Это свидетельствует о том, что гидратация ангидрита протекает неполностью (при полной гидратации количество гидратной воды составляет около 21 %).

Свойства ангидритового вяжущего. Плотность ангидритового вяжущего равна $2,8\text{--}2,9 \text{ г/см}^3$, объемная масса в рыхлонасыпанном состоянии — 850—1100, а в уплотненном —

1200—1500 кг/м³. Водопотребность ангидритового вяжущего значительно ниже водопотребности строительного гипса и составляет в тесте нормальной густоты 30—35%.

Начало схватывания ангидритового вяжущего должно наступать не ранее 30 мин, а конец схватывания — не позднее 24 ч от момента затворения. Обычно начало схватывания наступает через 40—80 мин, конец — через 2—12 ч.

Ангидритовое вяжущее должно выдерживать испытание на равномерность изменения объема: при нагревании в течение двух часов при температуре 115—120° С на лепешках не должно появляться никаких трещин и признаков искривления. Ангидритовое вяжущее должно быть помолото так, чтобы на сите № 008 оставалось не более 15% просеиваемой навески. Испытывается вяжущее в трамбованных образцах жесткой консистенции. СНИП 1-В, 2—69 предусматривает четыре марки: 50, 100, 150 и 200. Причем, марка 50 предусматривается лишь для вяжущего из природного ангидрита (табл. 25).

Ангидритовое вяжущее обладает достаточной пластичностью и применяется в смесях с песком, вспученным перлитом или другими заполнителями в соотношении 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3. Оно — воздушное вяжущее, однако, по сравнению со строительным гипсом, обладает более высокой водостойкостью, что объясняется наличием негидратированного ангидрита и повышенной плотностью. Коэффициент его размягчения равен 0,4—0,5. Более высокую водостойкость вяжущее имеет тогда, когда в качестве катализатора применяются доменные шлаки. Водостойкость можно повышать и добавкой зол ТЭЦ, глиниста (обожженная при 700—800° С каолинистая глина). На основе ангидритового вяжущего получают также гипсоцементнопучцолановые вяжущие материалы высоких марок (до 400).

Ангидритовое вяжущее при твердении дает небольшую усадку. Наиболее благоприятными условиями твердения являются первоначальное влажное, а затем сухое хранение.

Ангидритовое вяжущее применяют для бесшовных полов, подготовок под линолеум, для приготовления растворов, изготовления так называемых теплобетонных изделий, то есть изделий из бетона на ангидритовом вяжущем с применением легких заполнителей (котельных шлаков, туфов, опоки, древесных стружек, опилок и т. п.). Блоки из «теплого» бетона обладают малой объемной массой и теплопроводностью, выдерживают до 15 циклов замораживания и оттаивания, их применяют для кладки стен малоэтажных зданий при относительной влажности воздуха не более 70%. Применяется ангидритовое вяжущее и для получения искусственного мрамора.

Т а б л и ц а 25
Технические требования
к прочности ангидритового камня

Марка	Предел прочности, кгс/см ²		
	при сжатии		при растяжении
	через сутки	высушенного до постоянного веса	высушенного до постоянного веса
50	25	50	6
100	70	100	12
150	90	150	15
200	110	200	20

Ангидритовый отделочный цемент

Отделочным ангидритовым цементом называется вяжущее, получаемое одно- или двукратным обжигом гипсового камня совместно с активизаторами при температуре 600—750° С и последующим тонким помолом. Гипсовый камень для отделочного цемента должен содержать не менее 98,5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не более 0,05% Fe_2O_3 и 0,5% карбонатов.

В качестве катализаторов для отделочного цемента обычно применяют алюмокалиевые квасцы или буру. Цемент лучшего качества получается тогда, когда раствором квасцов пропитывают гипс до обжига.

Имеется несколько вариантов получения отделочного цемента, отличающихся последовательностью процессов обжига и пропитки и температурными условиями обжига. Так, по одному из способов гипс сначала обжигают в кусках при температуре 180—200° С. Затем сортируют, пропитывают в течение двух часов в нагретом растворе квасцов, снова обжигают при 600—700° С и подвергают помолу. По другому способу дробленый гипсовый камень пропитывают квасцами, обжигают при температуре 600—700° С и измельчают. По третьему способу первый и второй обжиг проводят при высокой температуре и пропитывают квасцами перед вторым обжигом.

Помол при всех способах производят в шаровых мельницах, футерованных кремнем. В качестве мелющих тел применяют фарфоровые или уралитовые шары. Тонкость помола должна быть такой, чтобы на сите № 008 оставалось не более 5—10% материала.

Начало схватывания отделочного цемента наступает через 1—2 ч, а конец — через 2—5 ч.

Затвердевший отделочный цемент имеет блестящую поверхность, хорошо шлифуется и полируется. Прочность отделочного цемента в образцах из теста на 28 суток равна 250—350 кгс/см^2 . Согласно техническим условиям (ТУ 5-44), коэффициент отражения (степень белизны) отделочного цемента в порошке должен быть не менее 90%.

Из отделочного цемента изготавливают искусственный мрамор, отделочные растворы, архитектурные детали. Изделия, как правило, полируют и для придания им блеска и защиты от атмосферных воздействий покрывают воском или парафином.

§ 10. ВЫСОКООБЖИГОВЫЙ ГИПС (ЭСТРИХГИПС)

Высокообжиговый гипс получают обжигом природного гипсового камня при температуре 800—1000° С с последующим его помолом. При этом гипс почти полностью обезвоживается, а некоторое количество CaSO_4 разлагается, образуя «свободную» CaO , которая является катализатором твердения. CaO отличается от продукта, получаемого при разложении карбонатов. Она не карбонизируется, не гидратируется водяным паром. Поэтому часть исследователей считает, что образуется не свободная CaO , а основной сульфат типа $n\text{CaO} \cdot m\text{CaSO}_4$. Количество его не должно превышать 2—4%.

Исследованиями А. В. Волженского установлено, что высокообжиговый гипс лучшего качества получается из сырья, в котором равномерно распределены карбонатные примеси в количестве 3—4% и глинистые примеси в количестве 5—7%. Глинистые примеси несколько снижают температуру разложения сульфата кальция, а карбонаты сами дают свободную CaO . Однако при значительном количестве карбонатов CaO получается больше, чем требуется для оптимального состава.

Температура обжига зависит от чистоты, физических свойств сырья и состава примесей.

Схватывается и твердеет эстрихгипс в процессе превращения безводного гипса в двуводный. А. В. Волженский решающую роль в процессе гидратации отводит щелочной среде, возникающей при растворении оксида кальция. Эстрихгипс схватывается медленнее, чем ангидритовый цемент. Начало схватывания обычно наступает не ранее чем через 2 ч после затворения, конец — через 16—36 ч. Водопотребность составляет 28—32%. Прочность его ниже прочности ангидритового цемента.

Согласно СНиП 1-В, 2—69, высокообжиговый гипс разделяется на три марки (100, 150 и 200) в зависимости от предела прочности при сжатии в 28-суточном возрасте образцов из теста нормальной густоты. Так же, как и ангидритовый цемент, высокообжиговый гипс в начальный период твердения (до 1—2 месяцев) должен находиться во влажном состоянии. Твердение высокообжигового гипса происходит лишь тогда, когда частицы вяжущего материала тесно соприкасаются друг с другом, поэтому твердеющую массу следует уплотнять трамбованием. Твердение высокообжигового цемента сопровождается незначительной усадкой.

Из всех гипсовых вяжущих высокообжиговый гипс отличается наиболее высокой водо- и морозоустойчивостью. Иногда его называют гидравлическим гипсом. Повышенная водостойкость объясняется повышенной плотностью и меньшей водопроницаемостью. Однако, как и все гипсовые вяжущие, эстрихгипс является воздушным вяжущим.

Высокообжиговый гипс отличается повышенной стойкостью к истиранию и поэтому чаще всего применяется для бесшовных полов и подготовок под линолеум.

Таблица 26.

Прочность гипсовых вяжущих (кгс/см^2) в 28-суточном возрасте

Вяжущее	Максимум		Минимум		Среднее	
	при растяжении	при сжатии	при растяжении	при сжатии	при растяжении	при сжатии
Строительный гипс	25	180	10	80	15	150
Высокопрочный гипс	50	400	25	150	35	275
Ангидритовое вяжущее	70	650	25	220	45	435
Высокообжиговый гипс	25	200	10	100	20	150

Для сравнения прочности различных гипсовых вяжущих в табл. 26 приводятся данные об их прочности в тесте через 28 суток воздушного твердения (по П. П. Будникову и С. П. Зорину).

Безобжиговый гипсовый цемент

Безобжиговый гипсовый цемент представляет собой продукт тонкого помола природного гипсового камня.

Физико-химической основой получения гипсового цемента является способность высокодисперсных частиц двуводного гипса давать пересыщенные растворы, которые способствуют перекристаллизации гипса и возникновению кристаллизационной структуры твердения, обеспечивающей значительную прочность. Безобжиговый гипсовый цемент довольно медленно схватывается. Процесс твердения его характеризуется усадочными явлениями. Усадка колеблется от 2 до 4% в зависимости от тонкости помола вяжущего. От тонкости помола гипсового камня зависит прочность. При грубом помоле процесс твердения не происходит. Работами П. П. Будникова, Л. Г. Гулиновой и В. А. Ипатьевой установлено, что для получения цемента с пределом прочности при сжатии $200\text{--}300 \text{ кгс/см}^2$ тонкость помола должна быть такой, чтобы через сито с 10000 отв/см^2 (№ 0053) проходило не менее 90% навески. Водопотребность гипсового цемента значительно меньше водопотребности строительного гипса и составляет 18—22%.

Изделия из гипсового цемента формуют методами трамбования, вибрирования, вибропроката. После формования изделия выдерживают в камере вызревания при комнатной температуре 2—3 дня, а потом сушат в естественных условиях или в сушильных агрегатах (при температуре не выше 60°C).

После 28-суточного твердения прочность изделий не увеличивается. Для ускорения процессов перекристаллизации в вяжущее можно вводить NaHSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Чтобы повысить водостойкость изделий, в гипсовый безобжиговый цемент, как и в строительный гипс, вводят доменные гранулированные шлаки, кирпичный бой, доломитовую пыль.

Глава V

ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТЬ

Воздушной известью называется вяжущее, получаемое умеренным обжигом (не доводимым до спекания) карбонатных пород, которые содержат до 8% глинистых примесей.

Воздушная известь бывает следующих видов: а) негашеная (комовая) — продукт обжига карбонатных пород; б) негашеная молотая — продукт помола извести комовой; в) гидратная пушонка — порошкообразный продукт гидратации негашеной извести.

Воздушная известь обеспечивает твердение и сохранение прочности строительных растворов в воздушно-сухих условиях.

§ 1. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для производства извести применяются, как правило, горные породы, состоящие из карбоната кальция. Карбонат кальция встречается в природе в виде двух кристаллических разновидностей — кальцита и арагонита.

Кальцит, или известковый шпат, кристаллизуется в виде ромбоэдров и скаленоздров тригональной сингонии. Элементарная ячейка кальцита содержит две молекулы и имеет форму гранецентрированного ромбоэдра (рис. 25). Твердость его по десятибальной шкале равна трем, плотность — примерно $2,7 \text{ г/см}^3$. Кристаллы кальцита имеют совершенную спайность по трем направлениям. Кальцит обладает высоким двулучепреломлением ($N_g = 1,658$, $N_p = 1,486$) и его прозрачные, чистые, хорошо ограненные кристаллы, которые называются исландским шпатом, применяются для изготовления оптических приборов (например, для призм Николя поляризационных микроскопов).

Арагонит кристаллизуется в ромбической сингонии, имеет твердость 3,5—4,0, плотность $2,9\text{—}3,0 \text{ г/см}^3$. Спайность арагонита в отличие от кальцита выражена слабо. Арагонит обычно встречается в плотных натечных массах (оникс). Выделяется эта порода, как правило, из горячих источников. При температуре 400°C арагонит переходит в кальцит. В гидротермальных условиях образуется близкий по структуре к арагониту $\mu\text{-CaCO}_3$ — ватерит. П. Бриджмен открыл еще две модификации: KIII и KIV. Они стабильны лишь при очень высоких давлениях ($P > 10000 \text{ ат}$). Температура плавления кальцита при давлении 110 ат равна 1289°C . В системе $\text{CaO—CO}_2\text{—CaCO}_3$, по данным В. Петери, жидкая фаза появляется при температуре 1230°C и давлении $40,3 \text{ ат}$. Растворимость кальцита в воде при 25°C равна $0,01433$, арагонита — $0,01528$, химически осажденного CaCO_3 — $0,0011 \text{ г/л}$. Теплота превращения арагонита в кальцит равна 48 кал/моль .

Известковые породы являются осадочными образованиями органического или химического происхождения.

Органогенные известняки образовались в различные геологические эпохи из скоплений раковин и панцирей моллюсков и корненожек, сцементированных тонкодисперсным кальцитом.

Химические известняки выделились в твердой форме из водного раствора гидрокарбоната кальция вследствие перехода его в карбонат. В результате процессов метаморфизма из осадочных известняков образовался мрамор.

Цвет известковых пород зависит от примесей. Чистые известняки обычно белого цвета. Примеси оксидов железа и марганца окрашивают их в желтоватые, бурые, красноватые тона, примеси углистых веществ — в серые и даже черные. Наиболее характерными примесями в известняках являются карбонат магния, кремнезем, глинистые вещества, гипс, пирит. В небольшом количестве встречаются соединения фосфора.

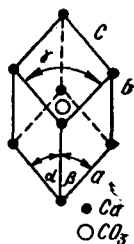


Рис. 25. Элементарная ячейка кальцита.

При содержании глинистых примесей от 8 до 25% известняки называются мергелистыми, при содержании карбоната магния от 5 до 20% — доломитизированными и от 25 до 45% — доломитами. Доломитизированные известняки и доломиты отличаются матовой поверхностью.

Карбонатные породы для производства извести по химическому составу разделяются на пять классов согласно ГОСТу 5331—63 (табл. 27).

По структуре известняки подразделяются на: кристаллические зернистые, мраморовидные, плотные тонкозернистые, оолитовые, состоящие из отдельных сцементированных шаровидных образований, внутри которых находятся песчинки или пустоты, известковые туфы — ноздреватые породы, образовавшиеся из выпавшего в осадок карбоната кальция, известняки-ракушечники, состоящие из отдельных сцементированных карбонатом кальция ракушек, землиторыхлые — мел, доломитизированные и доломиты.

Таблица 27

Требования к химическому составу
карбонатных пород

Класс карбонатных пород	Состав породы, %			Продукт обжига
	CaCO ₃ , не менее	MgCO ₃ , не более	Глинистые примеси, не более	
А	90	4	3	Маломagneзиальная жирная известь
Б	90	7	3	То же
В	85	7	8	Маломagneзиальная тощая известь
Г	47	48	8	Доломитовая известь
Д	72	8	20	Гидравлическая известь

Кристаллические зернистые и плотные известняки имеют предел прочности при сжатии от 200 до 1200 кгс/см² при объемной массе 2400—

2800 кг/м³. Прочность некоторых сортов мрамора достигает 3000 кгс/см². Оолитовые известняки, известковые туфы и ракушечники имеют предел прочности при сжатии от 5 до 500 кгс/см², при объемной массе 1000—1800 кг/см³. Карьерная влажность известняков колеблется в пределах 3—10%, а мела — 15—25%.

Все разновидности известняков, за исключением мрамора, который идет на отделочные работы, применяют для производства извести. Оолитовые известняки, туфы и ракушечники используются как стеновые и отделочные материалы. Известняки являются основным сырьем для производства цемента.

Физические свойства сырья (прочность, истирание) определяют выбор агрегата для обжига, а химический состав и количество примесей — температуру обжига.

Месторождения известняков встречаются во всех геологических системах от кембрия до четвертичных отложений и распределены на территории СССР довольно равномерно. Известны месторождения известняков под Москвой, мела у Белгорода, Новгород-Северского, станции Лиски Брянской области, оолитовых известняков и ракушечников в Одесской области. Химический состав некоторых известняков приведен в табл. 28.

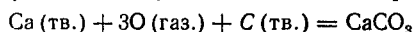
Химический состав известняков

Месторождение	Содержание оксидов, %						
	П. п. п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂
Елецкое (плотный известняк) . . .	42,85	1,72	0,63	0,19	53,95	0,52	0,08
Ленинградская область (известняк угловских карьеров)	42,75	0,68	1,51	0,48	53,33	0,64	—
Московская область (известняк)	42,46	3,34		0,19	53,25	0,59	—
Щуровский район (доломитизированный известняк)	42,00	5,37	2,22	0,86	35,60	13,57	—
Брянское (мел)	43,56	1,00		0,9	53,40	0,48	—
Вольское (мел)	43,40	0,76		0,65	54,70	0,72	0,07
Новгород-Северское (мел)	43,01	1,40	0,54	0,11	53,69	—	—
Белгородское (мел)	43,71	—		0,86	54,88	0,53	—
Одесское (известняк-ракушечник)	42,40	0,5		3,80	52,75	0,65	—
Бахчисарайское (рыхлый известняк)	41,44	5,06		0,34	52,52	—	—

§ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ИЗВЕСТНЯКОВ

Основным технологическим процессом при получении извести является обжиг известняка. От него зависят свойства конечного продукта. Поэтому вопросам диссоциации карбоната кальция в научной литературе посвящено очень много исследований.

Теплота образования CaCO_3 из элементов по реакции



равна 289000 кал/моль.

Процесс диссоциации CaCO_3 происходит, как и любая реакция разложения, с поглощением тепла. Так как процесс диссоциации CaCO_3 — типичная обратимая реакция, то ее направление зависит от температуры и парциального давления CO_2 .

Изменение теплосодержания системы ΔH реакции при постоянном давлении в зависимости от температуры по закону Кирхгофа выражается уравнением:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (1)$$

где ΔC_p — разность теплоемкостей конечных и начальных продуктов. Температурная зависимость теплоемкостей веществ, участвующих в реакции, выражается следующими уравнениями:

$$C_{p, \text{CO}_2} = 7,0 + 7,1 \cdot 10^{-3}T - 1,86 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_{p, \text{CaCO}_3} = 14,75 + 18,2 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_{p, \text{CaO}} = 11,05 + 1,1 \cdot 10^{-3}T;$$

$$\Delta H \text{ при } 298^\circ \text{K} = 45520 \text{ кал.}$$

Подставив эти значения в уравнение (1), получим

$$\Delta H_T = 41967 + 3,30T - 5 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,62 \cdot 10^{-6}T^3. \quad (2)$$

По закону действующих масс константа равновесия реакции будет равна:

$$K_p = \frac{C_{CaO} \cdot C_{CO_2}}{C_{CaCO_3}}, \quad (3)$$

где C_{CaO} , C_{CO_2} и C_{CaCO_3} — концентрации участвующих в реакции веществ, г-моль/л.

Концентрации C_{CaCO_3} и C_{CaO} в единице объема постоянны. Поскольку это твердые вещества, концентрация газа может быть выражена его парциальным давлением, то есть $C_{CO_2} = P_{CO_2}$, поэтому

$$K_p = P_{CO_2} = \varphi(T). \quad (4)$$

Для расчета равновесного состава при различных температурах необходимо найти явный вид функции $\varphi(T)$ в уравнении (4).

Константа равновесия связана со стандартным значением изобарного потенциала уравнением:

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{CO_2}.$$

Интегрируя уравнение

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta Z_T^0}{T} \right) = - \frac{\Delta H_T^0}{T^2}$$

с учетом выражения (2), получим:

$$\Delta Z^0 = 41967 - 3,3T \lg T + 5 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,31 \cdot 10^{-6}T^3 + IT.$$

Для определения константы интегрирования I воспользуемся экспериментально найденным значением T , при котором $P_{CO_2} = 1 \text{ ат}$. При $t = 908 \pm 6^\circ \text{C}$, $I = -26$. Поэтому

$$\lg P_{CO_2} = \frac{-9160}{T} + 1,66 \lg T - 1,09 \cdot 10^{-3}T + 6,8 \cdot 10^{-8}T^2 + 5,69.$$

Для температур, имеющих практическое значение, обычно используется приближенное выражение

$$\lg P_{CO_2} = \frac{-9300}{T} + 8,4.$$

Графическая зависимость P_{CO_2} от T изображается в виде восходящей кривой (рис. 26).

Диссоциация $CaCO_3$ начинается уже при 600°C ; при температуре около 900°C упругость паров CO_2 достигает 1 ат и разложение происходит интенсивно. Температура диссоциации карбоната кальция, опре-

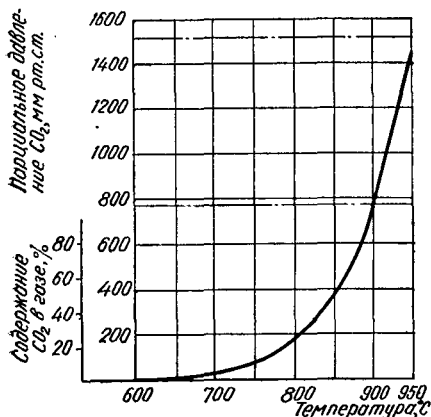


Рис. 26. Зависимость между температурой разложения $CaCO_3$ и парциальным давлением CO_2 .

деленная различными авторами, существенно отличается. Так, по Ле Шателье она равна 812°C , по Смит и Адамсу 897°C , по Байкову 908°C , по Хедвалу $910\text{--}928^{\circ}\text{C}$. Такая разница объясняется тем, что, несмотря на постоянную температуру, величина P_{CO_2} изменяется в зависимости от степени дисперсности CaCO_3 . Чем более крупнодисперсны кристаллы CaCO_3 , тем при более высокой температуре достигается упругость паров CO_2 , равная 1 ат . Так, температура разложения мела, состоящего из очень мелких кристаллов, равна $892\text{--}895^{\circ}\text{C}$, а крупнокристаллического мрамора — 921°C (табл. 29).

На температуру разложения карбоната кальция, по данным Г. П. Попова, влияет температура газового потока. Так, при температуре газового потока 900°C температура разложения мела Райгородского месторождения составила 824°C , а при 1213°C — соответственно 903°C .

С. В. Потапенко, исследовав разложение природных карбонатов, пришел к выводу, что небольшие количества SiO_2 , Fe_2O_3 не влияют на температуру разложения. И только в образце, содержащем $18,42\%$ SiO_2 , начало разложения снижается и характер кривой изменяется.

В настоящее время механизм процесса диссоциации характеризуется следующими стадиями: а) разрушение частиц CaCO_3 с образованием пересыщенного раствора CaO в CaCO_3 ; б) распад пересыщенного раствора с образованием кристаллов CaO ; в) десорбция, а затем диффузия газа.

Диссоциация карбонатов начинается с распада тех ионов, в которых группы CO_3^{2-} накопили запас кинетической энергии, достаточный для отрыва O^{2-} от аниона. Так как молекула CO_2 обладает сравнительно большими размерами, то удалить ее из глубинных слоев решетки за счет диффузии трудно. Длительное пребывание CO_2 в ближайшем соседстве с ионами O^{2-} приводит к неизбежному образованию исходного CO_3^{2-} . Наиболее легко происходит удаление CO_2 с поверхности кристалла, где ионы CO_3^{2-} испытывают одностороннее деформирующее действие катионов. Диффузия O^{2-} внутрь твердого тела происходит труднее, чем удаление CO_2 в газовую фазу. По мере накопления ионов O^{2-} в поверхностном слое карбоната образуется пересыщенный раствор CaO в CaCO_3 . Появляются зародыши новой фазы. Скорость их образования тем меньше, чем крупнее и правильнее кристаллы исходного CaCO_3 . На границе раздела CaO и CaCO_3 облегчается процесс распада CO_3^{2-} . Отпадает необходимость образования новых зародышей, и дальнейший процесс увеличения количества новой фазы происходит за счет роста ранее возникших зародышей, хотя наряду с этим образуются также новые зародыши. Таким образом, с появлением раздела фаз

Таблица 29
Температура разложения природных карбонатов кальция при $P = 1\text{ ат}$ (по К. Г. Попову)

Месторождение	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$
Райгородское (мел)	892
Голосниковское (мел)	895
Голубковское (известняк)	900
Еленевское (кальцит)	911

увеличивается скорость реакции. Но со временем отдельные поверхности раздела, возникшие вокруг начальных активных центров, сближаются, общая поверхность уменьшится и скорость реакции, достигнув максимального значения, соответствующего наибольшей поверхности раздела, уменьшится. Замедлению процесса будет способствовать также и утолщение слоя продукта реакции CaO , затрудняющего диффузию CO_2 .

При обжиге происходят изменения структуры — ромбоэдрический структурный элемент CaCO_3 превращается в кубический CaO . Размеры структурного элемента CaCO_3 составляют $6,36 \text{ \AA}$, а размер элемента

CaO — лишь $4,80 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Плотность кальцита равна $2,72 \text{ г/см}^3$, следовательно, 1 г его занимает объем $0,36 \text{ см}^3$. При обжиге из 1 г кальцита образуется $0,56 \text{ г}$ CaO . Плотность CaO равна $3,4 \text{ г/см}^3$. Следовательно, объем, занимаемый ею, равен $0,16 \text{ см}^3$, то есть в 2,25 раза меньше объема исходного кальцита. В действительности же объем получаемой известки лишь немного меньше объема известняка. Поэтому куски известки отличаются повышенной пористостью.

При повышении температуры обжига происходит рост кристаллов

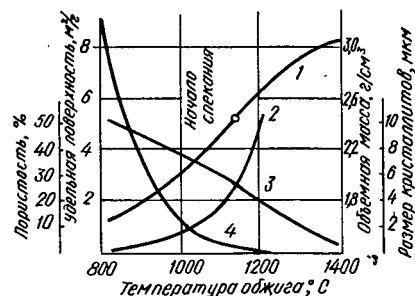


Рис. 27. Зависимость свойств известки от температуры обжига:

1 — объемная масса; 2 — размер кристаллов; 3 — пористость; 4 — удельная поверхность.

CaO . Так, при 900°C размер их составляет $0,5\text{--}0,6 \text{ мкм}$, при 1000°C — $1\text{--}1,5 \text{ мкм}$, при 1100°C — $2,5 \text{ мкм}$. Выше 1200°C наступает спекание; пористость и удельная поверхность резко снижаются. Плотность тоже повышается с $2,75$ при 800°C до $3,3$ при 1200°C и $3,4 \text{ г/см}^3$ у плавленной CaO (рис. 27). Наибольшей активностью и скоростью гашения характеризуется известь, обожженная при $900\text{--}1000^\circ \text{C}$. Известь, обожженная при более высокой температуре, характеризуется замедленной скоростью гашения. Рентгеноструктурный анализ образцов, обожженных при разных температурах, подтверждает, что во всех случаях CaO сохраняет кубическую кристаллическую решетку. Параметры этой решетки, по данным Н. А. Торопова и И. Г. Лугининой, при повышении температуры обжига с 900°C до 1400°C снижаются от $4,840$ до $4,796 \text{ \AA}$, то есть на $0,05 \text{ \AA}$. Такое небольшое сжатие ячейки связано, по-видимому, с удалением остатков газа. Это сжатие и объясняет снижение активности CaO , обожженной при высоких температурах.

Процесс спекания протекает во времени, причем каждой температуре соответствует определенное состояние кристаллической решетки, а следовательно, определенная реакционная активность CaO . На процессы спекания и рекристаллизации оказывают большое влияние примеси, которые входят в состав известняка. Некоторые примеси образуют легкоплавкие соединения в порах, тем самым способствуя

или препятствуя процессу спекания. Как показали исследования Г. В. Куколева и И. Е. Дудавского, такие легкоплавкие добавки, как Na_2O и K_2O , значительно ухудшают спекание, хотя содержание расплава в массе и увеличивается; оксиды алюминия и железа, наоборот, способствуют процессу спекания.

В природных карбонатах кальция наиболее распространенными примесями являются кремнезем SiO_2 , полуторные оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 , сульфат кальция CaSO_4 и карбонат магния MgCO_3 .

Кремнезем является постоянным спутником карбонатных пород. Обычно в этих породах содержится от 2 до 5% кремнезема. Он представлен отдельными включениями, а также равномерно распределен в породе в виде тонкодисперсного песка и входит в состав глинистых примесей. Уже при температуре 800°C тонкодисперсный кварц реагирует с CaO , давая силикаты кальция, которые являются тугоплавкими соединениями и при температурах, характерных для известково-обжигательных печей, не плавятся, но могут растворяться в жидкой фазе.

Al_2O_3 и Fe_2O_3 образуют соответствующие алюминаты $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и ферриты $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ кальция. Особенно большое влияние на обжиг оказывают примеси Fe_2O_3 , так как образующиеся ферриты сами являются легкоплавкими соединениями и снижают температуру плавления соответствующих систем, что в свою очередь приводит к образованию крупнокристаллического, малоактивного оксида кальция. Образование значительного количества расплава приводит к возникновению приваров («козлообразованию») в печи. Отрицательно влияют оксиды железа и на стойкость футеровки.

Даже незначительные примеси гипса отрицательно влияют, так как способствуют образованию жидкой фазы и резко замедляют скорость гашения готового продукта.

Примеси MgCO_3 существенно влияют на температуру обжига. Процесс разложения MgCO_3 начинается значительно раньше, чем процесс разложения CaCO_3 . Полная диссоциация MgCO_3 происходит уже при температуре $600\text{--}650^\circ\text{C}$. Однако процессы спекания и рекристаллизации MgO происходят значительно интенсивнее, чем процессы спекания и рекристаллизации CaO . Уже при температуре $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ образуется намертво обожженная MgO , которая реагирует с водой лишь при очень тонком измельчении, и процесс ее гашения может начаться в уже затвердевшем изделии, вызывая опасные деформации.

Как уже указывалось, процесс разложения CaCO_3 сопровождается поглощением тепла. Поэтому для обеспечения непрерывности процесса разложения в систему все время подводят тепло, поддерживающее температуру разложения. В противном случае процесс может приостановиться. Так как реакция разложения карбоната кальция равновесна, то для того чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалить выделяющийся CO_2 , то есть снижать его парциальное давление. Объем CO_2 , выделяющегося при разложении 1 кг CaCO_3 , равен при температуре 1200°C примерно $1,2\text{ м}^3$. Если же учесть, что в печи, где обжигается известняк, образуется еще и большое количество газообраз-

ных продуктов горения топлива, водяных паров, выделяющихся при сушке обжигаемого сырья и топлива, азота из подаваемого для сжигания топлива воздуха, то объем газов, которые необходимо удалить, увеличится примерно в пять раз.

Скорость реакции разложения зависит от температуры, степени удаления системы от равновесного состояния. При температуре 900°C скорость реакции невелика, но в дальнейшем она резко возрастает. Одновременно с окончанием реакции диссоциации в одном слое куска CaCO_3 в другом возникает аналогичная реакция, которая распространяется и отделяет декарбонизованную зону от зоны реакции. Скорость продвижения зоны разложения обжигаемого известняка, по данным Фернеса, является логарифмической функцией температуры:

$$\lg R = 0,003145t - 3,3085,$$

где R — скорость продвижения зоны разложения, см/ч ; t — температура окружающей среды, $^{\circ}\text{C}$.

Уравнение Фернеса является приближенным, так как в нем не учтено влияние формы и размера кусков. Все же формулу Фернеса можно использовать для практических расчетов, так как расхождение между экспериментальными и расчетными данными незначительное.

При температуре 950°C скорость продвижения зоны разложения равна примерно 5 мм/ч , а при 1150°C — 20 мм/ч .

Скорость продвижения зоны разложения определяет длительность пребывания кусков материала в зоне обжига. Для того чтобы при температуре 1150°C полностью разложился кусок известняка размером 40 мм , необходимо затратить 1 ч ($\frac{40}{2 \cdot 20} = 1$), а для кусков 150 мм —

$3,75 \text{ ч}$ ($\frac{150}{2 \cdot 20} = 3,75$). Поэтому при загрузке печей стремятся к тому, чтобы куски были как можно более однородными по размеру. Иначе мелкие куски, уже обожженные, будут длительное время занимать объем печного пространства. На практике размер наибольших кусков не должен превышать размер наименьших кусков более чем в два раза. На заводах, где есть несколько обжигательных печей, наиболее рационально для каждой из них давать определенную фракцию известняка.

На скорость разложения CaCO_3 влияет парциальное давление CO_2 . Чем меньше концентрация CO_2 в окружающей среде, тем выше скорость разложения. Что касается влияния водяных паров, то некоторые исследователи (Ц. А. Иоффе, В. Н. Юнг) считают, что они оказывают каталитическое действие на процесс разложения CaCO_3 . Другие же (Гей-Люссак, Азбе, Вурер) объясняют ускоренное разложение CaCO_3 в присутствии водяных паров тем, что подобно другим инертным газам они снижают парциальное давление CO_2 .

Таким образом, выбор температуры обжига известняка определяется многими факторами. Чем выше плотность обжигаемого сырья и его чистота, тем выше должна быть температура обжига. На практике чистые плотные известняки обжигают при температуре 1200 , а иногда и 1300°C . Известняки, содержащие значительное количество глинистых

примесей, и мягкие известняки обжигают при температурах 1050—1150° С, а содержащие значительное количество магнизальных примесей, — при 900—1000° С. Доломит обжигают даже при 800° С. Время пребывания известняка в зоне обжига зависит от размера кусков и температуры обжига.

§ 3. ИЗВЕСТКОВО-ОБЖИГАТЕЛЬНЫЕ ПЕЧИ

Обжиг известняка в настоящее время осуществляется в шахтных и вращающихся печах, в кипящем слое, а также во взвешенном состоянии.

Наибольшее распространение как в нашей стране, так и за рубежом получили шахтные печи, которые достаточно просты в эксплуатации, не требуют очень больших капиталовложений на строительство, экономичны в теплотехническом отношении. Недостатком шахтных печей является их относительно невысокая производительность (по сравнению с вращающимися печами), а также то, что в них нельзя обжигать мелкие фракции (как правило, минимальный размер кусков известняка должен быть не менее 40 мм и лишь в печах специальной конструкции можно обжигать куски известняка размером 10—20 или 20—40 мм). Шахтные печи непригодны и для обжига легкокирирующегося сырья — мела, ракушечника.

В шахтных печах можно применять различное топливо: уголь, газ, нефть. В зависимости от свойств твердого топлива шахтные печи подразделяются на пересыпные, куда оно загружается вместе с обжигаемым материалом, и печи с выносными газовыми или полугазовыми топками, где происходит предварительное полное сжигание топлива или его газификация.

В пересыпных печах применяется топливо с небольшим количеством летучих — антрацит, кокс, тощие сорта каменного угля (короткопламенное топливо).

В печах с выносными топками желательно применять топливо с большим количеством летучих — длиннопламенные угли, торф, сланцы.

В пересыпную шахтную печь известняк и топливо подают сверху через специальное загрузочное приспособление. Причем во избежание приваров топливо загружают на расстоянии 200—300 мм от стен. Воздух, необходимый для сгорания топлива, подводят в печь снизу. Обожженную известь выгружают непрерывно специальными механизмами. В настоящее время все печи работают на принудительной тяге. Тяга создается дымососом. Большая часть печей работает под разрежением. Искусственное дутье применяют значительно реже. В некоторых печах с помощью вентилятора в верхней части создается разрежение, а в нижней — избыточное давление.

По высоте печь условно можно разбить на отдельные зоны (рис. 28). Первая — зона подсушки топлива и известняка. Здесь удаляется гигроскопическая влага. Зона подсушки в зависимости от влажности материала занимает по высоте 8—12% печного пространства. За ней следует зона подогрева, в которой известняк подогревают до 800—850° С.

Здесь топливо не только подогревается, но и «коксуется». Кислород в этой зоне отсутствует, поэтому летучие вещества, выделение которых начинается при температуре 250°C и наиболее интенсивно происходит при температуре $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$, не сгорают. Потери с летучими при сжигании антрацита достигают 8,5%, а при сжигании кокса — 2% теплотворной способности топлива. Поэтому в пересыпных печах нельзя

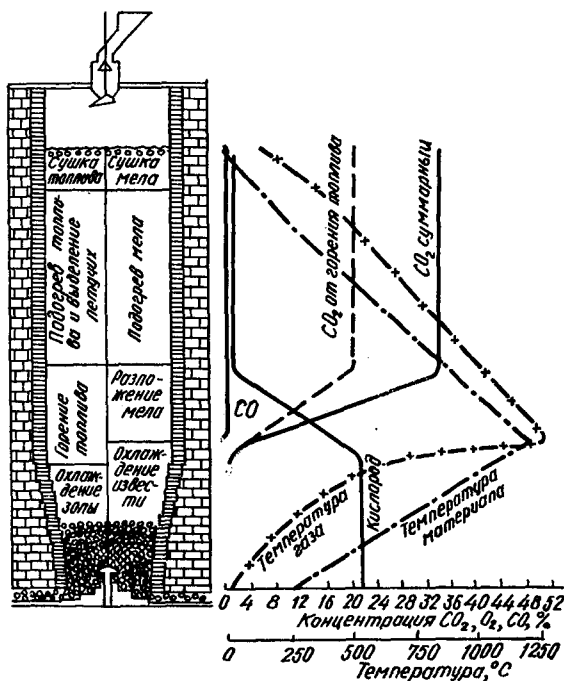
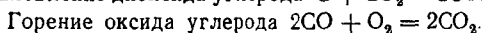
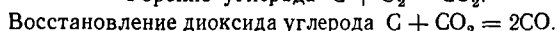
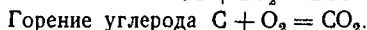
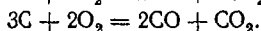
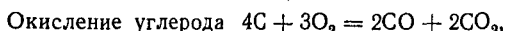


Рис. 28. Схема расположения зон, изменения состава и температуры газов по высоте печи.

использовать топливо, содержащее большое количество летучих. Зона подогрева является самой большой по длине и занимает до 40% печного пространства. За зоной подогрева следуют зона горения топлива и зона разложения известняка. Зона горения топлива несколько длиннее, чем зона разложения известняка, так как часть топлива сгорает ниже зоны разложения. Максимальная температура достигается на границе между зоной обжига и зоной охлаждения известки.

В зоне горения топлива происходят следующие реакции (по биреакционной схеме, предложенной З. В. Чухановым):



В продуктах горения всегда содержится некоторое количество CO (1,0—1,5%), который не догорает и уносится из печи с дымовыми газами.

В зоне охлаждения известки имеет температуру примерно $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$.

Удельный расход топлива в пересыпных печах составляет 13—16% веса обожженной известки. Производительность шахтных печей на современных заводах 30—200 т/сутки. В пересыпные печи загружают, как правило, куски известняка размером 60—150 мм. Отношение среднего размера кусков топлива к среднему размеру кусков известняка

обычно равно от 0,5 : 1 до 1 : 1. В пересыпных печах известь загрязняется золой топлива.

При использовании длиннопламенного топлива применяются печи с выносными топками. Топки бывают двух видов: полного сгорания и полугазовые. В топки полного сгорания топливо загружают тонким слоем, где оно полностью сгорает до CO_2 , и продукты сгорания с температурой 1100—1300° С поступают в шахтную печь. В таких печах расход угля достигает 25% от веса извести. В полугазовых топках, в результате того, что топливо загружают высоким слоем и подают недостаточное количество кислорода, происходит неполное сгорание. Полу-газ, то есть газ, содержащий значительное количество горючих (H_2 и CO) с температурой 800—1000° С, подают в печь через специальные влеты. Одновременно подают дополнительное количество воздуха. Расход топлива составляет 18—20% от веса извести.

В печах с выносными топками известь чище, однако они имеют более низкую производительность и менее экономичны, что ограничивает их применение. Поскольку подаваемые газы не могут проникнуть в глубь печи больше, чем на 0,9 м, диаметр печей с выносными топками ограничивается — 1,8 м. Печи с выносными топками делают прямоугольной удлиненной формы или с кернами внутри для уменьшения поперечного сечения. Есть печи с выносными топками для обжига мелочи.

Применяют и комбинированный метод, при котором часть топлива вводится в виде крупки с известняком, а часть — сжигается в выносных топках. Имеются также печи, куда топливо в порошкообразном состоянии вводится в смеси с воздухом через специальные трубы на нескольких уровнях. В таких печах получается мягкообожженная известь, а зола легко отделяется от готового продукта.

В газовые печи газ вводят либо в центр шахты печи, либо на разные горизонты по высоте. Второй способ дает возможность поддерживать более равномерную температуру в зоне обжига. Такие печи имеют производительность до 200 *т/сутки*. Расход топлива в них составляет 14—20% от веса извести.

В печах на нефти, которая имеет очень высокую температуру сгорания, для сжигания применяют не чистый воздух, а его смесь с отходящими газами. Нефть сгорает в камере неполного сгорания, развивая температуру 900—1000° С. Горючие газы догорают уже в шахте на значительном ее протяжении по высоте. Работающая по такому принципу печь Азбе (США) расходует 11% топлива. Основные технико-экономические показатели шахтных печей приведены в табл. 30.

В настоящее время в производство внедряются пересыпные шахтные печи производительностью 200—450 *т/сутки* и печи на газообразном топливе производительностью 100, 200 и 500 *т/сутки*.

Вращающиеся печи дают возможность обжигать мелкие фракции, а также мягкие породы и получать мягкообожженную известь. Для обжига используют печи длиной от 30 до 100 м. Чем длиннее печь, тем меньше удельный расход топлива. Для улучшения теплотехнических показателей вращающихся печей за ними устанавливают паровые котлы-утилизаторы, так как температура отходящих газов дости-

Основные показатели работы шахтных печей

Показатели	Типы печей								
	пересыпные			на газообразном топливе			на жидком топливе		с полу-газовым топливом
	Производительность, т/сутки								
50	100	200	50	100	200	30	100	30	
Размеры печи, м:									
высота	18,2	18,0	19,0	18,2	18,0	19,0	19,2	18,0	17,0
внутренний диаметр шахты . .	2,5	3,2	4,3	2,5	3,2	3,74×3,74	2,0×2,0	3,3×3,3	2,94
полезный объем шахты	89,0	143,0	265,0	89,0	143	258			75
Суточный сьем извести с 1 м ² поперечного сечения, т/м ² · сут . . .	10,2	12,5	13,8	10,2	12,5	14,7	8,4	8,8	6,9
Сьем извести с 1 м ³ полезного объема, т/м ³ . . .	0,56	0,7	0,75	0,56	0,70	0,80	0,46	0,5	0,4
Расход условного топлива, кг/т . .	133	133	133	156	156	155	183	184	147

гает 700—800° С. Применяют также подогреватели известняка, и тогда материал поступает в печь с температурой 500—700° С. Подогреватели бывают шахтные и циклонные, в виде конвейерной решетки. Если расход тепла в печи без дополнительных устройств составляет 25—30%, то в печах с подогревателями снижается до 16—20%. Печь снабжается барабанными холодильниками для охлаждения выходящей из нее извести. Производительность печей равна 200—500 *т/сутки*. В дальнейшем будут внедряться печи производительностью до 1000 *т/сутки*.

Преимущество вращающихся печей в полной механизации и автоматизации, а также в том, что в них можно обжигать мягкие породы и шламы, что не допустимо в шахтных печах, при использовании любого вида топлива. Основные технико-экономические показатели вращающихся печей приведены в табл. 31.

Недостатком их по сравнению с шахтными печами является повышенный расход топлива, запыленность отходящих газов, что требует установки пылеуловителей, большой расход металла на 1 *т* мощности, повышенные капиталовложения, значительный расход электроэнергии.

В последнее время ведется разработка других способов обжига, предназначенных для получения извести из мелкокускового и пылевидного материалов. Мелкокусковой материал может обжигаться в кипящем слое в специальной печи. Печь состоит из нескольких камер (2—5), разделенных решетчатыми куполообразными сводами. Сырье поступает в верхнюю камеру по шнековому питателю. Сквозь отвер-

Таблица 31

Основные показатели вращающихся печей для обжига извести

Показатели	Типы печей				
	с внутренним теплообменником	с конвейерной решеткой	с шахтным подогревателем	с циклонным теплообменником	с паровым котлом-утилизатором
Размеры печи, мм:					
длина	118	50	50	50	75
диаметр корпуса	3,6	3,6	3,6	2,7	3,6
Производительность, т/ч	12,5	12,7	12,7	7,5	15,0
Расход условного топлива, кг/т	380	234	204	138	286
Вид сырья	Меловой шлам	Мел	Известняк	Карбонатит	Известняк
Влажность, %	40	16,5	2,0	3,0	4,0
Размер кусков, мм	—	10—25; 25—50	10—20; 20—40	0,088—0,1	25—50
Тип холодильника	Барабанный, 2,3×38 м	Барабанный, 2,5×25 м	Барабанный, 2,5×38 м	Барабанный, 2,5×20 м	Барабанный, 2,5×38 м
Температура выгружаемой извести, °C	150	200	200	200	150
Температура газов на выходе из теплообменного устройства, °C	250	250	430	145	200

ствия в решетке материал не проваливается благодаря тому, что этому препятствуют восходящие токи газов. Высота псевдосжиженного слоя в камере равна 1—1,2 м. Со свода на свод материал перемещается по специальным трубам. В верхних камерах сырье подсушивается, в средних — обжигается, а в нижней — охлаждается. Благодаря интенсивному движению газов материал все время находится в полувзвешенном состоянии, по внешнему виду напоминающему кипение. Трехзонная печь кипящего слоя (ДонНИИЧермет) без зоны охлаждения работает с 1955 г. на Макеевском металлургическом заводе. Производительность этой печи 300 т/сутки, удельный расход топлива — 220 кг/т. Недостатком установки является большой пылеунос (до 30%) и необходимость применения близких по размеру фракций известняка (0,3—2,5; 2,6—10; 3—12 мм).

Для обжига влажного мела в Научно-исследовательском институте основной химии применялся обжиг во взвешенном состоянии в установках с топками полного или неполного сгорания. Измельченный мел поступает в подсушивающую трубу, где он сушится отходящими газами. Одновременно происходит и дальнейшее самоизмельчение его. Неизмельченные частицы мела через сепаратор поступают снова на дробление. Мелкие частицы, отделившиеся в циклоне от газов, подаются в печь, представляющую собой полую трубу. Здесь мел декарбонизируется и с потоком газов известь поступает в циклоны, где осаждается готовый продукт. В настоящее время в печах

для обжига во взвешенном состоянии расход топлива еще очень высок, даже выше, чем во вращающихся печах. Однако по мере их усовершенствования они станут конкурентоспособными, так как дадут возможность осуществлять одновременно подсушку и обжиг пылевидного мягкого сырья.

Во ВНИИСтромпроекте освоена экспериментальная печь фильтрующе-фонтанирующего слоя, являющаяся дальнейшим развитием печи «кипящего слоя». Пылеунос в печи составляет лишь 10%. В дальнейшем такие печи производительностью 200—300 *т/сутки* целесообразно внедрять там, где имеется много отходов в виде мелочи менее 10 мм.

Выбор того или иного агрегата для обжига извести зависит от физико-механических свойств сырья, вида топлива. При обжиге плотного известняка предпочтение отдают шахтным, при обжиге мягких пород — вращающимся печам. Если в известняке содержится много примесей (глинистых или магнезиальных), обжиг лучше всего производить в печах с выносными топками или во вращающихся печах, где легче регулировать температуру.

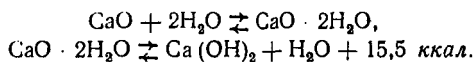
§ 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАШЕНИЯ

Обожженная известь называется комовой или известью-кипелкой. Она является лишь полупродуктом. Для применения в строительстве известь подвергают гашению, переводя ее в гидратную известь, или помолу для получения негашеной молотой извести.

Гашением извести называется процесс взаимодействия ее с водой, при котором она превращается в гидрат.

СаО, как уже указывалось, кристаллизуется в кубический сингонии. Известны две модификации СаО: α и β . α -СаО возникает в результате декарбонизации СаСО₃, β -СаО — в результате дегидратации Са(ОН)₂ при низких температурах. β -СаО более реакционноспособна, но при температурах выше 400° С она переходит в α -СаО. В природе СаО в чистом виде почти не встречается благодаря своей большой склонности к быстрой гидратации.

Согласно современным взглядам взаимодействие извести с водой происходит по следующей схеме:



Образующийся СаО · 2Н₂О метастабилен и быстро переходит в Са(ОН)₂, который называется портландитом. Портландит встречается в природе очень редко, кристаллизуется в гексагональной сингонии, твердость равна 2, обладает совершенной спайностью в одном направлении. Плотность его 2,23 г/см³.

В системе СаО—Н₂О, кроме метастабильного СаО · 2Н₂О, который можно сохранить в устойчивом состоянии, если заморозить реагирующую смесь, существует еще два кристаллогидрата. Са(ОН)₂ · 0,5Н₂О получают при испарении воды из пересыщенных растворов извести; при нагревании выше 70° С он превращается в аморфный гидроксид.

$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (4-6)\text{H}_2\text{O}$ получают при обычной температуре и давлении 2800 ат.

При переходе CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ плотность уменьшается. Поэтому при гашении известь рассыпается в порошок. Благодаря значительному тепловыделению (277 ккал/кг) происходит интенсивный разогрев массы, сопровождающийся парообразованием. Сначала $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется в коллоидном состоянии, которое сохраняется длительное время. В связи с тем, что кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ симметрично заряжены двумя диполями с перекрещивающимися осями, происходит взаимное притяжение разноименно заряженных участков, что приводит к образованию хлопьев (рис. 29).

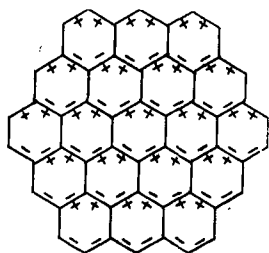


Рис. 29. Схема взаимного притяжения отдельных кристаллитов $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таблица 32

Упругость паров воды при диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при различных температурах

Температура, °C	Упругость паров воды, мм рт. ст.	Температура, °C	Упругость паров воды, мм рт. ст.
369	9,2	468	149
389	17,4	488	234
408	31,5	507	355
428	55,0	527	526
448	92,0	547	760

При гашении извести большим количеством воды образуется водная суспензия с коллоидными свойствами. Такая суспензия содержит положительно заряженные частицы, представляющие собой кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$, окруженные молекулами воды.

Реакция гашения извести является обратимой. При температуре 547° С упругость паров при диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (на CaO и H_2O) равна 1 ат. Однако разложение начинается при более низкой температуре. Зависимость упругости паров воды от температуры приведена в табл. 32.

В начальный период гашения вода соприкасается с зернами извести и интенсивно взаимодействует с поверхностным слоем. На зернах образуется пленка из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая препятствует проникновению воды к внутренним слоям извести, и процесс гидратации постепенно замедляется. Повышение температуры влияет на процесс гашения двояко. С одной стороны, при повышении температуры снижается растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и на зернах еще не прореагировавшей извести образуются более толстые пленки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с другой — процесс диффузии воды через эти пленки к извести резко ускоряется. В результате при повышении температуры на 10° С удваивается скорость гашения.

Зависимость растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от температуры приведена в табл. 33. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ повышается с уменьшением размера частиц. Гедин вывел формулу, связывающую растворимость

(C_{DT}) кристаллов размером D (мкм) с растворимостью бесконечно больших кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2(C_{\infty T})$:

$$\lg \frac{C_{DT}}{C_{\infty T}} = 0,0136 \frac{l}{D}.$$

При помощи этой формулы можно подсчитать, что растворимость кристаллов размером 10 мкм будет в 1,003 раза больше растворимости бесконечно больших кристаллов, размером 1 мкм — в 1,032 раза, размером 0,1 мкм — в 1,368 раза, размером 0,01 мкм — в 13,68 раза. Скорость растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ невелика. Равновесная концентрация

устанавливается при нормальной температуре лишь через 1—2 суток.

Таблица 33
Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в чистой воде
при различных температурах

Температура, °С	Концентрация насыщенного раствора, г CaO на 1000 г воды	Температура, °С	Концентрация насыщенного раствора, г CaO на 1000 г воды
0	1,30	90	0,591
15	1,25	99	0,523
15	1,22	120	0,400
18	1,20	150	0,247
25	1,13	190	0,084
40	1,00	200	0,050
50	0,917	250	0,037
60,8	0,818		

Произведение растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 18° С равно $5,47 \cdot 10^{-6}$. На растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ оказывают большое влияние различные вещества. При введении щелочей (NaOH или KOH) резко понижается растворимость. Это объясняется тем, что при введении в раствор ионов OH^- понижается концентрация ионов Ca^{2+} , так как произведение растворимости должно оставаться постоянным. По аналогии (действие одноименных ионов)

понижается растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и при введении гипса.

Повышается растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе сахара, что связано с образованием хорошо растворимого сахарата кальция. Так, в 10%-ном растворе сахара при 15° С растворимость повышается в 16 раз, при 30° С — в 7 раз. После введения NaCl , KCl , CaCl_2 до определенной концентрации повышается растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что связано с образованием более растворимых оксихлоридов кальция. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии некоторых электролитов приведена в табл. 34.

На процесс гашения большое влияние оказывают различные добавки. Установлено, что электролиты, которые увеличивают растворимость извести или дают при взаимодействии с ней более растворимые вещества, оказывают ускоряющее действие на процесс гашения. К таким добавкам относятся различные хлориды, нитраты (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , NH_4Cl , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.). Добавки, которые при взаимодействии с известью дают труднорастворимые вещества, выделяющиеся на частицах извести в виде пленок, труднопроницаемых для воды, замедляют гашение. К таким добавкам относятся соли серной, фосфорной, шавелевой кислот, а также некоторые другие соли с многозарядными анионами (K_2SO_4 , K_2CrO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Замедлителями гашения извести являются также поверхностно-активные до-

Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии электролитов

Концентрация, г/л									
NaOH	CaO	KOH	CaO	CaSO ₄	CaO	NaCl	CaO	KCl	CaO
0,4	0,96	0,4	1,05	0,706	1,168	30	1,810	30	1,700
1,6	0,49	1,6	0,73	0,951	1,102	60	1,910	60	1,725
2,5	0,516	2,5	0,57	1,773	0,745	120	1,860	120	1,720
5,0	0,281	5,0	0,34	1,811	0,513	240	1,370	240	1,250
8,0	0,09	8,0	0,22	1,852	0,241	Нас. р.*	1,002	Нас. р.*	1,210
20,0	0,02	20,0	0,11	2,07	0,000				

* Нас. р. — насыщенный раствор.

бавки. Их тормозящее действие объясняется тем, что на поверхности зерен извести образуется мономолекулярный ориентированный слой. Кроме того, поверхностно-активные вещества оказывают модифицирующее действие на новую фазу, препятствуют росту и перекристаллизации кристаллов. Ускоряющее действие на процесс гашения извести оказывает также механическое воздействие — перемешивание, вибрарование. Это объясняется тем, что при этих процессах с непрореагировавших частичек сдирается оболочка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Как показывает практика, известь, длительное время хранившаяся на складе, гасится очень медленно. Это объясняется тем, что при длительном лежании начинается самопроизвольное гашение ее за счет влаги воздуха, а затем карбонизация гидратированного слоя, который становится малопроницаемым для воды.

Теоретически для гашения извести необходимо 32,13% воды от веса CaO . На практике для гашения извести используется значительно больше воды, так как часть ее испаряется. В зависимости от того, сколько воды израсходовано для гашения, получают три разных конечных продукта. Если количество воды составляет около 70% от веса извести, получают известь-пушонку, или гидратную известь. Гидратная известь представляет собой тонкий порошок, размер зерен которого примерно 0,01 мм и меньше.

Если воды для гашения берут 200—250%, то получают пластичное известковое тесто. В известковом тесте содержится примерно 50% воды. Если же расходуют еще больше воды, получают известковое молоко.

На процесс гашения извести сильно влияют примеси. Силикаты и алюминаты, образовавшиеся в процессе обжига, при гашении постепенно гидратируются. Но в связи с тем, что гидратация происходит еще до применения извести, они не придают готовому продукту водостойкости. Часть ошлакованных кусков, так называемый пережог, а также неразложившийся CaCO_3 — недожог, не гасятся и остаются в виде балласта. MgO , особенно если известь обжигалась при высоких температурах, гасится значительно медленнее, чем CaO . Гасится он

в отдельных случаях уже в строительном растворе, вызывая нарушение его целостности.

Рыхлая, мягкообожженная известь, содержащая мало примесей, гасится быстрее и дает жирное высокопластичное тесто. Плотная известь с большим количеством примесей гасится медленно и дает тощее малопластичное тесто.

Технологические схемы гашения извести

Получают гидратную известь, как правило, на специальных предприятиях, хотя ее можно получить и непосредственно на строительной площадке.

Заводское производство позволяет механизировать процесс. Однако для транспортирования гашеной извести требуется специальная упаковка ее в бумажные мешки. Гашеную известь удобнее хранить на стройке. Она менее склонна к карбонизации.

Гашение извести в пушонку состоит из следующих процессов.

1. Дробление. Производится в молотковых или ударно-центробежных дробилках, где куски кипелки измельчаются до частиц размером 5—10 мм, что сокращает время гашения.

2. Гашение извести в гидраторах. Для гашения используют гидраторы периодического или непрерывного действия. Чашечный гидратор представляет собой вращающуюся чашу, внутри которой находятся неподвижные лопатки. Если известь жирная, то перед загрузкой в гидратор наливают воду, если тощая, то ее сначала загружают в гидратор, а потом смачивают водой. Излишек воды постепенно испаряется. Процесс гашения в гидраторе длится 15—20 мин, а вместе с выгрузкой — 35 мин. Производительность гидратора 4—5 т/ч.

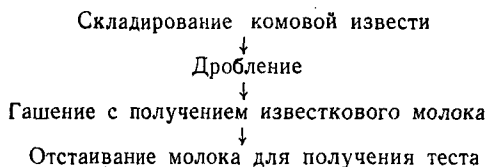
Для непрерывного механизированного гашения извести разработан многобарабанный лопастный гидратор, состоящий из семи барабанов, расположенных друг над другом и соединенных патрубками. В каждом барабане есть вал с лопастями, которые перемешивают известь. Известь увлажняется в верхнем барабане, а затем, перемешиваясь лопастями, перемещается к патрубку и поступает в следующий барабан и таким образом перемещается сверху вниз через все барабаны и тем самым в достаточной мере гасится. Производительность гидратора 5 т/ч.

3. Догашивание в силосах. Так как известь находится в гидраторах относительно недолго, тощая и магнезиальная известь не успевают в них погаситься и направляются в силосы, где вылеживаются в течение 1—2 суток. Здесь происходит догашивание благодаря влаге и теплу самого гасящегося материала. Избыточная влага при этом испаряется.

4. Отсев непогасившихся частиц. Отсев непогасившихся частиц происходит в воздушном сепараторе или на ситах. Непогасившиеся частицы дробятся и попадают опять в силос. Готовую известь-пушонку упаковывают в многослойные бумажные мешки и в таком виде транспортируют на стройку или растворные узлы.

Гашение в тесто. Для получения известкового теста известь гасят большим количеством воды. Затем полученное известковое молоко отстаивается для отделения воды и «вызревает».

В настоящее время широко применяют механизированный способ получения теста по следующей технологической схеме:



Гашение производят в барабанных, лопастных, бегунковых, фрезерных известегасильных машинах. Во многих таких машинах предусмотрена подача горячей воды для ускорения процесса гидратации медленно гасящихся сортов извести. Производительность известегасилок по негашеной извести — 2—2,5 *т/ч*.

§ 5. НЕГАШЕНАЯ МОЛОТАЯ ИЗВЕСТЬ

В 30-х годах рабочий-рационализатор И. В. Смирнов предложил применять в известково-песчаных растворах не известковое тесто, а молотую негашеную известь. Теоретические основы применения и твердения молотой извести разработал Б. В. Осин.

Установлено, что в определенных условиях известь может твердеть в результате перехода CaO в Ca(OH)_2 , то есть за счет реакции гидратации, как и другие вяжущие материалы. При применении извести в виде пушонки или теста реакция гидратации по времени отделена от процесса твердения. Твердение не происходит потому, что при гашении извести в пушонку получается разрыхленная масса, в которой частицы Ca(OH)_2 отделены воздушной прослойкой, а при гашении большим количеством воды образуется тесто, где частички разделены водными пленками. Если количество воды, взятое для гашения, будет большим, чем для получения пушонки, и меньшим, чем для теста, то непосредственно за процессом гидратации будут происходить процессы схватывания и твердения.

При применении молотой негашеной извести необходимо точно соблюдать определенные правила.

Известь должна быть довольно тонко молотой. Остаток на сите № 008 должен составлять не более 10%, а на сите № 063 — не более 2%. Удельная поверхность извести (по ПСХ-2 или поверхностемеру Гипроцемента) должна быть в пределах 3500—5000 $\text{см}^2/\text{г}$. Если известь измельчена грубее, крупные частички в процессе гашения вызовут местный перегрев, парообразование и внутренние напряжения.

Необходимо соблюдать определенное водоизвестковое отношение. Количество воды обычно должно находиться в пределах 100—150% от веса извести и подбираться в каждом отдельном случае экспериментально, учитывая температуру окружающей среды и скорость гидратации извести. Если берут недостаточное количество воды, то в резуль-

тате интенсивного парообразования масса разрыхляется, если много, тесто не схватывается.

Должны применяться меры, предупреждающие резкое разогревание и испарение воды. В связи с тем, что процесс гидратации извести протекает очень быстро, уже в течение часа на каждый килограмм извести выделяется 277 ккал тепла. Поэтому при применении негашеной извести необходимо отводить тепло или вводить замедлители гашения. Они увеличивают длительность выделения тепла, не изменяя общего количества его (табл. 35).

Таблица 35

Влияние некоторых замедлителей на процесс гашения
(по Г. И. Логгинову и В. П. Суховой)

Добавки	Дозировка, %	Максимальная температура гашения, °С	Время достижения максимальной температуры, мин
Без добавки	—	100	3
Сульфитно-спиртовая барда	0,25	88	15
	0,50	73	25
Сапонин	0,5	99	3
	1,0	89,2	20
Глюкоза	0,5	78,5	15

На практике широко применяется сульфитно-спиртовая барда, которую вводят в воду затворения в количестве 0,2—0,5%, а также гипс, который вводят при помоле в количестве 3—5% веса извести. Если известь обожжена неравномерно и содержит как быстрогасящиеся, так и медленногасящиеся частички пережога, то кроме замедлителей, по предложению Б. И. Виноградова, вводят и ускорители гашения, в частности CaCl_2 , NaCl , разбавленную соляную кислоту. Эти ускорители способствуют гидратации силикатов, алюминатов, MgO и повышают прочность растворов и бетонов.

Для равномерного гашения рекомендуется также применять двухступенчатое затворение водой. При этом сначала вводят 80—90% воды, перемешивают и оставляют раствор в спокойном состоянии на час. Затем вводят остальное количество воды, необходимое для достижения нормальной удобоукладываемости, и укладывают раствор в формы, где он уже схватывается и твердеет. Механически воздействовать на известь в течение всего периода схватывания недопустимо, так как это нарушает уже образовавшиеся контакты. Длительность вибрации и перемешивания определяется экспериментально.

Использование негашеной молотой извести имеет положительные и отрицательные стороны. Преимущество негашеной молотой извести перед пушонкой и тестом прежде всего в том, что в тонкомолотой извести используются для твердения силикаты, алюминаты и ферриты, которые в процессе гашения либо идут в отход, либо остаются мертвым балластом в тесте. Создаются более благоприятные условия и для гашения MgO . Поэтому известь, содержащую значительное количество

медленно гасящейся MgO , наиболее целесообразно измельчать. Для изготовления молотой извести можно применять известняки со значительным количеством примесей.

Поскольку частицы молотой извести по сравнению с пушонкой или тестом имеют меньшую удельную поверхность, для затворения растворов и бетонов на молотой извести необходимо меньше воды. А благодаря меньшей водопотребности увеличивается прочность изделий. Кроме того, известь при гидратации связывает 32,13% воды. Поэтому изделия на молотой извести быстрее высыхают и обладают большей плотностью, чем изделия на известковом тесте.

Особенно эффективно применение негашеной извести в смешанных цементах (известково-шлаковых, известково-зольных и других), а также для изготовления бетонов автоклавного твердения (см. гл. XIV).

К недостаткам молотой извести относится то, что при ее помоле выделяется много едкой пыли, в связи с чем ухудшаются условия труда, а также и то, что срок хранения в недостаточно герметичной таре (битуминизированные мешки) составляет лишь 15 суток.

В настоящее время кроме молотой негашеной извести выпускается еще один продукт — карбонатная известь, то есть продукт, получаемый либо совместным помолом извести с карбонатной породой (мелом, известняком), либо помолом неполностью обожженной извести.

Еще Д. И. Менделеев высказал мнение о возможности образования комплексных соединений $CaCO_3 \cdot nCa(OH)_2$ или же гидратированных карбонатов кальция $CaCO_3 \cdot nH_2O$. А. С. Пантелеев экспериментально доказал, что прочность растворов на карбонатной извести в течение месяца сохраняется практически такая же, как и растворов на чистой извести.

Это объясняется тем, что тонкодисперсный $CaCO_3$ уменьшает опасность перегрева и деформаций. Кроме того, кристаллики $CaCO_3$ являются центрами кристаллизации, способствующими образованию в твердеющей извести карбонатов и основных карбонатов типа $CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O$. В качестве карбонатной добавки целесообразно использовать мелочь, получающуюся при добыче известняка и не применяющуюся при обжиге.

Помол извести производится в различных агрегатах в зависимости от свойств измельчаемого продукта. Перед помолом комовую известь следует дробить. Мягкообожженная известь без пережога, недожога и кварцевых примесей хорошо измельчается в валковых, роликовых, бегунковых и маятниковых мельницах, работающих по принципу раздавливания. Эти мельницы расходуют небольшое количество электроэнергии.

Чаще всего применяют для измельчения извести шаровые мельницы. В связи с тем, что известь обладает свойством агрегатироваться и налипать на шары и стенки мельницы, применяют короткие мельницы с отношением диаметра к длине от 1 : 1 до 1 : 2, а тонкодисперсные частицы стараются по возможности удалять из помольного агрегата. Поэтому мельницы работают в замкнутом цикле с одним или даже двумя сепараторами. В сепараторе происходит отделение более круп-

ных частичек, которые возвращаются в мельницу на домол. А готовая фракция уносится из сепаратора воздухом и осаждается в циклонах.

Причины агрегации частичек извести окончательно не выяснены, но установлено, что предварительное хранение комовой извести на складе в течение нескольких дней снижает склонность к агрегации. По одной гипотезе агрегация снижается вследствие уменьшения поверхностной энергии частиц из-за их взаимодействия с парами воды и углекислотой. По другой гипотезе, авторы которой считают, что агрегация возникает в результате образования во время помола на поверхности частиц электростатических зарядов, способствующих притяжению, адсорбция воды уничтожает эти заряды.

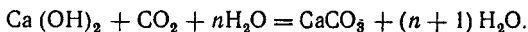
В связи с этим в мельницы при помоле рекомендуется вводить дозированное количество воды в парообразном или в капельно-жидком состоянии, следя за тем, чтобы не образовывалось более 3—4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ибо произойдет комкование материала.

В процессе помола в негашеную молотую известь можно вводить минеральные добавки, большинство из которых повышает водостойкость изделий, не ухудшая остальных свойств. В качестве минеральных добавок применяются доменный и топливный шлаки и золы, вулканическая пемза, туф и пепел, трепел и кварцевый песок. Количество вводимых добавок должно быть таким, чтобы количество активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ было не ниже требований ГОСТа 9179—70. При совместном помоле извести с минеральными добавками наиболее целесообразно применять помол по открытому циклу, так как в сепараторной мельнице из-за различной размалываемости извести и добавки трудно будет добиться постоянного состава готового продукта.

§ 6. ТВЕРДЕНИЕ ИЗВЕСТКОВЫХ РАСТВОРОВ

Твердение растворов на известковом тесте

Процесс твердения известкового теста, в основном, определяется его высыханием, при котором происходит кристаллизация $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Отдельные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе роста переплетаются между собой, склеивают и как бы защемяют песчинки. Процесс кристаллизации происходит медленно, и прочность известковых растворов в течение месяца достигает всего лишь 5—10 кгс/см^2 . Наряду с процессом перекристаллизации происходит также процесс карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии воды:



Этот процесс протекает, в первую очередь, в поверхностных слоях. Карбонизация глубинных слоев длительна, так как, во-первых, количество CO_2 в атмосфере составляет лишь 0,03%, а, во-вторых, образующаяся пленка CaCO_3 обладает низкой проницаемостью. Поэтому в центральной части хорошо уплотненных растворов долгое время сохраняется значительное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Испарение воды из раствора также приводит к увеличению прочности. Карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$

придавал большое значение Д. И. Менделеев. Образование CaCO_3 ведет к повышению прочности и водостойкости изделий. Реакция между кварцевым заполнителем и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при нормальных температурных условиях практически не протекает. Однако, если вместо песка в качестве заполнителя применяются активные добавки (шлаки, молотый недообожженный кирпич и другие), наряду с возникновением карбонатов возможно возникновение и гидросиликатов кальция, повышающих прочность растворов. Образованием значительного количества гидросиликатов, улучшающих сцепление вяжущего с заполнителем, и объясняется высокая прочность древних известково-цемяночных растворов (до $70\text{—}140 \text{ кгс/см}^2$ по данным Б. С. Лысина и Ю. Е. Корниловича). Заметное взаимодействие известки с кварцевым песком возможно также и при введении песка в тонкомолотом состоянии.

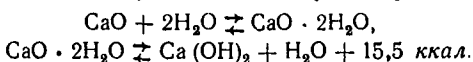
Искусственная карбонизация для повышения прочности известковых растворов использовалась на нескольких предприятиях в послевоенные годы. Исследования по этому вопросу проводили еще в начале XX в. А. А. Байков, а в 1940—1950 гг. П. А. Пшеницын, И. Н. Завьялов, И. П. Ильина и др. Установлено, что карбонизация наиболее интенсивно протекает при влажности изделий 5—8%. При полном высыхании изделий, как и при чрезмерном их увлажнении, процесс затухает. На практике для карбонизации бетонных известково-песчаных блоков в специальные камеры подавали газ с концентрацией CO_2 около 30% из известково-обжиговых печей.

Твердение негашеной молотой извести

Как уже указывалось, молотая известь, затворенная ограниченным количеством воды, проявляет способность к гидратному твердению. При этом происходит постепенное превращение в твердое тело растворов или бетонов из негашеной извести в результате взаимодействия CaO с водой, возникновения и кристаллизации гидратных образований.

Процесс гидратного твердения извести можно условно разделить на следующие этапы:

1. Растворение CaO в воде. Этот процесс происходит очень быстро.
2. Гидратация CaO . По данным современных исследований гидратация происходит с образованием промежуточного соединения:



3. Образование коагуляционной структуры. Поскольку растворимость невелика, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется в коллоидном состоянии. Коллоидные частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ постепенно агрегатируются, создавая коагуляционную структуру.

4. Образование кристаллического сростка. Так как коллоидное состояние термодинамически неустойчиво, происходит процесс кристаллизации. Вначале возникает небольшое количество кристаллических зародышей, затем их количество увеличивается. Потом начинается процесс роста отдельных кристаллов и на определенном этапе происходит взаимное сцепление и срастание некоторых из них.

5. Высыхание, сопровождающееся дальнейшей кристаллизацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и карбонизацией.

Исследования Е. Е. Сегаловой и П. А. Ребиндера показали, что в основе твердения вяжущих материалов лежат два противоположных процесса — создание кристаллического сростка устойчивого гидратного образования и возникновение и частичная релаксация (исчезновение) внутренних напряжений, которые происходят в результате дальнейшего роста более крупных кристаллов и растворения термодинамически неустойчивых более мелких кристаллов. Первый процесс ведет к созданию определенной структуры твердения, благодаря чему происходит рост прочности твердеющего конгломерата. Второй процесс может привести к разрушению уже возникшей структуры и снижению прочности. Особую опасность при этом представляют места, где кристаллическая решетка искажена и поэтому термодинамически мало устойчива. Такие участки имеют более высокую растворимость по сравнению с хорошо выкристаллизовавшимися крупными кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому в уже сформировавшемся камне происходит процесс перекристаллизации, в результате которых растут правильно сформировавшиеся и растворяются мельчайшие кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в местах контактов. Это приводит к возникновению внутренних напряжений и необратимому снижению прочности.

Таблица 36

Изменение пластической прочности
известкового теста в зависимости от
водотвердого отношения

В/Т	Пластическая прочность, кгс/см ²		Спад прочности $\frac{P_{(m)n} - P_{(m)4}}{P_{(m)n}} \cdot 100\%$
	к моменту полной гидратации $P_{(m)n}$	через 4 ч после окончания гидратации $P_{(m)4}$	
0,4	9	9	0
0,5	6	3,8	37
0,6	1,05	0,45	57

Как показали исследования, величина спада прочности зависит от водотвердого отношения (В/Т) в твердеющей пасте. Чем больше это отношение, тем больше спад прочности в уже сформировавшейся структуре твердеющего известкового вяжущего (табл. 36).

Если раствор хранится в сухих условиях, спада прочности не наблюдается, так как вода в порах испаряется и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходит в устойчивый карбонат.

§ 7. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ИЗВЕСТИ

Объемная масса комовой извести в кусках в зависимости от температуры обжига и примесей колеблется от 1600 до 2600 кг/м³, причем более низкая масса соответствует более низкой температуре обжига. Объемная масса молотой извести в рыхлонасыпанном состоянии равна 900—1100, а в уплотненном — 1100—1300, гидратной извести (пушонки) — соответственно 400—500 и 600—700, известкового теста — 1300—1400 кг/м³.

Основные свойства строительной воздушной извести определяются

ГОСТом 9179—70 (табл. 37). Согласно этому стандарту воздушная известь разделяется на кальциевую (до 5% MgO), магнезиальную (от 5 до 20% MgO) и доломитовую (от 20 до 40% MgO).

Таблица 37

Технические требования к строительной воздушной извести
А. Известь негашеная

Показатели	Кальциевая			Магнезиальная и доломитовая		
	Сорт					
	1-й	2-й	3-й	1-й	2-й	3-й
Содержание активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ в пересчете на сухое вещество, %, не менее:						
а) в негашеной извести без добавок	90	80	70	85	75	65
б) в негашеной извести с добавками	64	52	—	64	52	
Содержание активной MgO , %, не более	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)
Содержание CO_2 , %, не более	3	5	8	5	8	11
Содержание непогасившихся частиц в комовой извести, %, не более	7	10	12	10	15	20
Потери при прокаливании, %, не более	5	7	10	7	10	13

Б. Известь гидратная

Показатели	1-й сорт	2-й сорт
Содержание активных CaO + MgO в пересчете на сухое вещество, %, не менее:		
а) в гидратной извести без добавок	67	60
б) в гидратной извести с добавками	50	40
Содержание CO ₂ , %, не более	3	5
Влажность извести, %, не более	5	5
Остаток частиц на ситах, %, не более		
№063	2	2
№ 008	10	10

К молотой негашеной извести кроме требований к суммарному содержанию активных CaO + MgO предъявляются еще и требования по тонкости помола. Остаток на сите № 02 должен быть не более 1%, а на сите № 008 — не более 10%.

Негашеная известь различается и по скорости гашения. К быстро-гасящейся относится известь, имеющая скорость гашения до 8 мин, к среднегасящейся — от 8 до 25 мин и к медленногасящейся — более 25 мин. Важным показателем строительных свойств извести является выход теста, получаемого при гашении 1 кг извести. Высококачественная жирная известь характеризуется выходом теста 2,5—3,5 л/кг и более. У тощей извести выход теста составляет 1,8—2,5 л/кг.

Водопотребность извести большая. На 1 м³ известковых растворов расходуется обычно 300—350 л воды. При применении молотой извести водопотребность снижается, а при применении теста или гидратной извести — увеличивается.

Известь отличается очень высокой пластичностью, что обуславливается ее высокой водоудерживающей способностью и выходом теста. Благодаря пластичности известь придает хорошую удобоукладываемость бетонам и растворам, что повышает производительность труда, улучшает качество кладочных и штукатурных работ.

Известковые растворы на гидратной извести и известковом тесте схватываются и твердеют очень медленно. На 28-е сутки их прочность равняется 5—10 кгс/см². Растворы на молотой извести схватываются в течение 15—60 мин и в возрасте 28 суток имеют прочность до 20—30 кгс/см².

Известь обладает высокой пластичностью, ее нельзя употреблять без заполнителей, так как при высыхании известковое тесто покрывается сеткой трещин. Сцепление извести с кварцевым заполнителем (ее адгезия) выше, чем у многих других вяжущих материалов. Это объясняется тем, что известь по поверхности взаимодействует с заполнителем, при этом образуется плотный и прочный контактный слой.

Если в извести имеется много непогасившихся частиц, то может происходить неравномерное изменение ее объема, в связи с тем, что пережженные частицы будут гидратироваться с увеличением объема в уже затвердевшем тесте и вызывать при этом опасные напряжения.

Известковые растворы характеризуются долговечностью в воздушно-сухих условиях. Карбонизация способствует увеличению стойкости известковых растворов. Во влажной среде они постепенно теряют прочность, особенно при замораживании и оттаивании, в сухом состоянии хорошо переносят низкие температуры, о чем свидетельствует хорошая сохранность известковой штукатурки.

Известь широко применяется в строительстве. Она является местным вяжущим, так как месторождений известняков очень много. Известь используется: для приготовления кладочных и штукатурных растворов (известковых, известково-гипсовых, смешанных известково-цементных), применяемых в воздушно-сухих условиях; для низкомарочных бетонов, применяемых в малоэтажном сельском строительстве, для получения смешанных цементов (известково-пуццолановых, известково-шлаковых); для известковых красочных составов. В последние годы особое значение приобрело использование извести для производства автоклавных материалов (силикатного кирпича, плотных и ячеистых изделий), которые подробно описаны в главе XIV.

Кроме строительства, известь используют во многих других отраслях народного хозяйства, в частности для производства соды, каустика, в нефтехимической, кожевенной, текстильной промышленности, для осветления масел и многих других целей.

В настоящее время для снижения себестоимости извести планируется строительство крупных комбинатов мощностью от 200 до 800 тыс. т извести в год. Наряду с известью они будут выпускать щебень для сельского хозяйства, наполнитель для асфальтобетона.

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ

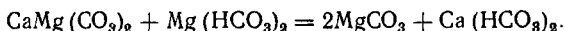
К магнезиальным вяжущим относятся каустический магнезит и каустический доломит, изготовляемые умеренным обжигом природных магнезитов и доломитов. Особенностью этих вяжущих является то, что они затворяются не водой, а водными растворами некоторых солей.

§ 1. СЫРЬЕ ДЛЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

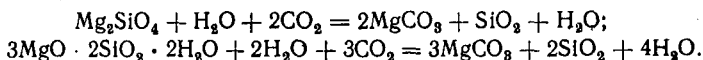
Сырьем для магнезиальных вяжущих являются, в основном, карбонаты. В природе встречаются карбонаты магния $MgCO_3$, двойные карбонаты кальция и магния $CaMg(CO_3)_2$.

Магнезит $MgCO_3$, как и кальцит, кристаллизуется в виде ромбоэдрических кристаллов тригональной сингонии. Цвет магнезита белый с желтоватым или сероватым оттенком, иногда снежно-белый. Встречается и «аморфный» магнезит с характерным фарфоровидным раковистым изломом, кристаллическое строение которого обнаруживается лишь рентгенографически. Твердость магнезита 4—4,5, плотность 2,9—3,1 г/см³. Характерным отличием магнезита от кальцита является то, что он под действием соляной кислоты не вскипает на холоде, а растворяется лишь при нагревании.

По сравнению с кальцитом магнезит в природе распространен значительно меньше. Залежи кристаллического магнезита образовались гидротермальным путем. Они, как правило, встречаются в тех районах, где есть залежи доломита или доломитизированных известняков. Предполагают, что магнезит может выщелачиваться из доломитов горячими щелочными растворами:



Скрытокристаллические разновидности магнезита возникли в результате выветривания ультраосновных пород. Магнезиальные силикаты, содержащиеся в этих породах, под влиянием воды и уголекислоты полностью разрушаются:



При этом магний выделяется в виде гидрокарбоната, который в нижних горизонтах коры выветривания превращается в магнезит.

Вследствие происхождения, в кристаллическом магнезите всегда имеются примеси доломита, а в скрытокристаллическом — примеси свободного кремнезема в виде опала или связанного кремнезема в виде силикатов магния. Кроме того, в магнезите обычно имеются примеси сидерита $FeCO_3$, кальцита и Al_2O_3 .

К месторождениям гидротермального происхождения относится Саткинское, а к месторождениям, образованным при выветривании ультраосновных пород, — Халиловское. Оба находятся на Южном

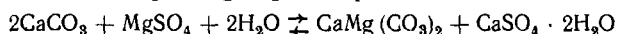
Урале. Мощность пластов магнезита в Саткинском месторождении составляет до 40 м. Магнезит отличается малым количеством примесей CaO , SiO_2 и Fe_2O_3 .

Халиловское месторождение находится в западной части большого змеевикового массива и представляет собой жилы различной мощности длиной до 10 м и шириной 0,05—1,00 м. В халиловском магнезите содержится значительное количество примесей кремнекислоты, а также CaO . Небольшие месторождения кристаллического магнезита встречаются также в других районах Урала (Усть-Катав, Белорецкий завод) и в Сибири (в районе Енисея).

Доломит больше распространен, чем магнезит. Химическая формула доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. По кристаллической структуре он отличается тем, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} попеременно чередуются вдоль тройной оси кристалла. Цвет доломита серовато-белый, иногда с желтоватым, буроватым или зеленоватым оттенком. Твердость 3,5—4, плотность 2,8—2,9 г/см³. По растворимости в HCl он занимает промежуточное положение между кальцитом и магнезитом.

О происхождении доломитов существует много противоречивых мнений. Часть доломитовых месторождений, очевидно, представляет собой химические осадки. Очень часто доломит встречается в древних отложениях докембрийского и палеозойского периодов.

Считают, что доломит мог образоваться в результате химического взаимодействия CaCO_3 и MgSO_4 в морской воде по такой реакции:



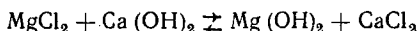
В пользу этой теории свидетельствует то, что доломитовые породы часто сопровождаются залежами гипса, ангидрита. Образовывался также доломит при доломитизации известняков. Месторождения доломита широко распространены вдоль западного и восточного склонов Урала, на Волге, в Донбассе и других районах СССР.

Б р у с и т — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ кристаллизуется в триклинной сингонии. Имеет типичную слоистую структуру. Между двумя слоями гидроксильных групп OH^- лежит слой из ионов Mg^{2+} ; каждый ион Mg^{2+} расположен между шестью гидроксильными ионами и связан с тремя ионами одного слоя и тремя ионами другого. Цвет — белый, твердость 2,5, спайность совершенная в одном направлении, плотность 2,3—2,4 г/см³. Встречается во всех массивах невыветренных серпентинов Урала, Кавказа, Сибири; волокнистая разновидность — в Баженовском месторождении асбеста.

MgO входит в состав многих минералов и встречается в различных горных породах. Для народного хозяйства имеет очень большое значение. В первую очередь магнезиальное сырье идет для получения металлического магния, нужд химической и нефтехимической промышленности, а также для производства высококачественных огнеупоров. Поэтому выпуск магнезиальных вяжущих материалов, несмотря на то, что они обладают рядом ценных свойств, ограничен.

В последние десятилетия ведется большая научная работа по получению оксида магния из морской воды, и, в частности, из рапы ряда озер Присивашья. Здесь уже действует экспериментальная установ-

ка по получению из рапы ценных веществ (бромидов, гидроксида магния и др.). $\text{Mg}(\text{OH})_2$ получается из рапы при осаждении известковым молоком:



Из побочных продуктов промышленности для производства каустического магнезита могут использоваться электронные шлаки, а также пыль, собираемая в пылеосадительных устройствах печей для обжига металлургического магнезита.

§ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЖИГА МАГНЕЗИТА И ДОЛОМИТА

Диссоциация магнезита, по данным А. А. Байкова, начинается уже при 400°C , но быстрое разложение происходит при температуре выше 640°C :



А. А. Байков обнаружил, что при разложении карбоната магния площадки на термограммах получаются не горизонтальные, а наклонные, и высказал предположение, что MgCO_3 образует твердые растворы с MgO .

Упругость паров диссоциации MgCO_3 можно с достаточной точностью определить по формуле:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = \frac{5710}{T} + 1,75 \lg T + 1,09.$$

MgO в зависимости от температуры обжига получается в различном состоянии. При температуре $650\text{--}800^\circ \text{C}$ получается рыхлый порошок, имеющий плотность $2,3 \text{ г/см}^3$. Хотя А. В. Руднева и обнаружила рентгенографически в MgO , обожженном при 800°C , кристаллы периклаза (MgO), однако в световом микроскопе их не видно. Гидратируется такой MgO очень активно. При повышении температуры обжига наблюдается рост кристаллов и происходят процессы их рекристаллизации. Возрастает плотность.

Процесс спекания и рекристаллизации MgO изучали П. П. Будников, П. Л. Володин и С. Г. Тресвятский. Они установили, что в процессе обжига чистого MgO при 800 и 1000°C образуются мельчайшие кристаллы размером $0,05 \text{ мкм}$, при 1200°C — $0,08 \text{ мкм}$, при 1400°C — от 1 до 4 мкм , а при $1600\text{--}1800^\circ \text{C}$ — $9\text{--}11 \text{ мкм}$. Примеси существенно влияют на процесс рекристаллизации и размеры кристаллов. Так, в процессе обжига рапного MgO (из рапы Сиваша) уже при 1200°C наблюдались кристаллы размером 5 мкм . Примеси ионов железа Fe^{3+} также значительно ускоряют спекание. Активность MgO и скорость его гидратации с повышением температуры резко снижается. Об этом наглядно свидетельствует падение удельной электропроводности (κ) при растворении MgO , предварительно измельченного до величины зерен менее 50 мкм (рис. 30), а также количества связанной воды (табл. 38).

Следовательно, для получения активного MgO , способного быстро гидратироваться, магнезит обжигают при температуре примерно

700—750° С. При повышении температуры обжига вяжущие свойства резко ухудшаются. А в процессе обжига при 1400° С получается так называемый намертво обожженный магнезит, который используется в металлургической промышленности для изготовления огнеупоров.

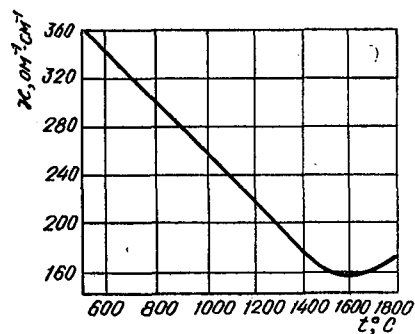


Рис. 30. Зависимость удельной электропроводности растворов MgO от температуры его обжига.

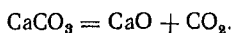
полученной из рапы, рекомендуется проводить при температуре примерно 500° С.

При изучении процессов получения MgO установлено, что в первоначальный период он сохраняет структуру исходного вещества. Так, при разложении $Mg(OH)_2$, получают MgO со слоистой структурой брусита, а при разложении $MgCO_3$ — своеобразные псевдоморфозы, сохраняющие внешние очертания магнезита.

Разложение доломита происходит в интервале температур 700—900° С, причем на термограмме есть два эндотермических эффекта: первый — в интервале температур 720—760° С, второй — при 895—910° С. Следовательно, процесс протекает в две стадии. Относительно того, какие процессы протекают на каждой из стадий, существуют различные точки зрения. Наиболее вероятной, в пользу которой свидетельствуют электронно-микроскопические исследования, является схема диссоциации, при которой на первой стадии образуются MgO и карбонат кальция:



На второй стадии происходит разложение $CaCO_3$:



Плотность металлургического магнезита, или минерала периклаза, 3,5—3,6 г/см³, твердость—5,5. Кристаллизуется периклаз в кубических кристаллах, кристаллическая решетка типа NaCl. В природе периклаз встречается очень редко, так как скорость взаимодействия его с водой и углекислотой достаточно велика. Под действием воды он превращается в брусит или гидромагнезит.

Следует отметить, что MgO получают не только из магнезита, но и из $Mg(OH)_2$. Гидратная вода удаляется при температуре 385—410° С. На практике обжиг $Mg(OH)_2$,

Таблица 38

Степень гидратации MgO, обожженного при различных температурах (по количеству связанной воды), %

Срок гидратации, сутки	800° С	1200° С	1300° С	1400° С	1800° С
1	75,4	66,48	14,62	4,72	3,95
3	100,0	—	38,15	9,27	14,12
30	99,82	94,76	69,50	32,80	36,40

Существуют также предположения, что кроме MgO на первой стадии диссоциации образуется также твердый раствор карбонатов $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{CaCO}_3$ либо основной карбонат $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$. Однако рентгенографически ни твердый раствор, ни основной карбонат обнаружить пока не удалось.

С. В. Потапенко, Л. Г. Берг и другие считают, что на первой стадии при 730°C происходит распад решетки доломита на CaCO_3 и MgCO_3 . Так как температура разложения MgCO_3 почти на 100°C ниже, чем CaCO_3 , он сразу же разлагается.

При парциальном давлении CO_2 в 1 ат температура начала разложения MgCO_3 будет наименьшей (640°C), CaCO_3 — наивысшей (906°C), а доломита — промежуточной (730°C). Это объясняется тем, что ион Mg^{2+} вследствие малого радиуса значительно сильнее деформирует ионы CO_3^{2-} , чем ионы Ca^{2+} . Поэтому ион CO_3^{2-} ослабляется и разлагается на CO_2 и O^{2-} легче, чем в CaCO_3 . В кристаллической решетке доломита (рис. 31), где чередуются слои ионов Mg^{2+} , CO_3^{2-} и Ca^{2+} , первыми распадаются ионы CO_3^{2-} , окруженные ионами Mg^{2+} , ионы же CO_3^{2-} , находящиеся в окружении ионов Ca^{2+} , более устойчивы.

Однако скорость разложения доломита намного меньше скорости разложения не только CaCO_3 , но и MgCO_3 . Это можно объяснить тем, что при разложении доломита происходит более сложная перестройка кристаллической решетки. Об этом свидетельствует также и то, что достижение равновесия при разложении CaCO_3 наступает в короткий срок; при разложении MgCO_3 это происходит гораздо медленнее, а при диссоциации доломита равновесия не удается достичь даже в течение нескольких суток.

Так как перераспределение ионов в кристаллической решетке определяет кинетику разложения, скорость разложения существенно зависит от добавок. Так, по данным Л. Г. Берга и П. П. Будникова, из образца доломита с 1% NaCl в течение 2 ч при температуре 700°C выделилось почти вдвое больше CO_2 , чем из доломита без добавки. Ускорителями процесса являются также и другие соли щелочных металлов. Введение же обожженного магнезита, то есть зародышей новой фазы, не оказывает такого решающего влияния. Это можно объяснить тем, что лимитирующей стадией в перестройке кристаллической решетки является не возникновение зародышей новых фаз, а медленная доставка к ним материала, то есть процесс перемещения ионов. Такое же действие оказывает и добавка гипса. Все эти добавки снижают температуру начала разложения доломита.

§ 3. ПРОИЗВОДСТВО МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Производство магнезиальных вяжущих состоит из предварительного измельчения сырья, обжига и помола.

В зависимости от конструкции печей дробление производится до кусков различной величины. При обжиге в шахтных печах средний

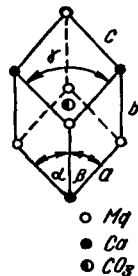


Рис. 31. Кристаллическая решетка доломита.

размер кусков обычно составляет 50—60 мм, при обжиге во вращающихся печах — 10—15 мм.

Диссоциация магнезита и доломита является эндотермической; для разложения 1 кг магнезита необходимо 344 ккал тепла, а для полной диссоциации доломита немного больше.

Для обжига магнезита применяют шахтные печи с выносными топками либо вращающиеся печи. При обжиге в шахтных печах поддерживают температуру 700—800° С, во вращающихся — 900—1000° С. Более высокая температура при обжиге во вращающихся печах объясняется тем, что материал там находится значительно более короткий промежуток времени. Производительность шахтных печей обычно составляет 20—30 т/сутки, расход топлива — 10—15% от веса готового продукта. Производительность вращающихся печей — 50—120 т/сутки; расход топлива — 20—30%.

Обожженный материал дробится в шаровых мельницах. Наиболее целесообразно применять мельницы с сепараторами. Если обжиг проводился в шахтной печи, то перед помолом производится дробление. Тонкость помола каустического магнезита должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 не превышал 5%, а на сите № 008 — 25%. Магнезит упаковывают в металлические барабаны для предотвращения гидратации.

Каустический магнезит выпускают I, II и III классов с содержанием MgO соответственно не менее 87; 83 и 75%. Плотность магнезита должна быть в пределах 3,1—3,4 г/см³. При недожоге плотность уменьшается, а при пережоге повышается. Магнезит I класса идет для нужд химической промышленности и получения металлического магния, магнезит II и III классов используется как вяжущее.

Процесс производства каустического доломита практически не отличается от производства каустического магнезита. В зависимости от температуры обжига из доломита можно получить материалы различного состава и назначения: каустический доломит, состоящий из MgO и CaCO₃ и получаемый при температуре примерно 750° С; доломитовый цемент, состоящий из MgO, CaO и CaCO₃ и получаемый при температуре 800—850° С, доломитовую известь, состоящую из MgO, CaO и получаемую при температуре 900—1000° С, металлургический доломит, обжигаемый до спекания при температуре 1400—1500° С.

Для получения каустического доломита обжиг следует вести так, чтобы получить продукт с возможно большим содержанием MgO и минимальным (1—2%) содержанием CaO. Плотность каустического доломита должна находиться в пределах 2,78—2,85 г/см³. Более высокая плотность свидетельствует о том, что в доломите содержится большое количество свободной извести. Каустический доломит содержит не менее 15% MgO. Величина потерь при прокаливании равна 30—35%.

В качестве магнезиального вяжущего можно применять также кальцинированный магнезит (отход производства металлургического магнезита), представляющий собой пыль, которая осаждается в пылеосадительных устройствах вращающихся печей. В кальцинированном магнезите содержится значительное количество пережога и недожога. Его плотность колеблется в пределах 2,9—3,4 г/см³.

А. М. Кузнецов разработал технологию получения каустического магнезита из электронных шлаков, образующихся при выплавке магниевых сплавов. В электронном шлаке содержится, кроме MgO , до 5 % металлического магния, некоторое количество CaO , SiO_2 , а также $MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl и $NaCl$. Перед обжигом на каустический магнезит шлак в течение двух месяцев вылеживается на открытой площадке. В течение этого периода из него вымывается большая часть солей, а металлический магний окисляется. Обжигают электронный шлак при температуре $900^\circ C$, обожженный продукт дробят. Активность его несколько ниже, чем активность каустического магнезита.

§ 4. ЗАТВОРИТЕЛИ ДЛЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Особенностью магнезиальных вяжущих по сравнению с остальными вяжущими является то, что для их затворения используются растворы солей, а не вода.

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ выпускается промышленностью в виде технического плавленного продукта. Сырьем для производства хлорида магния служит карналлит или рапа. Хлорид магния высокогигроскопичен. Поэтому изделия из каустического магнезита, затворенные хлоридом магния, весьма гигроскопичны. Хлорид магния обычно используют в виде водного раствора плотностью $1,08—1,25 \text{ г/см}^3$. Соотношение между компонентами по весу: MgO — 62—67%, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — 38—33%.

Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ входит в состав рапы всех самосадочных озер. Это так называемая горькая соль. Хотя прочность вяжущих, затворенных сульфатом магния, ниже прочности вяжущих, затворенных $MgCl_2$, гигроскопичность их гораздо меньше. Плотность растворов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, применяемых в качестве затворителя, колеблется от 1,10 до $1,15 \text{ г/см}^3$. Соотношение между компонентами по весу: MgO — 80—84, $MgSO_4$ (безводный) — 16—20%. Иногда применяют в смеси с $MgCl_2$ и железный купорос $FeSO_4$. Железный купорос $FeSO_4$ увеличивает водостойкость изделий и снижает их гигроскопичность.

Чем выше концентрация затворителей, тем медленнее протекает схватывание и твердение и тем выше конечная прочность. Однако применение растворов, имеющих плотность более $1,30 \text{ г/см}^3$, приводит к появлению трещин и образованию высолов.

Б. Г. Скрамтаев предложил затворять магнезиальные вяжущие растворами соляной или серной кислоты 5—15%-ной концентрации. При этом могут использоваться кислотосодержащие отходы химической промышленности. А если учесть, что при производстве $MgCl_2$ и $MgSO_4$ расходуются кислоты, получается значительная экономия. Недостатком этого способа является необходимость специальных мер по технике безопасности.

При производстве магнезита из рапы озер вяжущие можно затворять самой рапой.

§ 5. ГИДРАТАЦИЯ И ТВЕРДЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

MgO по сравнению с CaO характеризуется большей инертностью при взаимодействии с водой. Это объясняется тем, что пленка образовавшегося $Mg(OH)_2$ препятствует проникновению воды в глубь зерен. Теплота гидратации MgO составляет от 8,8 до 10 ккал/моль и зависит от условий гидратации. Как установлено некоторыми исследователями, $Mg(OH)_2$ может иметь две формы: стабильную и метастабильную. Метастабильная форма представляет собой гель, который с течением времени кристаллизуется.

Растворяется $Mg(OH)_2$ в воде очень плохо. Произведение растворимости $Mg(OH)_2$ (стабильной разновидности) равно $10^{-9,2}$. Следова-

тельно, даже незначительные примеси ионов OH^- или Mg^{2+} резко снижают растворимость. Растворимость $Mg(OH)_2$, как и $Ca(OH)_2$, резко снижается при повышении температуры (табл. 39).

При затворении MgO водой реакция начинается не мгновенно, а спустя некоторое время. Через 3—4 ч температура достигает максимума. Начинается кипение воды, которая еще не успела вступить в реакцию, гидратация прекраща-

ется, а само тесто растрескивается. Прочность получаемых изделий невелика и поэтому магнезиальные вяжущие, затворенные водой, не получили распространения. Если же MgO затворяется не водой, а растворами солей, прочность при растяжении затвердевшего камня достигает 100 кгс/см² и более. Наибольшее распространение получили магнезиальные цементы, затворенные хлоридом магния.

А. А. Байков объясняет необходимость затворения магнезиальных цементов концентрированными растворами солей тем, что, во-первых, в растворе $MgCl_2$ растворимость MgO резко возрастает, что способствует интенсивному протеканию реакции гидратации и облегчает дальнейшую перекристаллизацию гидратов и, во-вторых, температура кипения растворов значительно выше температуры кипения воды, благодаря чему при гидратации изделия не растрескиваются.

Относительно процесса твердения магнезиальных вяжущих существует две точки зрения.

Первая из них, принадлежащая А. А. Байкову, заключается в том, что при твердении образуется $Mg(OH)_2$, а хлорид магния лишь повышает растворимость MgO и предотвращает опасные деформации, возникающие в результате перегрева смеси и вскипания воды.

Согласно второй теории (В. В. Шелягин, И. Г. Выродов, Л. Г. Берг, а также автор магнезиальных вяжущих Сорель), хлорид магния вступает в реакцию с MgO, давая оксихлориды типа $nMgO \cdot MgCl_2 \cdot mH_2O$.

По данным различных авторов n колеблется от 3 до 7, а m — от 6 до 17. Присутствие оксихлоридов в затвердевшем каустическом магне-

Таблица 39

Растворимость $Mg(OH)_2$ при различных температурах, г/л

°C	Растворимость	°C	Растворимость
18	0,0098	110	0,0043
35	0,0099	142	0,0024
45	0,0087	150	0,0022
75	0,0069	158	0,0018
100	0,0042	178	0,0002

зите подтверждается термографически. Однако наиболее вероятным является то, что при твердении образуются оба продукта: и гидрооксид, и оксихлорид магния.

Процессы твердения MgO в присутствии других солей почти не изучены. При гидратации MgO в условиях гидротермальной обработки твердение происходит и без добавления $MgCl_2$, при этом образуется $Mg(OH)_2$. Если в твердеющий каустический магнезит вводить активные минеральные добавки, в процессе твердения образуются водостойкие соединения типа гидросиликатов магния.

На основе каустического магнезита можно также получить так называемый гелевый цемент. Твердение его основано на том, что адсорбированная вода, содержащаяся в геле $Mg(OH)_2$, удаляется введением MgO . При этом гель уплотняется и кристаллизуется. Вместо MgO для химического связывания адсорбированной воды можно вводить обожженный доломит, прокаленные Al_2O_3 , BaO , CaO . Затвердевшие гелевые цементы состоят из гидроксида магния либо из смеси гидроксида магния и гидроксидов алюминия, бария или кальция. Они обладают значительной прочностью.

§ 6. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КАУСТИЧЕСКОГО МАГНЕЗИТА И КАУСТИЧЕСКОГО ДОЛОМИТА

Каустический магнезит — быстротвердеющее вяжущее. Начало схватывания наступает не ранее 20 мин, а конец — не позднее 6 ч от начала затворения.

Сроки схватывания каустического доломита растянуты. Начало схватывания обычно наступает через 3—10 ч, конец — через 8—20 ч. При испытании в тесте пластичной консистенции каустический магнезит, затворенный раствором $MgCl_2$ плотностью 1,2 г/см³, в возрасте 1 суток воздушного твердения имеет прочность при растяжении не менее 15 кгс/см². Прочность каустического доломита значительно ниже.

Согласно СНиП I-V, 2—69, по показателям прочности при сжатии трамбованных образцов из жесткого раствора состава 1 : 3 в возрасте 28 суток каустический магнезит делится на марки: 400, 500 и 600. Каустический доломит делится на марки: 100, 150, 200 и 300.

Прочность растворов каустического магнезита достигает 1000 кгс/см². В первые сроки твердения темп нарастания прочности высокий. Обычно в возрасте 1 суток прочность бетонов и растворов достигает 30—50%, а в возрасте 7 суток — 60—90% максимально возможной. После 28 суток прирост прочности весьма незначителен, либо вовсе отсутствует.

Магнезиальные вяжущие обладают очень высокой адгезией не только к минеральным, но и к органическим заполнителям. Они дают качественные растворы со стружками, опилками и другими отходами деревообрабатывающей промышленности. В связи с относительно низким рН твердеющего магнезиального цемента и его высокой плотностью органические заполнители в нем не гниют.

Образцы из трех частей каустического магнезита и одной части древесных опилок имеют прочность при сжатии 400—500 кгс/см², а при растяжении — 30—35 кгс/см². Твердение таких смесей сопровождается объемными деформациями, причем в первый период (до 5 суток) они набухают (до 0,5—1 мм/м), а затем дают усадку. Набухание изделий резко увеличивается при увеличении относительной влажности воздуха до 85—90%, что отрицательно сказывается на качестве изделий.

И каустический магнезит, и каустический доломит являются воздушными вяжущими. В воде и во влажной атмосфере их прочность резко снижается.

Магнезиальный цемент применяют чаще всего с органическими заполнителями. Такие изделия отличаются повышенной ударной вязкостью, хорошо обрабатываются, жаропрочны, обладают звукоизоляционными свойствами.

Изделия из магнезиальных вяжущих, заполнителем в которых являются древесные опилки, получили название ксилолитовых (ксилолит по-гречески дерево-камень). В практику строительства ксилолит ввел С. Копфельд в 1882 г. Из ксилолита делают плитки, ступени, плиты для подоконников и т. п. Устраивают из него также и теплые бесшовные полы, обладающие низким коэффициентом истираемости, малой теплопроводностью и высокой гигиеничностью.

В состав массы для ксилолитовых полов, наряду с MgO, MgCl₂ и опилками, иногда вводят мелкий асбест, тальк, повышающие плотность, и мраморную крошку, увеличивающую стойкость к истиранию.

Применяется каустический магнезит также и для изготовления фибролита, то есть материала, в качестве заполнителя в котором используется длиноволокнистая древесная масса. Фибролит выпускают в виде плит или пластин. Объемная масса фибролитовых плит, имеющих прочность при изгибе 5—30 кгс/см², равна 400—600 кг/м³.

На основе магнезиальных вяжущих материалов производят также теплоизоляционные пено- и газоматериалы.

Магнезиальные вяжущие можно применять для штукатурных работ, используя в качестве заполнителя песок.

Глава VII

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТЬ

Гидравлической известью называется продукт, полученный обжигом ниже температуры спекания мергелистых известняков, содержащих от 6 до 25% глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей. При обжиге таких мергелей наряду с CaO образуется и значительное количество силикатов, алюминатов и алюмоферритов, которые придают полученному продукту гидравлические свойства.

§ 1. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ

Сырье для гидравлической извести характеризуется гидравлическим (или основным) модулем, то есть отношением процентного содержания СаО к процентному содержанию кислотных оксидов:

$$m = \frac{\text{СаО}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Гидравлический модуль должен быть в пределах 9—1,7. Чем ниже гидравлический модуль, тем более ярко выраженными гидравлическими свойствами обладает гидравлическая известь и тем меньше свободного СаО остается при обжиге. Чем выше гидравлический модуль, тем ближе известь к воздушной. В зависимости от модуля известь бывает слабогидравлическая ($m = 9—4,5$) и сильногидравлическая ($m = 4,5—1,7$). Слабогидравлическая известь при взаимодействии с водой интенсивно гасится, рассыпается в порошок, количество непогасившихся частиц, которые обладают гидравлическими свойствами в ней мало. Сильногидравлическая известь гасится не интенсивно. Если гидравлический модуль ее равен 2,2—1,7, она не гасится совсем и по свойствам приближается к романцементу. Такая известь называется предельной, или цементной.

Гидравлический модуль не является достаточной характеристикой сырья, так как по его величине нельзя судить о том, в состав каких минералов входят кислотные оксиды и насколько равномерно они распределены в сырье.

Так, SiO_2 может входить в состав глинистых минералов, находиться в виде тонкодисперсного равномерно распределенного кварца, а также в виде крупных зерен кварцевого песка. В первых двух случаях SiO_2 будет интенсивно реагировать с СаО при обжиге, в третьем — останется в виде инертного балласта.

Равномерность распределения примесей также имеет существенное значение, так как сырье для производства гидравлической извести не подвергается помолу и усреднению.

Наряду с глинистыми и кварцевыми примесями мергелистые известняки обычно содержат доломит, слюду, пирит и другие, которые в той или иной степени влияют на режим обжига и свойства готового продукта. Химический состав некоторых мергелей, применяемых для производства гидравлической извести, приведен в табл. 40.

Таблица 40

Химический состав некоторых мергелей

Месторождение	SiO_2	R_2O_3	СаО	MgO	П. п. п.	Гидравлический модуль
Каменец-Подольское	13,97	2,33	33,05	11,36	38,50	2,01
Алексеевское	15,61	4,86	38,49	4,59	36,51	1,9
Феодосийское	15,33	2,80	45,73	0,65	35,74	2,5
Ворошиловградское	17,05	4,08	43,70	0,28	34,55	2,07
Амвросиевское	16,40	4,60	42,60	0,60	35,30	2,03

Для определения пригодности сырья для производства гидравлической извести знать один химический состав недостаточно, необходимо провести специальные технологические исследования.

Гидравлическую известь можно получить из искусственной смеси извести и глины, однако ввиду того, что она является вяжущим, имеющим невысокую прочность, применение смесей экономически неоправдано.

§ 2. ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ОБЖИГЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ

Гидравлическую известь в зависимости от вида сырья обжигают при температурах от 900 до 1150° С, а иногда и 1200° С. При этом в сырье происходит ряд химических реакций. В первую очередь обезвреживаются глинистые минералы и разлагаются карбонаты магния и кальция. CaO , CaCO_3 и частично MgO вступают в твердофазовые реакции с кислотными оксидами (SiO_2 и дегидратированной глиной).

Изучение термодинамическими методами вероятности тех или иных реакций при взаимодействии CaO с SiO_2 и глинистыми минералами показало, что в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ в качестве первичного продукта образуется $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ — однокальциевый алюминат, а при взаимодействии CaO с глинистыми минералами — геленит.

Двухкальциевый силикат начинает образовываться уже при температуре выше 600° С, однако с достаточной для реальных условий обжига скоростью этот процесс протекает при температуре свыше 900° С. Исследования, проведенные на кафедре химической технологии вяжущих веществ Киевского политехнического института, показали, что двухкальциевый силикат, полученный в области относительно низких температур (900—1100° С), не обладает способностью переходить в γ -форму, а его прочностные характеристики значительно выше прочностных характеристик $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$, полученного при обжиге портландцемента (1400—1450° С).

Однокальциевый алюминат начинает образовываться при температуре 700° С. В связи с тем, что в сырье для гидравлической извести Al_2O_3 обычно содержится мало, при температурах выше 1000° С начинает образовываться гидравлически инертный геленит C_2AS . При более высокой температуре (свыше 1100° С) он разлагается. При этой же температуре образуется и C_4AF .

Исходя из последовательности образования отдельных минералов, наиболее рационально обжигать сырье для гидравлической извести либо при 900° С и даже более низкой температуре, когда образуется основное количество наиболее активных алюминатов CA и C_5A_3 и силиката $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$, либо при температуре 1100—1150° С, когда происходит распад гидравлически инертного геленита. Эти теоретические выводы подтверждаются экспериментами В. В. Манжурнета, который, исследуя некоторые мергели Украины, установил, что при температуре 800—900° С из них можно получить сильногидравлическую известь. При испытании в трамбованных образцах она дает прочность до 100—

150 кгс/см². А при температуре 950—1050° С из тех же мергелей получается слабогидравлическая известь, хотя разлагается известняк при этой температуре намного полнее. Обжиг при еще более высокой температуре опять приводит к увеличению гидравлической активности.

Если сырье для производства гидравлической извести в значительной степени доломитизировано, обжиг желательно вести при возможно более низкой температуре, чтобы не допустить образования инертного периклаза и кальций-магниевого силиката $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (монтичеллита) вместо $\beta\text{-C}_2\text{S}$. При высоком содержании оксидов железа в результате обжига образуется также определенное количество жидкой фазы, которая застывает в виде стекла, содержащего C_2F и C_4AF .

§ 3. ПРОИЗВОДСТВО И ТВЕРДЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ

Основными операциями при производстве гидравлической извести являются добыча сырья, его дробление, обжиг и помол. Добыча и дробление мергелистых пород ничем не отличаются от добычи и дробления известняков. Обжиг мергеля производят либо в шахтных печах с выносными топками, либо во вращающихся печах. После обжига дробление извести производят на щековых или молотковых дробилках, а затем помол в шаровых мельницах. Помол производят до остатка на сите № 008 не более 5—7%. Затраты на производство молотой гидравлической извести такие же, как и на производство негашеной молотой извести, а сфера ее применения значительно шире.

В настоящее время гашеная гидравлическая известь не выпускается. ГОСТом 9179—70 предусмотрен лишь выпуск молотой негашеной гидравлической извести.

Твердение гидравлической извести сопровождается процессами, характерными для воздушного и гидравлического твердения. Вначале, как и при твердении воздушной извести, происходят процессы гидратации CaO до Ca(OH)_2 . В дальнейшем при влажном твердении постепенно гидратируются силикаты, алюминаты и ферриты кальция, образуя соответствующие гидраты в коллоидном и субмикрочастичном состоянии. С течением времени гидраты уплотняются, пронизываются кристаллическим Ca(OH)_2 , образуя единый конгломерат. В связи с двояким характером процессов, происходящих при твердении, рекомендуется комбинированный режим твердения гидравлической извести. Вначале необходимы воздушно-сухие условия, а затем влажные. Чем выше гидравлический модуль, тем длительнее должны быть воздушно-сухие условия твердения. В дальнейшем для более полного протекания процессов гидратации гидравлических составляющих более благоприятны влажные условия.

§ 4. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ

Объемная масса гидравлической извести в рыхлом состоянии равна 600—800 кг/м³, а в уплотненном — 900—1100 кг/м³. Плотность гидравлической извести 2,6—3,0 г/см³.

Водопотребность и водоудерживающая способность гидравлической извести ниже, чем воздушной. Это объясняется тем, что в состав ее, кроме CaO , входят силикаты, алюминаты и ферриты. Такие соединения являются отошителями, и поэтому снижают пластичность растворов.

Сроки схватывания гидравлической извести зависят от содержания свободной извести. Слабогидравлические извести схватываются быстрее, а твердеют медленнее, чем сильногидравлические. Начало схватывания обычно происходит через 0,5—2 ч, а конец — от 2 до 16 ч.

При затворении гидравлической извести водой свободная известь энергично гасится, вызывая растрескивание. Для устранения этого

Т а б л и ц а 41

Требования ГОСТа 9179—70 к химическому составу гидравлической извести

Показатели	Слабогидравлическая известь	Сильногидравлическая известь
Содержание активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ на сухое вещество, %		
не менее	15	1
не более	60	15
Содержание активной MgO , %		
не более	5	5
Содержание CO_2 , %		
не более	7	5
Потери при прокаливании, %		
не более	9	7

явления П. П. Боженков предложил применять двухступенчатое затворение. Вначале известь затворяют 10—15% воды, тщательно перемешивают и выдерживают 20—30 мин, после чего добавляют остальное количество воды, необходимое для получения заданной удобоукладываемости. Если при первом затворении температура не поднялась выше 40°C , то такую известь можно затворять сразу всем количеством воды, не боясь появления неравномерности изменения объема.

В. В. Манжурнет предложил вводить в гидравлическую известь во время помола

2—5% гипса, который замедляет процесс гашения извести и тем самым устраняет опасность возникновения вредных деформаций. Добавка гипса также ведет к увеличению прочности известково-песчаных растворов.

По ГОСТу 9179—70, гидравлическая известь делится на слабо- и сильногидравлическую (табл. 41).

Равномерность изменения объема зависит от количества активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ и проверяется испытанием образцов в виде лепешек, изготовленных из теста. Лепешки в течение семи суток хранятся в воздушно-влажных условиях, а затем в течение десяти суток в воде. В этих условиях на лепешках не должно появляться трещин и искривлений. Прочность растворов на гидравлической извести выше прочности растворов на воздушной извести.

По ГОСТу 9179—70 гидравлическая известь испытывается в образцах-кубах размером $7,07 \times 7,07 \times 7,07$ см из малопластичного раствора состава 1 : 3. Образцы после изготовления хранятся в формах в ванне с гидравлическим затвором в течение 24 ч, затем их извлекают из форм и хранят над водой в течение 6 суток и потом в течение

21 суток в воде. Слабогидравлическая известь испытывается лишь в 28-суточном возрасте и должна иметь прочность при сжатии не менее 20 кгс/см^2 . Сильногидравлическая известь в возрасте 7 суток должна иметь прочность не менее 10 кгс/см^2 , а в возрасте 28 суток не менее 50 кгс/см^2 .

Гидравлическая известь из сырья с гидравлическим модулем 2—4 (то есть содержащая 50—80% гидравлических составляющих) при хорошо подобранном режиме обжига и тщательном помоле имеет прочность при сжатии 60—150 и даже 200 кгс/см^2 , а при растяжении — $8—15 \text{ кгс/см}^2$. При изготовлении растворов пластичной консистенции прочность может достигать $25—50 \text{ кгс/см}^2$.

Гидравлическая известь окрашена в светлые тона: белый, кремовый. Поэтому из нее при добавлении соответствующих минеральных пигментов можно получить цветную известь, которая употребляется как декоративно-отделочный материал. Пигменты, которые вводятся в известь, должны быть щелочестойкими. К таким пигментам, в первую очередь, относятся: охра, розовый крон, сурик, мумия. Для окрашивания растворов можно вводить также молотый красный кирпич. Количество пигмента обычно не превышает 5% по весу.

Гидравлическая известь применяется при изготовлении строительных растворов, обладающих повышенной водостойкостью и прочностью, для производства известково-пуццолановых цементов, для легких и тяжелых бетонов низких марок. Известково-пуццолановые цементы на гидравлической извести отличаются повышенной прочностью и воздухостойкостью. Гидравлическая известь может применяться также и в качестве основы под фресковую живопись, то есть при нанесении рисунков разведенными в воде минеральными красками на свежую штукатурку. Такая фресковая живопись весьма долговечна. Гидравлическая известь может применяться и для стабилизации грунтов при строительстве дорог с малой интенсивностью движения. Растворы и бетоны на гидравлической извести обладают высокой долговечностью при эксплуатации их в воздушно-влажной среде.

Переменное увлажнение и высушивание, а также замораживание и оттаивание отрицательно сказываются на изделиях из гидравлической извести из-за пониженной их плотности.

Глава VIII

РОМАНЦЕМЕНТ

Романцемент получают обжигом не до спекания и последующим помолом известковых или доломитизированных мергелей, содержащих более 25% глинистых примесей. В романцемент для регулирования свойств можно вводить до 5% гипса и до 15% активных минеральных добавок.

Гидравлический модуль сырья для получения романцемента равен 1,1—1,7. При таком модуле после обжига весь СаО связывается в силикаты, алюминаты и ферриты. В качестве сырья для производ-

ства романцементов обычно применяют натуральные мергели. Искусственные смеси известняка и глины в настоящее время для производства романцементов не применяют. Это нецелесообразно с экономической точки зрения.

На качество романцементов, кроме химического состава сырья, влияет равномерность распределения глинистых, наличие кварцевых включений, то есть те же факторы, которые являются определяющими для производства гидравлической извести.

Обжиг мергеля обычно производят при температуре $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Выбор температуры обжига зависит от содержания в сырье оксида магния. Малодоломитизированные мергели можно обжигать при более высокой температуре. Если же сырье содержит значительное количество доломита, обжиг производят при температуре не выше 900°C и часть CaCO_3 не разлагается. При более высокой температуре обжига MgO пережжется и конечный продукт будет обладать неравномерностью изменения объема.

В процессе обжига мергелей происходят те же твердофазовые реакции, что и при получении гидравлической извести. Почти вся известь связывается в силикаты, алюминаты, ферриты, алюмоферриты, образуется также некоторое количество геленита и волластонита. Количество свободной извести не превышает $1\text{--}2\%$. При низком гидравлическом модуле может не хватить извести для связывания всего количества глинистых, и тогда в продукте будет некоторое количество обожженной глины в виде балласта. Если в такой романцемент ввести во время помола некоторое количество извести, то обожженная глина будет уже выступать в роли гидравлической добавки.

Производство романцементов заключается в добыче и дроблении сырья, обжиге и последующем помоле. Обжиг ведут в шахтных пересыпных печах или печах с выносными топками. Расход условного топлива в первом случае составляет $12\text{--}14\%$, во втором — $14\text{--}16\%$ массы получаемого продукта. После обжига материал выдерживают на складе в течение $3\text{--}5$ суток. При вылеживании небольшое количество свободной извести, которая может содержаться в романцементе, гидратируется влагой воздуха. Это способствует улучшению помола и повышению качества готового продукта.

Помол производится обычно в шаровых мельницах. Затраты на помол невелики, так как в большинстве случаев обожженный мергель имеет пониженную твердость. При помоле вводят до $3\text{--}5\%$ гипса для регулирования сроков схватывания, а в некоторых случаях — $10\text{--}15\%$ гидравлических добавок. Если романцемент производится из доломитизированных мергелей, то, по данным кафедры вяжущих веществ МХТИ им. Д. И. Менделеева, к нему во время помола нужно вводить от 10 до 30% гипса, что значительно улучшает его свойства.

По СНиП I-B, 2—69, романцемент измельчается до прохождения через сито № 02 не менее 90% и через сито № 008 не менее 75% веса просеиваемой пробы. Однако для улучшения вяжущих свойств рационально измельчать романцемент до остатка на сите № 008 $5\text{--}8\%$.

Схватывание и твердение романцементов обусловлено гидратацией гидравлически активных соединений. В результате гидратации воз-

никают гидросиликаты кальция группы CSH(B), трехкальциевый гидроралюминат (C_3AH_6), гидроферриты ($C_{2-3}FH_6$). Гипс вступает в реакцию с алюминатами кальция, давая $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ и выполняя в процессе твердения ту же функцию, что и в портландцементе. После введения гидравлические добавки вступают в реакцию со свободной известью, в результате чего возникает дополнительное количество новообразований — низкоосновных гидросиликатов.

Объемная масса романцемента в рыхлом состоянии равна 800—1000 $кг/м^3$, в уплотненном — 1100—1300 $кг/см^3$. Плотность колеблется от 2,6 до 3,0 $г/см^3$.

Сроки схватывания романцемента колеблются в зависимости от химического состава, тонкости помола, дозировки гипса. Обычно начало схватывания наступает через 15—30 мин после затворения, а конец схватывания затягивается до 12—24 ч. Процесс схватывания ускоряется при увеличении содержания алюминатов. Согласно СНиП I-B, 2—69, начало схватывания должно наступать не ранее, чем через 20 мин и конец схватывания — не позднее 24 ч после затворения.

Водопотребность романцемента несколько меньше водопотребности гидравлической извести и значительно больше портландцемента. Количество воды для получения теста нормальной густоты равно обычно 30—50% от веса цемента. На неравномерность изменения объема романцемента, в первую очередь, влияет наличие в нем пережженной магнезии, а также высокое содержание свободной извести. Испытание на равномерность изменения объема романцемента с низким содержанием MgO проводят пропариванием в парах кипящей воды лепешек из теста, твердевших в течение семи суток в воздушно-влажных условиях. При высоком содержании MgO его желательно испытывать в автоклаве (по типу магнезиального портландцемента). Романцемент является медленнотвердеющим вяжущим. Образцы из него, помещенные через 1—3 дня после изготовления в воду, размокают. При понижении температуры окружающей среды (5—10° C) процесс твердения романцемента замедляется. Активность романцемента резко снижается при хранении его свыше 3 месяцев. Испытания его производят в трамбованных образцах состава 1 : 3 жесткой консистенции. Хранение образцов комбинированное (7 суток во влажных условиях, 21 сутки в воде). Существует четыре марки романцемента: 25, 50, 100, 150. Через семь суток предел прочности при сжатии должен быть соответственно не ниже 12, 25, 50 и 75 $кгс/см^2$. Однако выпускать романцемент марки 25 и даже 50 нецелесообразно.

С течением времени прочность образцов из романцемента при твердении во влажных условиях постепенно возрастает, значительно превосходя марочную.

Романцемент применяется для кладочных и штукатурных растворов, особенно при строительстве подвалов, погребов, неотчетственных гидротехнических сооружений. В водных и влажных условиях он служит лучше, а в сухих хуже гидравлической извести. Из романцемента изготавливают стеновые блоки и другие неармированные конструкции.

Изделия из романцемента можно подвергать тепловой обработке в пропарочных камерах. Особенно широко применялся романцемент в начале XIX в. В частности, на нем возведены многие здания Московского Кремля.

Г л а в а IX

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Портландцемент — гидравлическое вяжущее, твердеющее в воде и на воздухе, получаемое путем совместного тонкого измельчения клинкера и необходимого количества гипса. Клинкер получается в результате обжига до спекания сырьевой смеси надлежащего состава, обеспечивающего преобладание в клинкере силикатов кальция. Гипс вводится в портландцемент для регулирования сроков схватывания и повышения прочностных показателей. В портландцемент разрешается вводить до 15% активных или до 10% инертных добавок от веса цемента без изменения названия, а также до 1 % других добавок, регулирующих его свойства.

В настоящее время в практике мирового строительства портландцемент является основным вяжущим материалом для производства бетона, железобетона и строительных растворов.

Качество и свойства цемента в основном определяются составом и структурой клинкера. Введенные во время помола добавки лишь в некоторой степени регулируют те или иные свойства портландцемента.

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Химический состав клинкера

Основными и обязательными оксидами в составе цементного клинкера являются CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Их содержание в клинкере составляет 95—97%. Кроме них, в зависимости от вида применяемого сырья, в клинкере содержатся в небольших количествах MgO , щелочи, TiO_2 , Mn_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 . В обычном клинкере количество отдельных оксидов колеблется в таких пределах (в %):

CaO — 63 — 66	MgO — 0,5 — 5
SiO_2 — 21 — 24	SO_3 — 0,3 — 1
Al_2O_3 — 4 — 8	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 0,4 — 1
Fe_2O_3 — 2 — 4	TiO_2 — 0,2 — 0,5
	P_2O_5 — 0,1

О качестве клинкера можно судить в определенной степени по его химическому анализу. Химический анализ готового портландцемента не является показательным, так как введенные при помоле добавки в значительной мере изменяют состав.

При химическом анализе клинкера определяют не только общее количество отдельных оксидов, но и степень связывания CaO и SiO_2 , то есть узнают, сколько CaO и SiO_2 осталось свободными.

Как уже указывалось, первым по содержанию и значению является СаО. Чем больше в цементе СаО, тем более высокопрочным и быстротвердеющим будет цемент. Однако обязательным условием получения высококачественного клинкера является полное связывание СаО кислотными оксидами. СаО, остающийся в свободном состоянии, вызывает неравномерность изменения объема, так как при обжиге клинкера в результате высокой температуры он получается в намертво обожженном состоянии. Поэтому он не гасится при затворении цемента водой, а гидратируется в уже затвердевшем цементе, вызывая появление опасных напряжений. Цементы с повышенным содержанием СаО во время твердения выделяют большое количество тепла, обладают пониженной водостойкостью.

Кремнезем — одна из важнейших составных частей клинкера. Он связывает СаО в силикаты, способные к гидравлическому твердению. Увеличение содержания SiO_2 в клинкере ведет к замедлению схватывания и твердения. Однако цементы с повышенным количеством SiO_2 обладают высокой прочностью в поздние сроки твердения. При их гидратации выделяется умеренное количество тепла, они отличаются повышенной водостойкостью и стойкостью в сульфатных водах.

Глинозем — основной компонент алюминатов, повышение его содержания ведет к быстрому схватыванию и ускоренному твердению. Цементы, имеющие повышенное содержание глинозема, обладают низкой сульфатостойкостью и морозостойкостью.

Fe_2O_3 служит плавнем и улучшает спекание клинкера, а также является красящим оксидом. Цементы с высоким содержанием Fe_2O_3 при малом содержании глинозема обладают повышенной сульфатостойкостью. По скорости нарастания прочности такие цементы приближаются к высококремнеземистым.

MgO — нежелательная примесь в клинкере. Источник этого оксида — доломитизированные известняки. Так как клинкер обжигается при 1450°C , значительное количество MgO при обычном химическом составе клинкера получается в виде намертво обожженного периклаза, который гидратируется в уже затвердевшем цементе, вызывая снижение прочности и даже разрушение. По ГОСТу 10178—62 в портландцементе должно быть не более 5% MgO.

TiO_2 попадает в клинкер из глинистого сырья, его содержание в клинкере редко превышает 0,3%. Этот оксид является полезным компонентом клинкера, способствует улучшению кристаллизации клинкерных минералов. Как показали исследования, введение в сырьевую смесь до 4% TiO_2 несколько повышает прочность, при этом TiO_2 замещает эквивалентное количество кремнезема. Увеличение содержания TiO_2 свыше 5% ведет к ухудшению качества цемента.

Mn_2O_3 содержится в клинкере в заметных количествах лишь тогда, когда в сырьевую смесь вводят вместо глинистого компонента доменный шлак. Этот оксид замещает Fe_2O_3 в клинкерных минералах и существенно не влияет на свойства клинкера.

P_2O_5 , как правило, содержится в сырьевых материалах в незначительных количествах. Исследования Л. Д. Ершова показали, что P_2O_5 , введенный в небольших количествах (0,2—0,3%), является

легирующей добавкой, которая увеличивает прочность цемента в ранние сроки твердения. При повышенных количествах P_2O_5 β - C_2S переходит в гидравлически менее активные α' - или α - C_2S , и прочность снижается. Кроме того, при значительном количестве P_2O_5 (более 2%) в системе не кристаллизуется C_3S , а только C_2S .

Щелочи, как правило, попадают в цементный клинкер из глинистого сырья в виде полевых шпатов различной степени выветривания. Содержание калия в природных соединениях значительно выше содержания натрия и, несмотря на то, что летучесть соединений калия больше, чем летучесть соединений натрия, в клинкере содержится калия в 2—3 раза больше, чем натрия. Значительное количество щелочей в цементе оказывает отрицательное влияние на процессы гидратации, приводит к образованию выцветов на изделиях. Кроме того, щелочи взаимодействуют с активным кремнеземом заполнителей, вызывая избыточное расширение и разрушение бетона. Поэтому в цементах для гидротехнического строительства щелочей должно быть не более 0,6%.

С известняками в портландцемент могут попадать соединения фтора, но содержание фтористых соединений в известняках редко превышает десятки доли процента. Значительно больше фтора попадает в клинкер, когда в сырьевую смесь в качестве плавня вводят плавиковый шпат CaF_2 , либо соли кремнефторметаводородной кислоты.

Фазовый состав клинкера

По вопросу структуры клинкера еще до 30-х годов нашего века не было единого мнения. Лишь применение данных о равновесии фаз, детальное исследование двойных и многокомпонентных систем, в которые входят главные оксиды клинкера, дало возможность изучение строения структуры цемента поставить на научную основу.

Так как диаграммы состояния подробно изучаются в курсе «Физическая химия силикатов», здесь приводятся лишь краткие данные об отдельных, интересующих цементников системах, причем основное внимание уделяется вопросам гидравлической активности тех или иных соединений.

Для портландцемента особое значение имеют двойные системы: $CaO-SiO_2$; $CaO-Al_2O_3$; $CaO-Fe_2O_3$. Так как CaO , Al_2O_3 и SiO_2 составляют более 90% состава цемента, из тройных систем для цементника наиболее важной является система $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Представляет интерес также система $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ и некоторые разрезы четверных и пятерных систем, включающие помимо CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO или щелочи.

Система $CaO-SiO_2$. В этой системе есть четыре соединения. Наименее основным является однокальциевый силикат $CaO \cdot SiO_2$, существующий в двух модификациях — высокотемпературной α -CS (псевдоволластонит) и низкотемпературной β -CS (волластонит). Псевдоволластонит переходит в волластонит при 1150° С. Структура псевдоволластонита еще точно не установлена. Считают, что обычная ее форма имеет триклинную псевдоорторомбическую ячейку.

Волластонит существует в двух формах: триклинной и моноклинной. Триклинный β -CS состоит из бесконечных перекрученных цепочек тетраэдров SiO_4^{4-} с периодом повторения через каждый третий тетраэдр (рис. 32). Тетраэдры соединены между собой атомами кальция, каждый из которых связан с шестью атомами кислорода. Моноклинный β -CS отличается лишь небольшим сдвигом отдельных цепочек на оси b .

Волластонит в цементном клинкере не встречается. Однако он является одним из распространенных минералов шлаков. Под действием воды волластонит очень слабо гидролизуется. В отсутствие активаторов не проявляет гидравлических свойств, но в щелочной среде при обработке паром гидратируется и медленно твердеет.

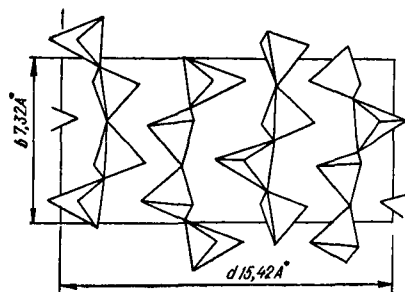


Рис. 32. Структура β -CS.

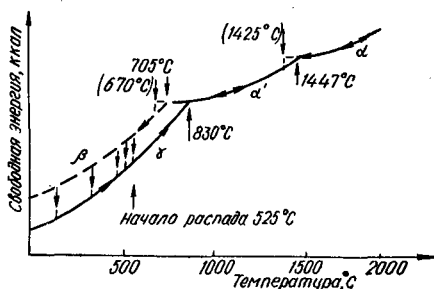


Рис. 33. Схема полимерных превращений C_2S .

Ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ относится к моноклинной сингонии. Встречается в доменных шлаках. Структура его еще не установлена. Гидравлическими свойствами не обладает.

Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ существует в нескольких различных модификациях. Наиболее распространенной является схема полиморфных превращений C_2S , представленная Бредигом (рис. 33). По этой схеме β - C_2S при всех температурах и α' - C_2S при температуре ниже 850°C обладают большей свободной энергией, чем γ - C_2S и поэтому самопроизвольно переходят в γ - C_2S .

При охлаждении из расплава при температуре 2130°C кристаллизуется α - C_2S , при 1450°C — осуществляется переход его в α' - C_2S . Стабильная область существования α' - C_2S лежит в пределах 1450 — 830°C , однако в связи с тем, что для перехода в γ -форму нужна значительная перестройка кристаллической решетки, чаще всего происходит переохлаждение до 705°C и превращение α' - C_2S в β - C_2S . Переход β -формы в γ -форму происходит при температуре ниже 675°C .

В настоящее время установлено, что α' - C_2S существует в двух формах: высокотемпературной α'_H и низкотемпературной α'_L . Переход из α'_H в α'_L -форму происходит при $1160 \pm 10^\circ\text{C}$. При температуре ниже 630°C α'_L превращается в β - C_2S , который переходит в γ - C_2S ниже 500°C . При нагревании γ - C_2S (около 700°C) он переходит в α'_L . Превращения $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ являются необратимыми и при атмосферном давлении происходят медленно. В процессе превращения разрушаются

все первичные координационные связи. Это связано с вращением тетраэдров SiO_4^{4-} и значительным сдвигом атомов кальция. На ДТА при этом наблюдаются пики значительной величины.

Превращение $\alpha'_H \rightleftharpoons \alpha'_L$ является обратимым. α'_H и α'_L по структуре очень близки между собой. Для перехода одной формы в другую достаточно небольшого смещения атомов кальция без разрыва первичных связей. Превращение можно обнаружить с помощью микро-ДТА по небольшому эффекту. Превращению $\alpha'_L \rightleftharpoons \beta$ соответствует значительно больший тепловой эффект, что связано с изменением числа связей $\text{Ca}-\text{O}$ из-за изменения координационного числа атомов кальция.

Превращение $\alpha \rightleftharpoons \alpha'_H$ является быстрым обратимым. Оно сопровождается большим термическим эффектом и характеризуется вращением половины тетраэдров SiO_4^{4-} . При нормальной температуре может существовать не только низкотемпературная γ -форма, но и высокотемпературные формы в стабилизированном состоянии, за исключением α'_H .

Высокотемпературные формы α - C_2S и α'_L - C_2S встречаются в шлаках. Известны также природные минералы бредитит, аналогичный α'_L - C_2S , и ларнит, аналогичный β - C_2S .

В высокотемпературной форме α - C_2S может растворяться значительное количество добавок некоторых оксидов, которые выделяются затем при охлаждении в результате перехода α -формы в низкотемпературные модификации. При этом значительно изменяется температура перехода α - в α' - C_2S . Некоторые из этих добавок одновременно являются и стабилизаторами α - C_2S . Наилучшая стабилизация получается при введении в α - C_2S щелочных алюминатов или ферритов. α - C_2S вероятнее всего обладает гексагональной решеткой, а α' - C_2S — ромбической.

Для технологии вяжущих важными являются β - и γ - C_2S . β - C_2S , или ларнит, — гидравлически активная, но неустойчивая модификация. При медленном охлаждении она переходит в γ - C_2S . Этот переход сопровождается саморассыпанием, так как объем γ - C_2S примерно на 12% больше объема β - C_2S (плотность β - C_2S равна 3,28, а γ - C_2S — 2,97 г/см³). Этот переход крайне нежелателен, так как γ - C_2S при обычных условиях гидравлическими свойствами не обладает. Установлено, что мелкие кристаллы α'_L превращаются в стабильную форму β - C_2S , а крупные — в нестабильную.

Переход β - C_2S в γ - C_2S можно тормозить физически и кристаллохимически. Физическое торможение перехода в цементном клинкере или шлаке происходит вследствие того, что при резком охлаждении стекловидная фаза оболочивает зерна, предотвращая начало необходимого расширения.

Существует еще один физический способ стабилизации, который связан с применением повышенного давления. Стабилизирующее действие давления объясняется, с точки зрения ле Шателье, тем, что высокотемпературные модификации обладают меньшим удельным объемом и большей плотностью, чем низкотемпературная γ -модификация. Так, по гипотетической диаграмме Д. М. Рой (рис. 34), при давлении свыше 280 кгс/см² β - C_2S не переходит в γ - C_2S . Влиянием стабилизирующего действия давления можно объяснить и тот факт, что в природе,

где образование пород происходит под давлением, встречаются β -и α' формы C_2S , а γ -форма никогда не встречается.

Кристаллохимическая стабилизация β -формы происходит путем введения добавок, высокотемпературные формы которых изоморфны с высокотемпературными формами C_2S , а низкотемпературные не изоморфны с низкотемпературными формами C_2S , либо добавок, вызывающих некоторые изменения в решетке высокотемпературных форм.

Классическими стабилизаторами β - C_2S являются B_2O_3 (примерно 0,25—1%), P_2O_5 (до 1%). Хорошо изучено также стабилизирующее действие V_2O_5 , MnO_2 , Cr_2O_3 и сульфатов. Замещение SiO_4^{4-} такими группами, как BO_5^{5-} ; PO_4^{3-} ; VO_4^{3-} ; SO_4^{2-} ; CrO_4^{2-} и так далее, не влечет за собой существенного изменения решетки, но, в связи с тем, что заряд этих групп не равняется заряду SiO_4^{4-} , происходит соответствующая перегруппировка положительных ионов.

П. П. Будников, В. А. Брон, Л. Г. Хорошавин, исследуя стабилизирующее действие более 60 элементов системы Д. И. Менделеева, пришли к заключению, что стабилизирующее действие оказывают те катионы, которые расположены по диагональным рядам, содержащим Са либо Si, или по смежным с ними диагональным рядам, расположенным справа от основных. К таким катионам относятся Na^+ , Ta^{5+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} , Rf^{4+} , W^{6+} , B^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+} , P^{5+} , Cr^{6+} , действие которых подтвердилось экспериментально.

Следует отметить, что в эти диагональные ряды не вошли некоторые из стабилизирующих катионов, в частности Ba^{2+} и Mn^{2+} .

Г. В. Куколев, М. Т. Мельник установили, что больший стабилизирующий эффект производят не отдельные оксиды, а их комбинации, составленные с соблюдением электростатического правила валентности при замещениях ионов Ca^{2+} и Si^{4+} . Наибольший эффект при этом дает смесь, состоящая из B_2O_3 (0,48%), BaO (4,2%) и P_2O_5 (0,96%). Как показали исследования, проведенные на кафедре химической технологии вяжущих веществ Киевского политехнического института, если β - C_2S синтезирован при относительно низких температурах (до 1100—1150° С), он стабилен и не переходит в γ - C_2S .

Причиной гидравлической активности β -двухкальциевого силиката, по мнению многих исследователей, является переход ионов Ca^{2+} в устойчивую координацию CaO_6 из неустойчивых CaO_8 , CaO_9 и CaO_{10} . Структура β - C_2S является моноклинной и состоит из изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} и ионов кальция двух видов. Четыре из восьми ионов Са (CaI) с координационным числом шесть расположены попеременно над и под тетраэдрами SiO_4^{4-} в направлении оси y . Остальные ионы Са (CaII) с координацией восемь располагаются между тетраэдрами

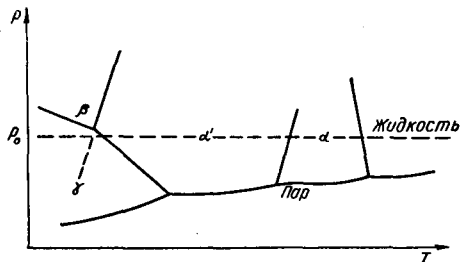


Рис. 34. Гипотетическая РТ-диаграмма C_2S .

(рис. 35). Структура $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ подобна структуре оливинов, решетка правильная ромбическая. Ионы кислорода сгруппированы в два слоя; все они образуют тетраэдры в виде самостоятельных ионов SiO_4^{4-} . Каждый атом кальция правильно координирован с шестью атомами кислорода (рис. 36).

Наиболее насыщенным известью соединением в системе CaO-SiO_2 является трехкальцевый силикат C_3S — основной минерал портландцемента. Ниже температуры 1250°C трехкальцевый силикат нестабилен и разлагается на CaO и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

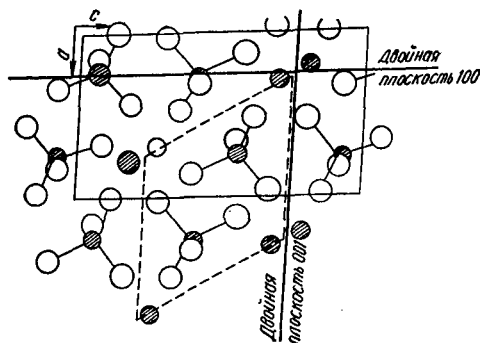


Рис. 35. Структура $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

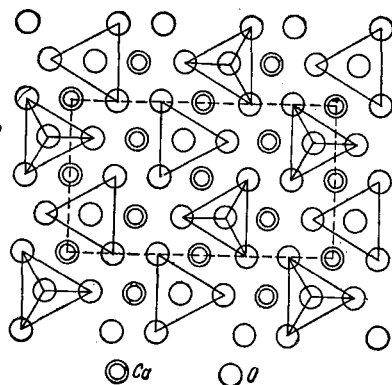
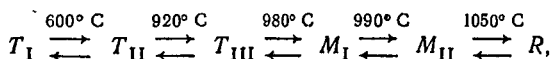


Рис. 36. Структура $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

Термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала ΔZ показал, что реакция $\text{C}_3\text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{S} + \text{CaO}$ протекает, начиная с 1000°C , скорость ее с повышением температуры сначала увеличивается, а потом падает. Максимальная скорость распада для чистого минерала наблюдается при 1100°C , а для минерала с добавками — при 1200°C . Особенно ускоряют процесс ионы F^- , а также сульфат кальция. Частичный распад C_3S происходит и в цементном клинкере. При этом возникают свободные валентные связи и появляются дополнительные вакансии в решетке, что вызывает некоторое повышение гидравлической активности. В интервале между нормальной температурой и 1100°C чистый трехкальцевый силикат существует в шести полиморфных формах:



где T — триклинная, M — моноклинная, R — ромбоэдрическая формы. Все эти формы имеют близкие по строению кристаллические решетки. Переход из ромбоэдрической в моноклинную форму сопровождается увеличением количества рефлексов. Триклинные формы характеризуются триплетом, моноклинные — дуплетом, а ромбоэдрическая — одиночной линией порядка $1,761 \text{ \AA}$. Переход $M_{II} \rightarrow M_I$ и $T_{II} \rightarrow T_I$ характеризуется небольшим смещением рефлексов.

До недавнего времени считалось, что при температуре выше 1900°C трехкальциевый силикат тоже распадается на CaO и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Однако исследованиями Д. Уэлча и В. Гатта установлено, что он плавится инконгруэнтно при 2070°C , образуя CaO и расплав.

Алит цементного клинкера, по данным Х. Джеффри, имеет более сложный состав, чем химически чистый C_3S , и представляет собой твердый раствор, в котором некоторая часть Si^{4+} замещена на Al^{3+} и Mg^{2+} . При этом на 18 молекул C_3S замещается два атома Si и общая формула алита представляется в таком виде: $54\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. Установлено, что в решетку алита может внедряться до 2% MgO , 0,9% Al_2O_3 , а также FeO , Fe_2O_3 , MnO . Точная структура чистого триклинного C_3S еще не установлена.

Можно считать, что все формы C_3S являются каким-то отклонением от более простой псевдоструктуры. Такая псевдоструктура характеризуется тем, что тетраэдры SiO_4^{4-} связаны в ней не непосредственно друг с другом, а через ионы Ca^{2+} (элемент *a*), далее следуют самостоятельные ионы O^{2-} , окруженные ионами Ca^{2+} (элемент *b*) (рис. 37). Вдоль каждой тригональной оси элемент типа *b* чередуется с двумя последовательно расположенными элементами типа *a*, поперечное соединение между элементами осуществляется как прямыми связями $\text{O}-\text{O}$, так и через Ca^{2+} . Координационное число Ca равно шести, однако благодаря тому, что ионы кислорода размещены преимущественно по одну сторону от ионов Ca^{2+} , структура обладает повышенной химической активностью.

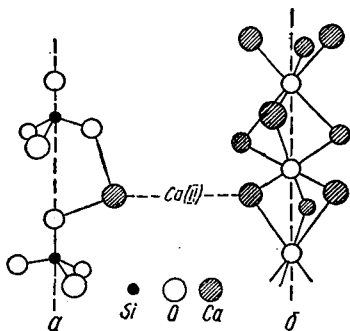


Рис. 37. Два главных элемента структуры C_3S .

Таким образом, координация иона кальция не может служить доказательством наличия или отсутствия вяжущих свойств силикатов. В связи с этим Ю. М. Бутт и В. Е. Каушанский, рассматривая структуру силикатов кальция, пришли к выводу, что имеется тесная связь между структурой минерала и наличием вяжущих свойств. Чем выше степень ассоциации кремнекислородных тетраэдров, тем ниже вяжущие свойства. Так, волластонит, в котором тетраэдры SiO_4^{4-} составляют бесконечную цепочку, не обладает вяжущими свойствами. Ранкинит, у которого вяжущие свойства выражены весьма слабо, является диортосиликатом, в котором имеется группа $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, то есть степень ассоциации здесь ниже, чем у волластонита. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — это силикаты, имеющие островную структуру, то есть в них SiO_4^{4-} связаны между собой лишь ионами Ca^{2+} , а силоксановая связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ отсутствует. Этим и объясняются их вяжущие свойства. Вторым необходимым условием для появления вяжущих свойств, согласно этой теории, является искажение кристаллической решетки, приводящее к термодинамической неустойчивости безводных фаз. Так, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ является термодинамически неустойчивой, а $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ — устойчивой, поэтому

β - C_2S обладает, а γ - C_2S не обладает вяжущими свойствами. Термодинамически неустойчив и C_3S .

Система $CaO-Al_2O_3$. В этой системе образуется несколько соединений с различным соотношением CaO и Al_2O_3 . Однако еще и теперь окончательно не установлен состав некоторых из них.

В области, богатой глиноземом, в последние годы установлено существование соединения CA_6 , которое при $1860^\circ C$ инконгруэнтно плавится, образуя корунд и расплав. CA_6 подобен β -корунду и вяжущими свойствами не обладает.

Соединение CA_2 , которому ранее приписывали формулу C_3A_5 , плавится конгруэнтно в свободном от следов влаги вакууме при давлении 10^{-5} мм рт. ст. По данным рентгенографических исследований это — моноклинное соединение. Оно является одним из составляющих глиноземистого цемента.

CA — однокальциевый алюминат — основной минерал глиноземистого цемента, который обуславливает быструю гидратацию и высокую прочность его. Он плавится при температуре $1600^\circ C$. Большинство исследователей считают, что плавление происходит конгруэнтно. Однако исследованиями Д. Уэлча, а также сотрудников Института химии силикатов АН СССР установлено, что процесс идет инконгруэнтно с образованием CA_2 и расплава. Структура CA моноклинная. В основе ее лежит структура β -тридимита, в котором все Si^{4+} замещены на Al^{3+} и Ca^{2+} . Большой размер ионов Ca^{2+} значительно искажает решетку. Образовавшиеся тетраэдры AlO_4^{5-} связаны между собой ионами кислорода с ионами Ca^{2+} в промежутках и образуют непрерывную решетку. Два из трех атомов Ca окружены в решетке шестью атомами кислорода, третий — девятью атомами. Но расстояние между атомами кислорода и Ca разное, и октаэдр CaO_6 получается вытянутым. Расстояние $Ca-O$ на одном конце октаэдра равно $2,4\text{\AA}$, а на другом — $2,8\text{\AA}$.

Еще Х. Ранкин и Х. Райт установили, что C_5A_3 существует в двух модификациях — метастабильной ромбической, которую получают при резкой закалке расплавов, и стабильной кубической. По мнению ряда исследователей, это два различных соединения — орторомбическая форма C_5A_3 и кубическая $C_{12}A_7$. Исследованиями установлено, что при нагревании $C_{12}A_7$ в воздухе с обычной влажностью он постепенно поглощает воду (до 1,4%), что существенно изменяет характер его плавления. В вакууме безводный $C_{12}A_7$ плавится конгруэнтно, а C_5A_3 — инконгруэнтно с образованием $C_{12}A_7$ и CA . Элементарная ячейка $C_{12}A_7$ состоит из двух молекул. Алюминий образует искаженные тетраэдры AlO_4^{5-} , соединенные в решетке общим атомом кислорода. Ионы кальция координируются с шестью кислородными ионами и находятся в промежутках между тетраэдрами. Два атома кислорода в решетке распределены статистично. $C_{12}A_7$ способен схватываться и твердеть. Он является компонентом некоторых портландцементов и глиноземистых цементов. В отличие от C_3A он не схватывается мгновенно. При добавлении гипса ускоряется схватывание и увеличивается прочность на 50—100%.

C_3A — обязательный компонент портландцемента. Он почти мгновенно схватывается при затворении водой, но прочность его в чистом

виде невелика. Кристаллизуется C_3A в кубической сингонии, плавится инконгруэнтно при 1542°C . Структура его содержит восемь колец из шести тетраэдров AlO_4^- . Эти кольца связаны атомами кальция, каждый из которых обладает шестерной координацией, но связи Ca—O нерегулярны.

Система $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3$. Изучение этой системы связано с большими трудностями, так как Fe_2O_3 при нагревании теряет кислород, превращаясь в Fe_3O_4 . В области, богатой кальцием, обнаружены три соединения C_2F , CF и CF_2 . CF плавится инконгруэнтно, C_2F — конгруэнтно. В обычных цементах эти соединения не встречаются, но могут быть в рудном (с повышенным содержанием Fe_2O_3) и глиноземистом цементе. C_2F является крайним членом ряда твердых растворов алюмоферритного состава. C_2F и CF имеют ромбическую структуру, а CF_2 — гексагональную.

В тройной системе $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ находится ряд твердых растворов между C_2F и гипотетическим соединением C_2A , заканчивающихся ограниченным твердым раствором $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$. Браунмиллерит, или $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, является особой точкой в ряду этих твердых растворов, состав которых варьирует от $8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ до $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Эти соединения образуют в портландцементе так называемую алюмоферритную фазу — промежуточное вещество призматической формы.

Отношение Al_2O_3 к сумме красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MnO}$) в промежуточной фазе равно 1,66, тогда как в браунмиллерите это отношение должно быть равным единице. Детально исследовав систему $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ Н. А. Торопов в 1937 г. экспериментально доказал, что $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ нельзя рассматривать как химическое соединение и что его состав отвечает лишь определенной точке в серии твердых растворов.

В настоящее время алюмоферритную фазу записывают формулой $\text{C}_2\text{A}_p\text{F}_{1-p}$, где p изменяется от 0 до 0,7. Особое значение среди алюмоферритных твердых растворов имеет твердый раствор, имеющий формулу C_6AF_2 . Установлено, что алюмоферриты с меньшим, чем в этом твердом растворе, отношением Al_2O_3 к Fe_2O_3 обладают ферромагнитными свойствами, а растворы с большим содержанием Al_2O_3 — парамагнитными. Различно также влияние таких минерализаторов, как CaF_2 и AlF_3 , на кристаллизацию алюмоферритов. Из расплавов состава $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии этих минерализаторов выделяется $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и более обогащенная железом алюмоферритная фаза. Из расплавов с более высоким содержанием Fe_2O_3 алюминаты не выделяются.

Система $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Если сумму оксидов железа и алюминия выразить через оксид алюминия, то область портландцемента можно нанести на тройную диаграмму $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Эта зона весьма невелика (рис. 38). Так, верхний предел CaO в современных цементах составляет 65—68%; при большем его количестве полное усвоение извести не происходит. Нижний предел — 60%. Составы, содержащие менее 60% CaO , твердеют очень медленно, кроме того, они подвергаются саморассыпанию.

По количеству глинозема область ограничивается с левой стороны составами, содержащими около 5% Al_2O_3 . При меньшем содержании Al_2O_3 требуется очень высокая температура клинкерообразования. Верхний предел Al_2O_3 определяется увеличивающейся скоростью схватывания материала. Составы, в которых отношение SiO_2 к R_2O_3 значительно ниже 1,5, отличаются таким быстрым схватыванием, которое не регулируется даже добавкой гипса.

Если составы цементов, выпускавшихся в начале века, лежали в пределах треугольника $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_5\text{A}_3$ или $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{CA}$, то составы современных портландцементов (I) передвинулись в область тре-

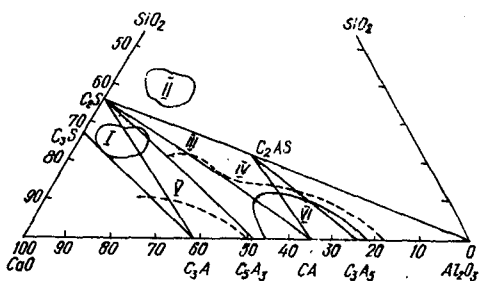


Рис. 38. Область портландцемента на тройной диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

угольника $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$, и количество извести в них возросло. Составы глиноземистых цементов лежат на линии $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, и их область представляет собой полуэллипс (VI). В составах справа от линии $\text{C}_2\text{AS}-\text{CA}$ весь кремнезем связан в гидравлически инертный C_2AS (геленит). В составах (III), расположенных слева от этой линии, SiO_2 связан в медлен-

нотвердеющий C_2S . Выше области глиноземистых цементов

расположены зоны (IV и V) несхватывающихся цементов (в поле C_2AS) и быстросхватывающихся (между областью глиноземистых и портландцементов).

Влияние малых составляющих на процессы кристаллизации. Как уже указывалось, в портландцементном клинкере всегда содержится MgO . Изучение тройных систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ показало, что MgO может образовывать с Al_2O_3 шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, а с CaO и кремнеземом — два тройных соединения: мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и монтичеллит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Однако исследование части четырехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$, включающей портландцементные составы, показало, что ни мервинит, ни монтичеллит, ни магнезиальная шпинель не возникают здесь как равновесные составы. Как показали исследования Т. Паркера, поля наиболее важных составляющих портландцемента занимают площадь, мало отличающуюся от площади, занимаемой в отсутствие MgO . Между расплавом C_3S , C_2S , C_3A и MgO имеется инвариантная точка, содержащая 5,5% MgO . Если содержание MgO выше этого предела, он будет кристаллизоваться в виде крупных кристаллов периклаза, поздняя гидратация которых вызывает разрушение портландцементного камня. В связи с тем, что примерное количество расплава в цементной шихте при температурах клинкерообразования составляет 25—30%, для насыщения такого количества расплава идет лишь 1,5—2% MgO . В присутствии Fe_2O_3 еще некоторое количество MgO может раствориться в алюмоферритной фазе.

Первоначально, по данным американских исследователей, в частности Л. Т. Браунмиллера, считали, что MgO может образовывать в цементном клинкере соединение состава $4\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Однако С. Н. Симаков, исследовавший систему $\text{MgO}-4\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, опроверг это мнение. Доказано, что MgO образует с алюмоферритами лишь твердый раствор с ограниченной (1—2%) растворимостью. Но добавление незначительного количества MgO меняет бурую окраску алюмоферритной фазы на оливково-зеленую. Поэтому магнезиальные портландцементы окрашены в черно-зеленый цвет.

Щелочи, содержащиеся в цементной шихте, также влияют на процессы кристаллизации расплава. Исследование системы $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показало, что в ней образуется тройное соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, образованное тремя молекулами C_3A , в которых одна молекула CaO замещена на Na_2O . K_2O обычно входит в состав $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$, представляющий собой 12 молекул C_2S , в которых одна молекула CaO замещена на K_2O . Р. У. Нэрс и И. Сузукава считают, что $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ не отдельная фаза, а стабилизированная K_2O форма $\alpha'-\text{C}_2\text{S}$. При обжиге портландцементного клинкера щелочи прежде всего соединяются с SO_3 , давая щелочные сульфаты или их твердые растворы ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ и другие), и лишь избыток их образует указанные выше силикатные и алюминатные соединения. В отсутствие SO_3 щелочи могут существенно изменить фазовый состав клинкера. Уже 1% K_2O может вызвать образование свыше 20% $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$, 1% Na_2O — примерно 10% NaC_8A_3 . Соответственно при этом уменьшается количество C_3A , C_2S и C_3S . Кроме того, в цементах может появиться свободная известь.

Присутствие P_2O_5 также может изменить фазовый состав клинкера. Основное количество P_2O_5 входит в твердый раствор с C_2S , однако, P_2O_5 , если его в растворе более 2%, становится стабилизатором гидравлически менее активной α' -фазы C_2S , а также способствует тому, что C_3S разлагается на C_2S и CaO .

Исследования М. М. Сычева и других ученых показали, что P_2O_5 и Cr_2O_3 концентрируются, в основном, в силикатных фазах. Предельная концентрация P_2O_5 в алите примерно 1%, Cr_2O_3 — 1,5%. С белитом P_2O_5 образует непрерывный ряд твердых растворов, а Cr_2O_3 растворяется более 5%.

TiO_2 содержится в небольших количествах во всех портландцементных (до 0,3—0,4%). В. Кюль еще в 1925 г. установил, что замена небольшого количества кремнезема в портландцементе TiO_2 несколько повышает прочность. Он предполагал, что существует соединение $3\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$. Однако теперь исследованиями установлено, что хотя ион Ti^{4+} по своим свойствам весьма близок к Si^{4+} и легко замещает его в соединениях, соединения $3\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ не существует. В системе $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ образуется перовскит: $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$. Тройная система $\text{CaO}-\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ не содержит тройных соединений, а имеет область твердых растворов.

Mn_2O_3 содержится, как правило, лишь в клинкерах, полученных на основе доменных шлаков. По данным Т. Паркера, существует соединение $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, аналогичное $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, и оба этих соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Хотя $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ плавится конгруэнтно, однако в расплаве происходит восстановление Mn_2O_3 . В шлифах $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ имеет вид темного непрозрачного вещества с заметным плеохроизмом и высокими показателями преломления ($N_g = 2,06$ и $N_p = 1,86$). При расчете состава цемента по модулям содержание Mn_2O_3 суммируют с Fe_2O_3 .

Конституция клинкера и вяжущие свойства клинкерных минералов

Наивысшая температура обжига рядового клинкера $1450\text{—}1470^\circ\text{C}$. При такой температуре в материале существуют кристаллические и жидкая фазы, причем количество жидкой фазы обычно составляет $15\text{—}22\%$. В процессе быстрого остывания вся жидкая фаза не успевает закристаллизоваться, а частично застывает в виде стекла. Как следует из диаграммы состояния, в жидкую фазу при соответствующих температурах могут переходить алюминаты и алюмоферриты, а силикаты кристаллизуются.

Основными фазами в клинкере являются алит (фаза трехкальциевого силиката), белит (фаза двухкальциевого силиката) и промежуточное вещество. В качестве второстепенных фаз присутствуют свободный CaO и периклаз.

Алитовая фаза в цементном клинкере при микроскопических исследованиях имеет вид бесцветных гексагональных пластинок со слабым двулучепреломлением и средним показателем преломления примерно $1,722$. Размер зерен алита колеблется от 5 до 40 мкм. Алит не является чистым C_3S , в нем растворены Al_2O_3 и MgO .

Как показали исследования Ю. М. Бутта, В. В. Тимашева и В. А. Парамоновой, изучивших структуру клинкеров 76 цементных заводов СССР и большое количество синтетических клинкеров, кристаллы алита в зависимости от различных технологических факторов в значительной степени отличаются друг от друга. Они насчитали 12 наиболее характерных форм кристаллизации алита. Правильные гексагональные и призматические кристаллы возникают в благоприятных условиях формирования алита в клинкере, многогранные кристаллы с включениями — при распаде минерала и его твердых растворов, игольчатые и пластинчатые — при быстром охлаждении клинкерных расплавов.

Фаза двухкальциевого силиката, или белитовая фаза, представлена в клинкере $\beta\text{-C}_2\text{S}$, содержащем некоторое количество железа и титана в виде твердых растворов, поэтому округлые зерна белита обычно окрашены в желтоватые и даже бурые тона. Наиболее совершенной формой белита в клинкере являются плотные округлые кристаллы. Характерная для белита штриховка свидетельствует о частичном распаде твердых растворов, а также о переходе β - в γ -форму.

Промежуточное вещество является третьей фазой в клинкере после алита и белита. Оно образуется из той части клинкера, которая при спекании находилась в расплавленном состоянии. В полированных шлифах четко различается три вида промежуточного вещества: 1) светлое, представляющее собой алюмоферриты кальция; 2) темные

кристаллы прямоугольной формы — C_3A или призматической (при большом количестве щелочей) — NC_8A_3 ; 3) клинкерное стекло, которое не успело закристаллизоваться.

Алюмоферриты кальция (целит) в зависимости от величины глиноземистого модуля различаются по составу. Так, в рудном цементе состав кристаллов алюмоферрита близок к $2CaO \cdot Fe_2O_3$, при глиноземистом модуле 0,64—0,32 их состав колеблется от C_4AF до C_6AF_2 , в нормальных условиях, где $p = 1,28 \pm 0,64$ — C_6A_2F — C_4AF , в высокоалюминатных — C_8A_3F . Алюмоферритная фаза чаще всего образует тончайшие прорастания с другими составляющими промежуточного вещества. Кристаллы алюмоферрита можно отличить в полированном шлифе по высокому коэффициенту преломления и характерному блеску, причем, чем выше коэффициент преломления, тем больше Fe_2O_3 в алюмоферрите.

В портландцементном клинкере алюминат кальция C_3A кристаллизуется в кубической сингонии. Значительная часть его входит в состав стекловидной фазы, снижая тем самым количество кристаллических фаз. Так как C_3A кристаллизуется в виде очень мелких кристаллов, выявить его петрографическими методами довольно трудно. Наиболее отчетливо кристаллический C_3A выделяется в медленно охлажденном клинкере с глиноземистым модулем более 1,6. При более низком глиноземистом модуле C_3A образует настолько тонкие прорастания и очень мелкие зерна (1—3 мкм), что даже в полированном шлифе выявляется с трудом. В присутствии щелочей C_3A кристаллизуется в виде призм состава $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$.

C_6A_3 встречается в портландцементном клинкере гораздо реже. Это объясняется, во-первых, тем, что он входит в состав твердых алюмоферритных растворов, и, во-вторых, тем, что значительная часть его переходит в клинкерное стекло. Только в клинкерах, содержащих большое количество фтористых соединений, а также в клинкерах, полученных на спекательной решетке, можно выявить зеленоватые кристаллы C_6A_3 .

Стекловидная фаза или клинкерное стекло является одной из существенных составляющих промежуточного вещества. Стекло представляет собой не успевшую закристаллизоваться жидкую фазу клинкера и в зависимости от скорости охлаждения содержание его может варьировать от 1 до 22%. В нормально охлажденных клинкерах содержится обычно 6—12% стекла.

Стекловидная фаза имеет разный состав, но всегда содержит большое количество Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Как правило, при одинаковом охлаждении стекловидной фазы содержится больше в клинкерах с большим количеством Fe_2O_3 . Кроме алюминатов и алюмоферритов, в стекловидную фазу при быстром охлаждении может переходить и некоторое количество MgO . Калориметрические определения подтверждают наличие стекла в быстроохлажденных клинкерах. Теплота растворения быстро охлажденного клинкера выше, чем клинкера, повторно нагретого и медленно охлажденного. В настоящее время высказывается предположение, что в клинкере стекла нет. Исследования клинкера под электронным микроскопом показали, что эта микрокристалличе-

ская фаза — конгломерат различных кристаллов (алюмоферритов и алюминатов) с большим количеством дефектов, что и обуславливает их более высокую теплоту растворения.

Второстепенные фазы клинкера. К этим фазам клинкера относятся щелочные фазы, свободный оксид кальция и периклаз.

К щелочным фазам портландцементного клинкера относятся: K_2SO_4 , $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$, $K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ и $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$.

При быстром охлаждении K_2O и Na_2O внедряются в структуру решетки C_3A и C_3S , а при медленном охлаждении и наличии свободного SO_2 образуются соответствующие сульфаты.

Свободный CaO находится в клинкере в довольно незначительных количествах (до 1%) в виде мелких изотропных зерен и скоплений с высоким показателем преломления $N = 1,836$. Эта фаза клинкера оказывает обычно отрицательное влияние на свойства портландцемента. Однако исследованиями, которые были проведены на Красноярском цементном заводе, установлено, что при ускоренном обжиге клинкера и снижении температуры клинкерообразования на 20—40° С содержание свободного CaO может быть увеличено без ухудшения свойств клинкера. Свободный CaO в этом случае не успевает рекристаллизоваться и поэтому гидратируется еще в процессе схватывания цементного теста, не оказывая отрицательного действия на твердеющий цементный камень.

MgO встречается в промежуточном веществе клинкера в виде кристаллов периклаза, обладающих высоким показателем преломления. Эта фаза является нежелательной. Значительное количество MgO внедряется в кристаллическую решетку других минералов (алита, алюмоферритной фазы), а также находится в клинкерном стекле.

Алит, или трехкальциевый силикат, является основным носителем прочности. Он схватывается в течение нескольких часов и относительно быстро наращивает прочность. Установлено, что моноклинный алит гидратируется быстрее, а триклинный приобретает более высокую прочность в поздние сроки твердения. Алит, в кристаллах которого растворено некоторое количество ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , обладает более высокой гидравлической активностью. В присутствии гипса повышается пластичность теста из алита, сроки схватывания могут в зависимости от дозировки и уменьшаться, и увеличиваться.

Белит не характеризуется определенными сроками схватывания и, затворенный водой, твердеет очень медленно. В зависимости от наличия в кристаллах белита тех или иных посторонних ионов его гидравлическая активность колеблется в широких пределах. С течением времени белит становится прочнее алита (спустя 1—2 года).

Трехкальциевый алюминат при затворении водой схватывается почти мгновенно, выделяя большое количество тепла. На воздухе тесто приобретает определенную прочность, но в воде со временем теряет ее. В присутствии других клинкерных минералов C_3A делает цемент быстротвердеющим.

Четырехкальциевый алюмоферрит обладает сравнительно короткими сроками схватывания, но твердеет значительно медленнее, приобретая в течение длительного времени большую прочность.

На свойства портландцемента влияет не только фазовый состав клинкера, но и его структура, характер кристаллизации отдельных минералов. Наиболее благоприятным является равномерное распределение минералов в массе клинкера, свидетельствующее о достаточной степени перемешивания и химической однородности сырьевой смеси. Такая структура называется монадобластической. Однако она встречается относительно редко. Гораздо чаще встречаетсяglomerобластическая структура клинкера, в которой фазы распределены неравномерно. Как правило, в гранулах такого клинкера зерна белита скапливаются вокруг пор или на месте недостаточно измельченных зерен силикатного компонента (песчинок), ферритной фазой обогащаются наружные части зерен.

Исследование промышленных клинкеров показало, что положительное влияние на прочностные свойства цемента оказывает мелкокристаллическая структура. Польский ученый Е. Гржимек, исследуя влияние кристаллической структуры алита на его прочностные показатели, пришел к выводу, что оптимальными для прочности цемента являются мелкие, вытянутые в длину кристаллы с соотношением осей равным 2 : 1. Исследования, проведенные Ю. М. Буттом, В. В. Тимашевым, И. В. Кравченко, М. Г. Власовой, показали, что наибольшей гидравлической активностью отличаются клинкеры, в которых средний размер кристаллов алита равен 20—40 *мкм*.

Пониженную гидравлическую активность клинкера с крупнокристаллической структурой можно объяснить тем, что крупные и совершенные кристаллы менее реакционноспособны, чем небольшие кристаллы с дефектами решетки.

Для получения клинкера оптимальной структуры необходимыми являются однородность и малая запесоченность сырья, тонкий помол сырьевой смеси, использование беззольного топлива, резкий обжиг и резкое охлаждение. При мелкой кристаллизации клинкерных минералов без изменения фазового состава можно добиться значительного повышения прочности, особенно в ранние сроки.

Методы определения фаз в цементном клинкере. Для определения фазового состава клинкера используют химический, петрографический, рентгеноструктурный методы, а в последнее время абсорбционную инфракрасную спектроскопию и электронный парамагнитный резонанс.

Химический метод определения фазового состава клинкера, разработанный Э. Нагеровой, заключается в последовательном растворении пробы клинкера в борной и уксусной кислотах. В первой растворяются силикаты, а во второй — алюминаты кальция. В фильтрах сначала определяют содержание CaO , а затем, зная содержание SiO_2 и Al_2O_3 , определяют содержание C_3S , C_2S , C_3A . Предварительно в пробе определяют свободную известь.

За рубежом предложены также некоторые другие растворители силикатов (салициловая, пикриновая и другие кислоты).

Фазовый состав клинкера может быть определен петрографически методом иммерсии или путем исследования полированных шлифов. В качестве иммерсионной жидкости наиболее целесообразно использовать жидкости с показателем преломления 1,67—1,70 или реактив Уайта, состоящий из растворенного в нитробензоле фенола. В этом реактиве свободная известь образует феноляты кальция в виде иголок или тонковолокнистых скоплений. Затем подсчитывают количество основных минералов. При выключенном анализаторе определяют содержание промежуточного вещества. Это обычно алюмоферритная фаза и некоторое количество C_3A . При включенном анализаторе отчетливо видны округлые желтые зерна белита и гексагональные, почти бесцветные кристаллы алита. После обработки полированных шлифов водой зерна свободной извести принимают интерференционную окраску. Обработывая шлиф теми или другими реактивами, можно определить и другие кристаллические фазы. При хорошем протравливании 0,25%-ным спиртовым раствором уксусной кислоты кристаллы алита приобретают голубоватую окраску, зерна белита — буроватую, а промежуточное вещество — белую.

Алюмоферриты можно определить по высокому коэффициенту преломления и блеску. Но чаще количество алюмоферритов подсчитывают по данным химического анализа, при этом расчет ведут на соединение $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Как правило, содержание алюмоферритов, определенное по количеству светлого промежуточного вещества, незначительно превышает расчеты. Это объясняется тем, что некоторое количество алюминатов растворяется в алюмоферрите.

C_3A в проходящем свете имеет вид изотропных шестиугольных пластинок, а в отраженном свете после протравливания 1%-ным спиртовым раствором HNO_3 — прямоугольных кристаллов. Наиболее удобный метод определения C_3A — окрашивание клинкера кислотным красителем (ярко-голубой 3), предложенным О. М. Астреевой. При этом C_3A приобретает сине-зеленый цвет, а остальные минералы не меняют своей окраски.

Рентгенографическая идентификация отдельных минералов в цементном клинкере затруднена тем, что наиболее сильные линии основных цементных минералов накладываются друг на друга. Поэтому о наличии той или иной фазы приходится судить по второстепенным слабым линиям. Содержание C_3S в клинкере должно быть не менее 5%, чтобы его можно было определить при помощи порошковой камеры. Для C_2S , C_4AF и C_3A эти пределы изменяются соответственно до 4; 3 и 5%.

Используя дифрактометр, C_3S можно определить, если в клинкере его содержится всего 3%, C_2S — 5—6%, C_3A — 1%. C_3S обычно определяют по линиям с $\alpha = 1,761$ и $1,485 \text{ \AA}$, C_2S — $2,403 \text{ \AA}$, C_3A — $2,70 \text{ \AA}$, CaO — $1,390 \text{ \AA}$, MgO — по линии $2,106 \text{ \AA}$.

Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин и Ю. С. Малинин предложили метод количественного рентгенофазового анализа клинкера с применением в качестве эталона CaF_2 и разработали схему автоматического дифрак-

тометра. При этом содержание отдельных минералов определяли по интенсивности следующих линий:

$$C_3S - 3,02\text{\AA}, C_2S - 2,86\text{\AA}, C_3A - 2,70\text{\AA}, C_4AF - 2,63\text{\AA}.$$

Точность определения содержания отдельных клинкерных минералов составляет: алита — 4, C_2S — 5, C_3A — 2, C_4AF — 2, $CaO_{св}$ — 5 отн. %.

За рубежом также предложено несколько количественных методов определения фазового состава клинкера.

В последнее время делаются попытки изучать клинкер методом инфракрасной спектроскопии. Однако этот метод пока еще не дает хороших результатов. Кривые поглощения отдельных минералов и цемента приведены на рис. 39.

В производственных условиях минералогический состав клинкера чаще всего рассчитывается по методу В. А. Кинда и С. Д. Окорочкова с использованием следующих формул:

$$\%C_3S = 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,42F,$$

$$\%C_2S = 8,6S + 5,07A + 1,07F - 3,07C,$$

где C — содержание CaO в клинкере за вычетом свободной CaO , S — содержание SiO_2 за вычетом несвязанного SiO_2 , $A - Al_2O_3$ и $F - Fe_2O_3$.

Количество алюминатов, алюмоферритов и ферритов в зависимости от глиноземистого модуля рассчитывается следующим образом:

$$\text{при } p \geq 0,64:$$

$$\%C_4AF = 3,04F; \%C_3A = 2,65(A - 0,64F);$$

$$\text{при } p \leq 0,64:$$

$$\%C_2(A, F) = 1,10A + 0,70F.$$

Однако между расчетным и действительным составом клинкера почти всегда имеются расхождения. Так, содержание C_3S всегда ниже, чем при непосредственном определении петрографическим методом, а C_3A — выше.

Причины расхождения кроются в том, что, во-первых, в клинкере в результате быстрого обжига и охлаждения не наступает равновесие. Поэтому часть минералов в нем находится в стекловидном состоянии, появляются также фазы (C_5A_3), которые при равновесии не возникли бы.

Во-вторых, во многих минералах клинкера стехиометрия нарушается в большой степени из-за склонности минералов к образованию твердых растворов. Например, C_3S в действительности имеет состав более близкий к C_5S_4 MA , а, по данным В. И. Корнева и Г. Н. Касьяновой, отношение CaO к SiO_2 в чистом алите может достигать 3,08, а в бели-те — 2,20.

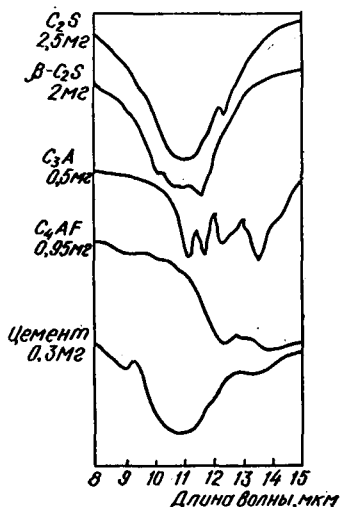


Рис. 39. ИК-спектры поглощения основных клинкерных минералов.

В-третьих, по формулам состав алюмоферритной фазы является постоянным и соответствует формуле C_4AF . На самом деле он колеблется от C_3A_3F в высокоалюминатном до C_6AF_2 , C_2F в ферритном клинкерах. В нормальном клинкере, где значение глиноземистого модуля колеблется в пределах 1,28—0,64, кристаллизуются C_3A_2F и C_4AF .

В-четвертых, в клинкере всегда есть щелочи, которые, как уже указывалось, могут резко изменить соотношение между C_3S , C_2S и C_3A .

Однако, несмотря на эти отклонения, формулы для расчета минералогического состава широко применяются и введены в ГОСТ 10178—62.

§ 2. ПРИНЦИП РАСЧЕТА СОСТАВА СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ И КЛИНКЕРА

Характеристика состава клинкера

Содержание отдельных оксидов в портландцементном клинкере колеблется незначительно. Поэтому проектировать состав клинкера по отдельным оксидам обычно не принято. Более важной характеристикой клинкера является соотношение между отдельными оксидами и содержание клинкерных минералов. Соотношение между основными оксидами в клинкере и сырьевой смеси определяется соответствующими модулями.

Клинкер (сырьевая смесь) характеризуется тремя модулями:

гидравлический, или основной: $m = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$;

кремнеземистый, или силикатный: $n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$;

глиноземистый, или алюминатный: $p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$.

Обычно значения модулей колеблются в следующих пределах: $m = 1,9—2,4$; $n = 1,7—3,5$; $p = 1—3$.

В белом портландцементе величина алюминатного модуля резко возрастает, в рудном — снижается. Чем выше гидравлический модуль, тем более быстротвердеющим будет цемент. Сырьевые смеси с высоким кремнеземистым модулем спекаются труднее, чем с низким. При одинаковом кремнеземистом модуле легче спекаются смеси с низким глиноземистым модулем, так как они содержат повышенное количество Fe_2O_3 . Цементы с высоким кремнеземистым и низким глиноземистым модулем будут наиболее стойкими в сульфатных водах. Твердеют они относительно медленно, но спустя длительное время характеризуются высокой прочностью.

Таким образом, модули могут дать нам информацию о некоторых свойствах цемента, об особенностях процессов спекания клинкера. Однако на основании одних модулей еще нельзя судить о минералогическом составе клинкера. Немецкий ученый В. Кюль в 1930 г. ввел понятие о степени насыщения известью, учитывавшее минералогический состав клинкера. Кюль считал, что в идеальном клинкере коли-

чество извести должно быть таковым, чтобы весь SiO_2 был связан в C_3S (из расчета 2,80% CaO на 1% SiO_2), весь Al_2O_3 в C_3A (из расчета 1,65% CaO на 1% Al_2O_3) и весь Fe_2O_3 в C_2F (из расчета 0,70% CaO на 1% Fe_2O_3). Следовательно, содержание CaO в идеальном клинкере должно удовлетворять следующему уравнению:

$$\text{CaO} = 2,8\text{SiO}_2 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,70\text{Fe}_2\text{O}_3.$$

Но в реальных клинкерах содержание извести меньше, чем в идеальном, так как при обжиге реакции клинкерообразования не идут до конца, а присутствие оставшейся несвязанной извести в цементе нежелательно, потому что она вызывает явление неравномерности изменения объема. Отношение содержания извести в реальном клинкере к тому количеству, которое необходимо для полного насыщения кислотных оксидов (то есть к содержанию CaO в идеальном клинкере) и является степенью насыщения:

$$\text{CH} = \frac{\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,70\text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

CH в реальных клинкерах всегда несколько меньше единицы. Однако, при введении понятия о степени насыщения известью Кюль не учел, что кислотные оксиды при обжиге в заводских условиях ведут себя неодинаково. Al_2O_3 и Fe_2O_3 образуют первичные фазы и поэтому всегда полностью насыщаются известью, а SiO_2 насыщается известью неполностью, и в клинкере наряду с наиболее насыщенным известью трехкальциевым силикатом существует и двухкальциевый. Учитывая это, В. А. Кинд предложил коэффициент, отражающий неполное насыщение клинкера известью, ставить не перед всеми кислотными оксидами, а перед SiO_2 и назвал его коэффициентом насыщения КН. Кроме того, в формулу введен дополнительно еще один кислотный оксид SO_3 , который, насыщаясь, превращается в CaSO_3 , откуда

$$\text{CaO} = \text{КН} \cdot 2,8\text{SiO}_2 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,70\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,70\text{SO}_3.$$

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,70\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,70\text{SO}_3}{2,8\text{SiO}_2}.$$

В. Н. Юнг, исходя из того, что в цементе Fe_2O_3 связан не в C_2F , а в C_4AF , который можно представить в виде одной молекулы C_3A и одной молекулы CF , изменил коэффициент перед Fe_2O_3 с 0,70 на 0,35, а также при расчете КН для готового клинкера предложил учитывать свободную известь и несвязанный кремнезем. Поэтому формула приобрела следующий вид:

$$\text{КН} = \frac{(\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{св}}) - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,70\text{SO}_3}{2,8(\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{св}})}.$$

При расчете коэффициента насыщения для сырьевой смеси используют упрощенную формулу, так как не известно, сколько CaO и SiO_2 после обжига останется в свободном виде и какое количество SO_3 улетучится в процессе обжига.

Введение коэффициента насыщения позволило отказаться от использования гидравлического модуля. Любой клинкер или сырьевая

смесь могут быть охарактеризованы с помощью КН, кремнеземистого и глиноземистого модулей.

Зная коэффициент насыщения и химический состав клинкера, можно определить его минералогический состав. Ранее были приведены формулы, с помощью которых можно по химическому составу рассчитать минералогический состав. Но количество минералов-силикатов можно вычислить, зная лишь коэффициент насыщения и содержание SiO_2 . Для этого В. А. Кинд ввел понятие о степени основности CO . Степень основности показывает, какое число молекул CaO приходится на одну молекулу SiO_2 . Степень основности равна 3КН .

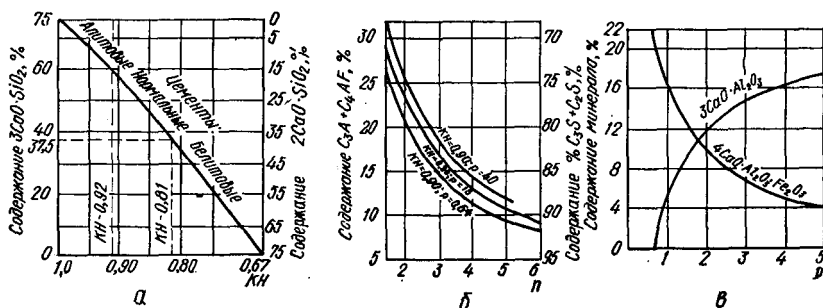


Рис. 40. Графическая зависимость между процентным содержанием минералов клинкера и его модульными характеристиками.

При $\text{CO} = 3$ весь SiO_2 связан в $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, при $\text{CO} = 2$ весь SiO_2 связан в $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Так как из 1% SiO_2 получается 3,8% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ или 2,87% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, можно количество C_3S и C_2S вычислить по следующим формулам:

$$\% \text{C}_3\text{S} = 3,8\text{S}(\text{CO} - 2) = 3,8\text{S}(3\text{КН} - 2);$$

$$\% \text{C}_2\text{S} = 2,87\text{S}(3 - \text{CO}) = 8,6\text{S}(1 - \text{КН}).$$

Если рассчитывается количество алита и белита в шихте, то S представляет собой общее содержание SiO_2 ; если расчет ведется для клинкера, то S — это разность между общим и несвязанным SiO_2 . При известном минералогическом составе клинкера можно вычислить его химический состав, КН и модули, пользуясь следующими формулами:

$$\% \text{SiO}_2 = 0,263\text{C}_3\text{S} + 0,349\text{C}_2\text{S} + \text{SiO}_{2\text{св}};$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,377\text{C}_3\text{A} + 0,210\text{C}_4\text{AF};$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,329\text{C}_4\text{AF};$$

$$\% \text{CaO} = \text{CaO}_{\text{св}} + 0,737\text{C}_3\text{S} + 0,651\text{C}_2\text{S} + 0,623\text{C}_3\text{A} + 0,461\text{C}_4\text{AF};$$

$$\text{КН} = \frac{\text{C}_3\text{S} + 0,8838\text{C}_2\text{S}}{\text{C}_3\text{S} + 1,3250\text{C}_2\text{S}}; \quad n = \frac{\text{C}_3\text{S} + 1,3254\text{C}_2\text{S}}{1,4341 + \text{C}_3\text{A} + 2,0464\text{C}_4\text{AF}};$$

$$p = \frac{1,1501\text{C}_3\text{A}}{\text{C}_4\text{AF}} + 0,6383.$$

Графическая зависимость между процентным содержанием минералов в клинкере и его модульными характеристиками показана на

рис. 40. При построении этих графиков принято, что количество минералов-силикатов в клинкере равно 75%, минералов-плавней — 22%, остальные 3% приходятся на долю второстепенных компонентов.

Величина КН однозначно определяет отношение между C_3S и C_2S . При КН выше 0,92 количество C_3S в клинкере больше 60, и клинкер относится к алитовым. При КН меньше 0,81 количество алита меньше 37,5% и клинкер относится к белитовым (рис. 40,а).

На рис. 40,б показана зависимость между кремнеземистым модулем и содержанием минералов-силикатов и минералов-плавней. Так как величина n не определяет этого содержания однозначно, получается семейство кривых при разных КН и p . Чем выше КН и меньше p , тем больше содержится минералов-силикатов.

Величина p однозначно определяет отношение между $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (рис. 40,в). При значении $p < 1,1$ клинкер целитовый, при $p = 2,3 \div 1,1$ — нормальный, при $p > 2,3$ — алюминатный.

Расчет сырьевой смеси

Цель расчета сырьевой смеси — определить такое соотношение между отдельными компонентами шихты, при котором бы получался клинкер с заданной характеристикой.

Для того чтобы рассчитать сырьевую смесь, необходимо иметь химический анализ сырьевых компонентов и характеристику клинкера. Характеристика клинкера может быть модульной или минералогической. На большинстве заводов СССР расчёт шихты производят по модульной характеристике, а если назначается минералогический состав, то его чаще всего пересчитывают на модульный.

Хотя в настоящее время установлено, что цемент хорошего качества может быть получен из клинкера с разным химическим и фазовым составом, все же, с точки зрения технико-экономической целесообразности, вводятся определенные ограничения области химических характеристик сырьевых смесей. При этом к рациональным составам можно отнести составы, которые:

- 1) обеспечивают необходимые технологические свойства обжигаемого материала, то есть способны создавать на огнеупорной футеровке в зоне спекания хорошую обмазку, и обладают хорошей спекаемостью;
- 2) обеспечивают получение цемента высокого качества без усложнения процесса помола;
- 3) способствуют наиболее полному использованию сырьевых ресурсов заводов;
- 4) обеспечивают получение шлама с минимальной влажностью (при мокром способе производства).

Назначение определенных характеристик клинкера зависит не только от вида сырья и требуемых свойств цемента, но и от типа печного агрегата. Так, в печах большого диаметра, оборудованных колосниковыми холодильниками, температура в зоне спекания на 50—70°С выше, чем в 150-метровых печах, что дает возможность несколько уменьшить количество минералов-плавней или повысить величину КН. Основываясь на совокупности данных о связи между составом клинкера, с одной стороны, и технологическими свойствами обжигае-

мого материала, а также активностью цемента, с другой, Гипроцемент дает следующие рекомендации о рациональном составе клинкера.

Для получения в обжигаемом материале необходимого качества жидкой фазы сумму $C_3A + C_4AF$ надо поддерживать в пределах 18—22%, причем содержание C_3A должно составлять 5—8%. Следовательно, сумма $C_3S + C_2S$ составляет 72—75% (остальные 2—4% примеси). Рациональные пределы для C_3S — 52—62%. Нижний предел принимается для заводов, работающих на твердом топливе с высокой зольностью, верхний — для заводов, работающих на газе и мазуте.

При этом модульная характеристика клинкера будет следующей:

$$KN = 0,90 \pm 0,02,$$

$$n = 2,2 \pm 0,3.$$

$$p = 1,3 \pm 0,3.$$

При расчете химический состав сырья необходимо привести к 100%.

Хотя для клинкера и задаются чаще всего три характеристики (модуля), однако расчет начинается с двухкомпонентной шихты. При этом определяется соотношение основных компонентов (известнякового и глинистого) для получения заданного коэффициента насыщения.

КН характеризует лишь соотношение $\frac{C_3S}{C_2S}$ и определяет суммарное содержание CaO в клинкере. Поэтому для определения необходимости введения третьего и четвертого компонентов рассчитывают n и p для двухкомпонентной шихты. При этом теоретически может возникнуть пять случаев:

$$1) n = n_3, p = p_3; \quad 2) n > n_3, p > p_3; \quad 3) n < n_3, p < p_3;$$

$$4) n > n_3, p < p_3; \quad 5) n < n_3, p > p_3,$$

где n_3 и p_3 — заданные значения модулей, а n и p — значения модулей для двухкомпонентной шихты.

Первый случай встречается в практике очень редко, хотя с технологической и экономической точки зрения двухкомпонентная шихта наиболее рациональна.

Во втором случае (когда оба модуля больше требуемых), который наиболее распространен в практике, приходится вводить железистую добавку. Введение такой добавки одновременно снижает оба модуля: и кремнеземистый и глиноземистый. Количество добавки должно быть таким, чтобы оба модуля сохранялись в приемлемых границах.

В третьем случае, когда оба модуля ниже требуемых, что наблюдается при применении низкремнеземистого маложелезистого сырья, необходимо вводить две добавки — кремнеземистую и глиноземистую. Такие случаи в практике встречаются относительно редко.

В четвертом случае повышение глиноземистого и снижение силикатного модулей может быть достигнуто введением глиноземистой добавки, что в практике делают очень редко.

В пятом случае необходимо одновременно вводить кремнеземистую и железистую добавки.

После определения, какую добавку следует вводить, приступают к расчету трехкомпонентной или четырехкомпонентной шихты.

Такие расчеты выполняются по методам Кинда — Огорокова, Когана или графическим путем. Наиболее распространен первый метод. При выводе расчетных формул исходят из того, что на x весовых частей первого, y весовых частей второго, z весовых частей третьего компонента приходится одна часть четвертого компонента. Затем, используя формулы смешения, определяют содержание $\text{CaO}(C_0)$, $\text{SiO}_2(S_0)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(A_0)$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3(F_0)$ в смеси, и их значения подставляют в формулы коэффициента насыщения (для двухкомпонентной смеси), КН и одного из модулей (для трехкомпонентной смеси), КН и обоих модулей (для четырехкомпонентной смеси). Решив соответствующие уравнения, находят значения x , y и z , то есть весовые части сырьевых компонентов.

Подробный вывод формул приведен в учебнике «Технология вяжущих веществ» под редакцией Ю. М. Бутта (М., 1965). Мы же приводим лишь окончательные расчетные формулы. Буквы С, А, S, F соответственно обозначают CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , индексы у букв C_0 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 — содержание данного оксида в сырьевой смеси, первом, втором, третьем и четвертом компонентах.

Для двухкомпонентной смеси:

$$x = \frac{\text{1-й компонент}}{\text{2-й компонент}} = \frac{(2,8\text{KHS}_2 + 1,65\text{A}_2 + 0,35\text{F}_2) - \text{C}_2}{\text{C}_1 - (2,8\text{KHS}_1 + 1,65\text{A}_1 + 0,35\text{F}_1)} \quad (1)$$

Для трехкомпонентной смеси:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\text{1-й компонент}}{\text{3-й компонент}} = \frac{c_1 b_2 - c_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}; \\ y &= \frac{\text{2-й компонент}}{\text{3-й компонент}} = \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} a_1 &= (2,8\text{KHS}_1 + 1,65\text{A}_1 + 0,35\text{F}_1) - \text{C}_1; \\ b_1 &= (2,8\text{KHS}_2 + 1,65\text{A}_2 + 0,35\text{F}_2) - \text{C}_2; \\ c_1 &= \text{C}_3 - (2,8\text{KHS}_3 + 1,65\text{A}_3 + 0,35\text{F}_3). \end{aligned}$$

Значения a_2 , b_2 и c_2 в случае, если задан кремнеземистый модуль, равны:

$$a_2 = n(\text{A}_1 + \text{F}_1) - \text{S}_1; \quad b_2 = n(\text{A}_2 + \text{F}_2) - \text{S}_2; \quad c_2 = \text{S}_3 - n(\text{A}_3 + \text{F}_3).$$

Если же для расчета дан глиноземистый модуль, то

$$a_2 = \rho \text{F}_1 - \text{A}_1; \quad b_2 = \rho \text{F}_2 - \text{A}_2; \quad c_2 = \text{A}_3 - \rho \text{F}_3.$$

Для четырехкомпонентной смеси:

$$\begin{aligned} x &= \frac{d_1(b_2 c_3 - b_3 c_2) - d_2(b_1 c_3 - b_3 c_1) + d_3(b_1 c_2 - b_2 c_1)}{a_1(b_2 c_3 - b_3 c_2) - a_2(b_1 c_3 - b_3 c_1) + a_3(b_1 c_2 - b_2 c_1)}; \\ y &= \frac{a_1(d_2 c_3 - d_3 c_2) - a_2(d_1 c_3 - d_3 c_1) + a_3(d_1 c_2 - d_2 c_1)}{a_1(b_2 c_3 - b_3 c_2) - a_2(b_1 c_3 - b_3 c_1) + a_3(b_1 c_2 - b_2 c_1)}; \\ z &= \frac{a_1(b_2 d_3 - b_3 d_2) - a_2(b_1 d_3 - b_3 d_1) + a_3(b_1 d_2 - b_2 d_1)}{a_1(b_2 c_3 - b_3 c_2) - a_2(b_1 c_3 - b_3 c_1) + a_3(b_1 c_2 - b_2 c_1)}. \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} a_1 &= (2,8KHS_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1; \\ b_1 &= (2,8KHS_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2; \\ c_1 &= (2,8KHS_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3) - C_3; \\ d_1 &= c_4 - (2,8KHS_4 + 1,65A_4 + 0,35F_4); \\ a_2 &= n(A_1 + F_1) - S_1; \quad a_3 = pF_1 - A_1; \\ b_2 &= n(A_2 + F_2) - S_2; \quad b_3 = pF_2 - A_2; \\ c_2 &= n(A_3 + F_3) - S_3; \quad c_3 = pF_3 - A_3; \\ d_2 &= S_4 - n(A_4 + F_4); \quad d_3 = A_4 - pF_4. \end{aligned}$$

Подставляя данные химического анализа компонентов двухкомпонентной шихты в формулу (1), получают соотношение этих компонентов в смеси. Далее рассчитывают химический состав шихты и проверяют значение КН и высчитывают модули. Если значение модулей не отличается от требуемых (в пределах $\pm 0,02$), расчет считается окончанным, а клинкер может быть изготовленным из двух компонентов, что является наиболее выгодным как в экономическом, так и в технологическом отношении. Если же модули резко отличаются от заданных, то вводятся корректирующие добавки, то есть расчет повторяется для трех- и четырехкомпонентных шихт.

Удастся ли составить шихту из двух компонентов, можно определить в большинстве случаев и без предварительного расчета. Если шихта состоит из известняка и глины, то решающее влияние на кремнеземистый и глиноземистый модули окажет глинистый компонент, так как в известковом компоненте содержится немного SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Поэтому, определив силикатный и глиноземистый модуль для глины, можно сразу сказать, нужно ли вводить третий и четвертый компоненты.

При расчете шихты, если завод работает на твердом топливе, приходится учитывать также присадку золы топлива. При этом необходимо знать не только химический состав золы топлива, но и долю присаживаемой золы в процентах от всей золы топлива. Для вращающихся печей она составляет от 30 до 80% в зависимости от размеров печи, способа подготовки сырья, тонкости помола топлива и т. п. Как правило, присадка золы топлива ведет к снижению значений КН и n , так как в золе большинства сортов угля содержится повышенное количество Al_2O_3 (до 25—30%) и Fe_2O_3 (до 15—20%), а CaO не более 3—6%.

§ 3. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основными оксидами, входящими в состав портландцемента, являются CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Соотношение между ними колеблется в относительно узких пределах и зависит от требуемых свойств выпускаемого цемента. Цементная сырьевая смесь должна иметь постоянные модули и коэффициент насыщения.

В зависимости от преобладания того или иного оксида сырье можно разделить на три группы: 1) сырье, в котором преобладает CaO , — известковый компонент; 2) сырье, в котором преобладают алюмосилика-

ты, — условно-глинистый компонент; 3) корректирующие добавки, с которыми в смесь вводится тот или иной недостающий компонент.

По происхождению сырье может быть природное, а также в виде отходов производства. По физическим свойствам сырье делится на твердое и мягкое.

Общим требованием для всех компонентов сырьевой смеси является то, что каждый из них должен иметь постоянный состав и содержать минимальное количество нежелательных примесей, в частности, гипса и других сульфатов, соединений магния (магнезит, доломит), щелоче-содержащих соединений (полевые шпаты и т. п.).

Наиболее типичным сырьем для производства портландцемента являются известняки и глины. Так, по данным И. В. Кравченко, известняк применяется на 66 заводах, а глина — на 55 заводах Советского Союза.

Известняковые породы. Для производства портландцемента могут применяться все виды известняковых пород, в том числе чистые известняки, мел, ракушечники, известняковые туфы, мрамор и природные смеси известняков с глинами — мергели.

Содержание СаО в карбонатном сырье колеблется от 44 до 56%, а в мергелях-натуралах — от 40 до 44%. Наилучшим карбонатным сырьем для цементной промышленности являются мел, а также карбонатные породы, имеющие однородную аморфную или мелкокристаллическую структуру. Крупнокристаллические разновидности не желательны, так как они менее реакционноспособны.

Нежелательно применять также сильнодоломитизированные и за-гипсованные известняки и некоторые разновидности кремнистых известняков.

По физическим свойствам известняковые породы делятся на мягкие, размучиваемые водой, мягкие и средней твердости, не размучиваемые водой, и плотные.

К мягким, легко размучиваемым водой породам принадлежат, в первую очередь, мел, а также некоторые разновидности мергелей. Мел и мягкие мергели (в частности подгоренские и амвросиевские) имеют относительно большую карьерную влажность (от 15—20 до 30, а иногда до 37%), легко разрабатываются в карьерах, могут транспортироваться на завод гидротранспортом, не требуют для измельчения большого расхода электроэнергии, их переработку экономичнее вести мокрым способом. Недостатком этого вида сырья является то, что в осенне-зимний период оно смерзается и заливает, затрудняя транспортировку всеми видами транспорта, за исключением гидротранспорта.

Ракушечники и туфы в воде, как правило, не распускаются, карьерная влажность их может в отдельных случаях достигать 10—15, а иногда и 18%. Они легко разрабатываются и измельчаются. В зависимости от влажности могут перерабатываться как мокрым, так и сухим способом.

Известняки с мажущимися включениями являются маложелательным сырьем, так как их переработка, особенно в осенне-зимний период, крайне затрудняется из-за смерзаемости и налипания. При измельче-

нии такого сырья в результате различной размалываемости трудно добиться стабильности состава шихты. Обычно они перерабатываются мокрым способом.

Плотные известняки имеют низкую карьерную влажность (от нескольких долей до 5—6%), обладают различной твердостью и прочностью. Из разновидностей плотных известняков наименее желательны для цементной промышленности известняки с явно выраженной кристаллической структурой (мраморы), а также окремненные известняки. При измельчении мрамора резко увеличивается расход электроэнергии, кроме того, ухудшается спекаемость клинкера. Кремни-

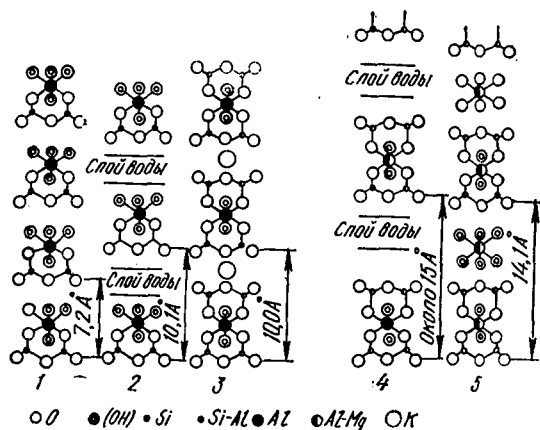


Рис 41. Схематическое изображение структур различных глинистых минералов:

1 — каолинит; 2 — галлуазит (водный); 3 — слюда (мусковит); 4 — монтмориллонит (водный); 5 — хлорит.

при смешении с водой образуют пластичное тесто.

В составе глин различают глинистую часть, неглинистую часть, органический материал, обменные ионы и соли. Глинистая часть представлена водными алюмосиликатами (точнее гидросиликатами алюминия). Часть алюминия в некоторых глинистых минералах заменена магнием. Глинистые минералы характеризуются высокой дисперсностью, но все же имеют кристаллическое строение. Глинистые минералы подразделяются на следующие основные группы: каолинитовую, галлуазитовую, монтмориллонитовую и гидрослюдистую. В природе чаще всего встречаются полиминеральные, а не мономинеральные глины.

К каолинитовой группе относятся каолинит, дикиит и накрит. Химический состав каолинита: SiO_2 — 46,5%, Al_2O_3 — 39,5%, H_2O — 14%. Формула каолинита: $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Каолинит имеет слоистую структуру и состоит из чередующихся сеток из тетраэдров SiO_4^{4-} и алюмоокислородногидроксильных октаэдров. Между отдельными пакетами (слоями) имеется водородная связь, так как соприкасаются сетки O^{3-} — одного пакета и OH^- — другого (рис. 41). Благодаря этой водородной связи каолин мало набухает и плохо диспергируется в воде.

тые известняки, в которых карбонатные породы пропитаны водным кремнеземом, также имеют повышенную прочность и трудно поддаются измельчению из-за отдельных включений и прослоек, состоящих почти нацело из халцедона. В странах, где залежи известкового сырья малочисленны, применяют обогащение таких известняков.

Глинистый компонент. Глины характеризуются высоким содержанием тонких (менее 0,005 мм) фракций,

В кристаллической решетке каолинита замещение основных катионов посторонними происходит очень редко. Кристаллизуется каолинит в виде шестиугольных чешуек, удлинённых в одном направлении. Размеры чешуек — от 0,3 до 4 мкм при толщине 0,05—2 мкм.

К галлуазитовой группе относятся галлуазит, метагаллуазит и ферригаллуазит. Состав галлуазита SiO_2 —40,8%, Al_2O_3 —34,7%; H_2O —24,5%. Химическая формула: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В галлуазите последовательные каолинитовые слои беспорядочно смещены относительно друг друга, а вершины тетраэдров SiO_4^{4-} направлены попеременно вниз и вверх. Один ион кислорода в тетраэдре заменен более слабым ионом OH^- . Молекулярная вода в слое удерживается слабо и легко удаляется. Водородная связь между слоями достаточно прочна, вследствие чего галлуазит плохо диспергируется и малопластичен. Кристаллизуется галлуазит в виде вытянутых трубчатых частиц или тонких пластинчатых кристаллов с загнутыми краями.

К монтмориллонитовой группе относятся монтмориллонит, бейделит, нонтронит и саконит. Состав монтмориллонита: SiO_2 —48—56%; Al_2O_3 —11—22%; Fe_2O_3 —5%; MgO —4—9%; CaO —0,8—3,5%; H_2O —12—24%. Химическая формула:



где $m : p$ равно 0,8—0,9 (или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Монтмориллонит относится к минералам с трехслойным типом решетки. В одном пакете два наружных слоя составлены кремнекислородными тетраэдрами, а внутренний — алюмокислородными октаэдрами. Слои в пакете соединены таким образом, что образуется кислородно-гидроксильная сетка. Соседние пакеты оканчиваются сетками из ионов кислорода, связь между которыми очень слабая. Поэтому в межпакетное пространство легко проникают вода и другие полярные жидкости, а также ионы обменных солей. Вследствие этого решетка монтмориллонита расширяется, набухает и он легко диспергируется в воде. В тетраэдрах SiO_4^{4-} часть атомов Si замещена на Al, а часть атомов Al в октаэдрах — атомами Mg, Zn, Fe и др.

Кристаллизуется монтмориллонит в виде очень мелких частиц, образующих скопления с размытыми очертаниями. Монтмориллонит входит в состав многих глин и является основным минералом в бентонитах, аскангелях, фуллеровых землях. При использовании монтмориллонитовых глин влажность сырьевого шлама, как правило, повышается.

К группе гидрослюд относятся монотермит, иллит, глауконит, пирофиллит. Они представляют собой промежуточные соединения между минералами каолинитовой группы и слюдами и являются продуктами неполной каолинизации слюд. Кристаллическая их решетка подобна монтмориллониту; причем некоторые атомы кремния в тетраэдре замещены алюминием, а возникший при этом отрицательный заряд уравновешивается K^+ . Гидрослюда является одним из основных минералов глин, используемых в цементной промышленности.

Неглинистая часть глинистых пород представлена прежде всего кварцем, а также полевошпатными минералами, слюдами, карбонатами и соединениями железа.

В зависимости от гранулометрического состава глинистые породы делятся на собственно глины, содержащие примерно 50% частиц менее 0,01 мм, в том числе около 25% частиц менее 0,001 мм, и числом пластичности более 17; суглинки, содержащие 30—40% частиц менее 0,01 мм, в том числе 10—25% частиц менее 0,001 мм, и числом пластичности 7—17%; лёссы, рыхлые породы, состоящие, в основном, из частиц размером 0,05—0,01 мм, и обладающие большой пористостью и низкой пластичностью.

К глинистым породам относятся также аргиллиты и глинистые сланцы. Аргиллиты являются переходной породой между глинами и сланцами. Под давлением вышележащих слоев пород они дегидратировались, частично сцементировались и поэтому характеризуются повышенной твердостью. Сланцы представляют собой конечный продукт перекристаллизации глин. Они имеют большую, чем глины, слоистость, обладают значительной твердостью, отчетливой кристаллической структурой, под механическим воздействием колются на плитки, не распускаются в воде.

На большинстве цементных заводов Советского Союза в качестве глинистого компонента используют глины. На заводах Средней Азии и Казахстана широко используют лёсс. Аргиллиты и глинистые сланцы применяются на Воркутинском, Карагандинском, Чернореченском, Норильском и Куvasайском цементных заводах.

Естественная влажность глин колеблется в пределах 10—30%, суглинков — 15—24, лёссов — 3—14, сланцев от 2—3 до 12%. Нежелательно, чтобы в глинах были примеси крупнокристаллического кварцевого песка, крупных частиц полевых шпатов и слюд, которые трудно усваиваются в процессе обжига. Поэтому количество крупных фракций (более 0,2 мм) в глине не должно превышать 10%, а количество фракций более 0,08 мм — 20%. Если имеются более грубодисперсные глины, вопрос об их пригодности должен быть экономически обоснован. Если в глинистых породах содержится крупная галька, переработка сырья усложняется.

В настоящее время пока еще нет стандарта на сырье для цементной промышленности. Лишь только содержание MgO и SO_3 нормируется стандартом на цемент.

Как показали исследования Гипроцемента, предельно допустимое содержание ряда оксидов в сырьевой смеси, потери при прокаливании которой составляют 35—36%, регламентируется показателями, приведенными в табл. 42.

Побочные продукты других производств, применяемые на цементных заводах. К наиболее распространенным побочным продуктам, применяемым на цементных заводах, относятся доменные гранулированные шлаки. Доменные гранулированные шлаки, благодаря своему химическому составу (SiO_2 — 38—40%; CaO — 43—44%; Al_2O_3 — 5—14%), могут использоваться вместо глинистого и части карбонатного компонента. В связи

с низким содержанием Fe_2O_3 в шлаках, последний вводится в сырьевую смесь с корректирующей добавкой. Так как шлаки, используемые Криворожским, Днепродзержинским, Косогорским цементными заводами, имеют относительно небольшое количество глинозема (5—7%), в шихту желательно вводить также добавку, корректирующую силикатный модуль. Расход топлива на обжиг сырьевой смеси на основе шлаков несколько уменьшается по сравнению с расходом топлива на обжиг карбонатно-глинистой сырьевой смеси. Шлаки используются также и как добавка к клинкеру при помоле рядовых портландцементов и шлакопортландцементов.

Нефелиновый (белитовый) шлам является отходом при комплексной переработке нефелинов и сменитов на глинозем и содопродукты.

Химический состав шлама, %:
 SiO_2 — 26—30, Al_2O_3 — 2,2—6,5,
 Fe_2O_3 — 2,1—5,5; CaO — 52—56,
 MgO — 0,2—1,8; Na_2O — 1—2,5.

Основную массу белитового шлама составляют мелкие (3—10 мм) кристаллы белита. Шлам состоит на 80% из $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и его гидратов, содержится в нем также CaCO_3 , алюминат натрия, водорастворимые силикаты Na и K. Шлам заменяет глинистый и на 50% известковый компонент. Но в связи с тем, что в нем мало Fe_2O_3 и Al_2O_3 , приходится вводить две корректирующие добавки (железистую и глиноземистую).

Расход белитового шлама на 1 т клинкера составляет 0,5—0,6 т. Длительное время шлам применяется на Пикалевском и Волховском цементных заводах. Недавно пущен в действие цех на Ачинском глиноземном комбинате, строится цех на Разданском комбинате.

Монокальциевый шлам также является отходом при комплексной переработке апатито-нефелиновых пород и состоит из гидросиликатов типа CSH(B) и тоберморита. По сравнению с белитовым шламом в нем содержится значительно меньше CaO (35—38%) и больше SiO_2 (31—36%).

Топливные золы и шлаки имеют обычно переменный состав, зависящий от состава топлива, и, как правило, содержат значительное количество Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Зола в настоящее время применяется лишь на Норильском цементном заводе. Однако в связи с широким строительством тепловых электростанций вопрос об утилизации зол стоит очень остро. Препятствием к применению зол в качестве сырьевого компонента цемента является значительное содержание сульфидов и непостоянный состав их. Известны предложения по использованию зол и шлаков в качестве добавок, снижающих силикатный модуль.

Красный шлам является одним из отходов глиноземного производства. Это — тонкодисперсный продукт с высоким содержанием окси-

Таблица 42

Предельно допустимое количество примесей в сырьевой смеси, %

Наименование оксидов	Обжиг на беззолы-ном топливе	Обжиг на много-зольном топливе
Оксид магния MgO	3,20	3,06
Серный ангидрид SO_3	1,00	0,80
Оксиды натрия Na_2O и калия K_2O	0,80	0,70
Диоксид титана TiO_2	1,30	1,30
Фосфорный ангидрид P_2O_5	0,30	0,30

дов железа и алюминия. Химический состав: SiO_2 — 10—12%; Al_2O_3 — 16—19%; Fe_2O_3 — 38—40%; TiO_2 — 4,6—4,8%; Na_2O — 6—6,5%.

На кафедре химической технологии вяжущих веществ Киевского политехнического института разработан способ его применения в качестве добавки, снижающей силикатный модуль сырьевой смеси.

К о р р е к т и р у ю щ и е д о б а в к и вводят в сырьевую смесь для того, чтобы довести значение того или иного модуля до требуемой величины. Наиболее широко используют высокожелезистые добавки, снижающие глиноземистый и силикатный модули. В качестве железистых добавок применяют пиритные огарки, железные руды и колошниковую пыль. Пиритные огарки являются отходом сернокислотного производства и образуются при сжигании серного колчедана FeS_2 . Суммарное содержание оксидов железа в огарках (в пересчете на Fe_2O_3) составляет 56—77%. В качестве примесей содержатся кремнезем (9—22%), Al_2O_3 (1—18%), CaO (0,8—5%), SO_3 (1—11%). В железных рудах содержится от 25 до 70% железа (в виде оксидов и гидроксидов) и примеси, в основном алюмосиликаты. Колошниковая пыль — это мелкозернистый материал, который выносятся из доменной печи через колошники с отходящими газами. Состоит, в основном, из пылевидной руды, флюса и части несгоревшего топлива. Содержание железа в колошниковой пыли 47—73%. Наиболее рационально применять высокожелезистые добавки, содержащие 60—85% Fe_2O_3 . Однако в отдельных случаях могут быть использованы добавки, содержащие не менее 40% Fe_2O_3 .

Для увеличения глиноземистого модуля применяют высокоглиноземистые добавки, содержащие 40—45% Al_2O_3 , в некоторых случаях применяют также и добавки с меньшим содержанием глинозема. Эти добавки применяют очень редко. К ним относятся низкосортные бокситы, глины с высоким содержанием Al_2O_3 . Глиноземистые добавки, как правило, значительно увеличивают себестоимость смеси.

Для увеличения силикатного модуля применяют высококремнеземистые добавки, содержащие от 80 до 95% SiO_2 . К таким добавкам относятся трепел, диатомит, маршалит, опока. Нежелательной кремнеземистой добавкой является кварцевый песок, который плохо усаивается в процессе спекания шихты.

Лучше всего использовать только одну железистую добавку.

По данным табл. 43 можно судить о том, при каком сочетании кремнеземистого и глиноземистого модулей необходимо вводить те или иные добавки.

Если при разведке сырьевых запасов окажется, что модули глинистого компонента (при чистом известковом компоненте) удовлетворяют вариантам 1, 2 или 3, можно проводить дальнейшую детальную разведку месторождения и, если достаточно общих запасов сырья, проектировать строительство завода. Во всех остальных вариантах вопрос об использовании данного сырья в цементном производстве требует специального технико-экономического и технологического обоснований.

На некоторых заводах для увеличения производительности печей, обжигения процессов клинкерообразования и увеличения продол-

**Выбор корректирующих добавок при различных сочетаниях
кремнеземистого и глиноземистого модулей**

Вариант	Величина модулей		Определение пригодности пород
	кремнеземистого	глиноземистого	
1	1,9—2,6	0,9—1,6	Пригодны без добавок. Особо благоприятный случай
2	2,3—3,5 2,7—3,0 3,5—4,0	1,6—2,6 1,3—1,6 2,5—3,0	Необходима одна железистая добавка. Самый распространенный и благоприятный случай в цементном производстве
3	<1,9	0,9—1,6	Необходима одна кремнеземистая добавка, которая менее желательна, чем железистая
4	2,3—2,6	<0,9	Необходима одна глиноземистая добавка
5	>2,6	<0,9	Необходима железистая и глиноземистая добавки. Нежелательный вариант
6	<1,9	1,6—2,6	Необходимы кремнеземистая и железистая добавки. Нежелательный вариант
7	<1,9	<0,9	Необходимы кремнеземистая и глиноземистая добавки. Крайне нежелательный вариант

жительности межремонтных кампаний вращающихся печей вводят в сырьевую смесь такие минерализаторы: плавиковый шпат — природный минерал, содержащий 30—95% CaF_2 , кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6) — продукт переработки фосфоритов, другие соли кремнефтористоводородной кислоты (K_2SiF_6 , MgSiF_6 , CaSiF_6), а также гипс или фосфогипс.

Топливо для цементных заводов

Топливо в цементной промышленности играет большую роль, так как основным технологическим процессом в изготовлении цементного клинкера является его обжиг.

В 1940—1950 гг. на большинстве цементных заводов использовали твердое топливо, в основном каменный уголь. При применении его необходимо иметь дополнительные складские площадки для хранения, в технологическую нитку включать агрегаты для подсушки и помола угля. Резко ухудшалось санитарное состояние заводов. Требовались дополнительные мероприятия по технике безопасности, так как угольная пыль взрывоопасна, а уголь в штабелях мог самовозгораться. С технологической точки зрения применять твердое топливо также нежелательно, так как его зола, присаживаясь к клинкеру, изменяет его минералогический состав, в результате чего возникают трудности в регулировании процесса обжига.

Начиная с 50-х годов, в связи с наметившейся тенденцией в изменении общего топливного баланса страны, намечается переход цементных заводов на жидкое и газообразное топливо.

Перед подачей жидкого топлива в печь необходимо для разжижения подогреть его до 60—70° С. Следовательно, приходится строить

установки по подогреву. Необходимы также специальные склады для хранения мазута, насосы для его перекачки.

Наиболее рациональным с технологической точки зрения является газообразное топливо, при использовании которого практически отпадает необходимость в дополнительных сооружениях (кроме газопроводов).

В 1970 г. на газообразном топливе работало 49 заводов, большинство из которых размещены в Европейской части СССР, на жидком топливе — 17 заводов, а на твердом топливе — 32 завода. В Сибири и на Дальнем Востоке все заводы работали на твердом топливе. Однако в связи с открытием месторождений нефти и газа в этих районах в дальнейшем часть заводов сможет перейти на жидкое и газообразное топливо.

§ 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА

Производство цемента состоит из следующих основных технологических переделов: измельчение сырья и приготовление шихты, обжиг, помол клинкера с гипсом и добавками. Третий передел может выполняться отдельно от первых двух во времени и пространстве, то есть может производиться не только на цементном заводе, но и на специальных помольных установках.

В зависимости от способа измельчения сырья и приготовления шихты существуют две основные схемы производства — по мокрому и сухому способам. При мокром способе производства сырье измельчается при добавлении 38—42% воды, полученный сырьевой шлам обжигается в длинных вращающихся печах. При сухом способе производства сырье сначала подвергается предварительному высушиванию, потом измельчается. Сырьевая мука может обжигаться в длинных вращающихся печах, в коротких печах с циклонными теплообменниками, либо после предварительной грануляции в коротких печах с конвейерными кальцинаторами.

С технологической точки зрения целесообразность применения того или иного способа обуславливается составом и свойствами сырья (влажностью, однородностью, твердостью, размучиваемостью). При влажном, легкоразмучиваемом сырье с низкой степенью однородности лучше применять мокрый способ производства, при неразмучиваемом, однородном сырье с низкой влажностью — сухой способ.

Если в 50-х годах цементная промышленность развивалась, в основном, по пути усовершенствования мокрого способа производства, а сухой способ с обжигом гранулированного сырья в автоматических шахтных печах применялся лишь на некоторых заводах, то в последние годы как в СССР, так и за рубежом, все большее распространение получает сухой способ. Основными предпосылками к использованию сухого способа являются: коренное улучшение процессов гомогенизации сырьевой муки, создание высокопроизводительных агрегатов для одновременной подсушки и помола сырья, создание мощных печных агрегатов (печей с циклонными и шахтноциклонными теплообменниками),

расход тепла в которых составляет 750—800 ккал/кг клинкера против 1400—1500 ккал/кг в длинных печах, работающих по мокрому способу.

При сухом способе производства уменьшается общий расход тепла на сушку и обжиг при влажности сырья 3,5% — на 400 ккал/кг, при влажности 17% — на 200 ккал/кг. Лишь в тех случаях, когда исходное сырье имеет влажность более 20%, количество тепла, расходуемого при сухом и мокром способах производства, примерно одинаковое. Отходящие печные газы при сухом способе производства имеют пониженную влажность и могут быть использованы для подсушки сырья.

Хотя помол по мокрому способу более эффективен, чем по сухому, однако, в связи с тем что для печей с циклонными теплообменниками используют более грубодисперсную сырьевую смесь, общий расход электроэнергии на помол при мокром способе не превышает расход электроэнергии при сухом способе только при применении легкоразмучиваемого сырья.

При обжиге по сухому способу резко сокращается расход пресной воды, что в последние годы приобретает важное значение.

Запыленность газов при сухом способе производства значительно выше, чем при мокром, но общий объем отходящих печных газов на 35—40% меньше, а следовательно, расходы на обеспыливание будут примерно одинаковы.

Капитальные затраты на строительство заводов сухого и мокрого способов производства одной и той же мощности примерно одинаковы, себестоимость 1 т цемента без учета стоимости топлива и электроэнергии тоже одинакова. Следовательно, экономическая целесообразность применения того или иного способа определяется, в основном, стоимостью топлива и электроэнергии, расходуемой на производство 1 т цемента.

§ 4. ДОБЫЧА СЫРЬЯ И ЕГО ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ НА ЗАВОД

Карьеры сырья, как правило, расположены вблизи цементных заводов и являются неотъемлемой их частью. Привозными являются лишь корректирующие добавки, гипс, гидравлические добавки.

Добыча сырья ведется открытым способом в карьерах. В связи с тем, что вырабатываемый слой обычно закрыт пустой породой, на карьерах производятся вскрышные работы. Для вскрышных работ, в зависимости от характера пород и местных условий, можно применять скреперы, экскаваторы, гидромеханизмы.

Скальное сырье (плотные известняки и мергели) добывают посредством буровзрывных работ. Для погрузки взорванной скальной породы используют экскаваторы. Мягкие породы добывают методом прямой экскавации, то есть отделение пласта от породы и погрузка его производится одним экскаватором.

Транспортируют сырье на завод, в зависимости от рельефа местности и отдаленности карьеров, подвесной канатной дорогой, ленточными транспортерами, самосвалами или думпкарами. Наименьшие эксплуатационные расходы по транспортировке при применении воз-

душно-канатных дорог и ленточных транспортеров, наибольшие — при применении автотранспорта. Однако, капитальные вложения на автотранспорт минимальные, а наиболее высокие для железнодорожного транспорта. Ленточные транспортеры наиболее рационально применять в случае удаленности карьеров не более чем на 10 км, в этом же случае рационален и автотранспорт. При большей удаленности карьера от завода более целесообразно применять железнодорожный транспорт.

В последнее десятилетие появилась тенденция переносить первичную обработку сырья непосредственно на карьер. На карьере вновь строящихся заводов осуществляется первичное дробление скальных пород, для чего устанавливаются щековые дробилки производительностью до 500 *т/ч* или конусные дробилки производительностью 1000 *т/ч*. В связи с тем, что после буровзрывных работ 20—30 % камня имеет такой размер, что может быть направлен на вторую стадию дробления, перед дробилками целесообразно устанавливать колосниковый грохот.

Пластичное мягкое сырье, такое как мел, глины, мягкие мергели, перевозить обычными транспортными средствами трудно из-за повышенной влажности. Поэтому наиболее рациональным способом транспортировки в настоящее время считается гидротранспорт, который характеризуется полной поточностью, простотой оборудования и обслуживания. Впервые гидротранспорт глиняного шлама был применен на Белгородском цементном заводе в 1957 г. Здесь глиняный шлам влажностью 60—65 %, полученный в глиноболтушках непосредственно на карьере, перекачивается на завод, где к нему добавляется кусковой мел. Однако транспортировка одной глины гидротранспортом не решает полностью задачи, так как глина составляет лишь 20 % веса всей шихты. Поэтому целесообразно готовить на карьере глиняно-меловой шлам, причем такой влажности, с какой он должен транспортироваться в печь для дальнейшего обжига. Так как глиняно-меловые шламы являются весьма концентрированными (содержат более 50 % частиц размером 3—10 *мкм*), они могут рассматриваться как коллоидные системы с определенными структурно-механическими свойствами.

Основными структурно-механическими свойствами, которые необходимо учитывать при транспортировании, являются вязкость и предельное напряжение сдвига. Суспензии должны обладать достаточной устойчивостью, низкой склонностью к коагуляции. Исследованиями, проведенными Южгипроцементом, установлено, что наиболее благоприятными для транспортировки являются смешанные мело-глиняные или мело-суглинистые шламы, которые при одинаковой вязкости с чистыми меловыми, глиняными или суглинистыми шламами имеют меньшую влажность. Оптимальная скорость транспортирования от 1 до 1,2 *м/с*. При транспортировке шлама по трубопроводам меняется его гранулометрический состав, уменьшается остаток на сите № 02.

Приготовление шлама на карьере осуществляется по двум схемам. По первой из них мел и глина подаются в самоочищающиеся молотковые дробилки, затем в болтушки, в которых происходит процесс размучивания. Из болтушек шлам подается в вертикальные шламбассейны, представляющие собой буферную емкость, обеспечивающую устой-

чивую работу гидротранспорта. Первичная грубая дозировка компонентов осуществляется по количеству автомашин. Болтушки представляют собой крупногабаритные малопроизводительные агрегаты. В связи с этим во второй схеме они заменяются роторными мельницами, в которых куски материала различной крупности, находясь в воде и подвергаясь энергичному механическому перемешиванию, измельчаются за счет абразивного трения друг о друга, а также за счет ударов о металлическую поверхность корпуса мельницы и ротор. Поскольку в центральной части роторной мельницы шарнирно закреплены специальные молотки, в нее можно загружать куски размером до 600 мм. Производительность роторных мельниц от 160 до 300 *т/ч*, то есть в 2—5 раз выше, чем болтушек, а металлоемкость их в два раза ниже. Сырье в роторной мельнице измельчается намного лучше, чем в болтушках.

Болтушки и роторные мельницы устанавливают на карьере стационарно, либо применяют в комплексе с роторными экскаваторами в виде самоходных комбайнов. Такой агрегат выполняет все работы по добыче сырья и приготовлению шлама. Следует отметить, что самоходные комбайны не применяют в обводненных карьерах.

Для непрерывной работы завода и соблюдения постоянного химического состава сырьевой смеси необходимо располагать информацией о неоднородности состава сырьевых материалов, поступающих на производство. Особенно это важно, если на заводе принята поточная технология приготовления сырьевой смеси. При этом существенное значение имеет оценка качества сырья не только по карьеру в целом, но и сравнительно небольших объемов, которые будут поступать на производство в течение двух-трех суток, ибо именно эти данные непосредственно влияют на ход технологического процесса. Для правильной оценки неоднородности сырья используют методы математической статистики.

§ 5. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

Приготовление сырьевой смеси заданного химического состава и определенных физических свойств (влажности, тонкости измельчения, текучести) является одним из основных процессов цементной технологии. Высокое качество сырьевой смеси, минимальные отклонения от заданных параметров обеспечивают нормальное протекание последующих технологических процессов.

Процесс приготовления сырьевой смеси включает измельчение (грубое и тонкое), дозировку, смешение сырьевых компонентов и корректирование химического состава сырьевой смеси, гомогенизацию откорректированной смеси и подачу ее на обжиг.

В зависимости от метода корректирования сырьевой смеси схема приготовления ее может носить прерывистый (порционное корректирование), полупоточный и поточный (корректирование в потоке) характер.

До 50-х годов в отечественной и зарубежной практике производства цемента наиболее распространенным был способ приготовления

сырьевой смеси, основанный на периодическом процессе корректирования его отдельных порций в специальных корректировочных емкостях (вертикальных шламбассейнах или корректировочных силосах). Этим способом перерабатывают неоднородные по химическому составу материалы, поступающие непосредственно с карьера без предварительного усреднения их химического состава, не придерживаясь точной дозировки их перед помолом.

В 50-х годах, когда наметился бурный рост цементной промышленности и увеличилась концентрация цементного производства, возросли и трудности, связанные с порционным корректированием. Увеличилась длительность порционного корректирования, потребовалось значительно больше корректировочных бассейнов (силосов), возросли расходы сжатого воздуха и электроэнергии на перемешивание и многочисленное перекачивание корректируемых материалов. Кроме того, порционное корректирование трудно было автоматизировать. Поэтому появились заводы, где приготавливалась сырьевая смесь в потоке. По этому методу точное весовое дозирование сырьевых компонентов осуществляется перед их совместным помолом и размолотая смесь интенсивно перемешивается в больших смесительных емкостях, обеспечивающих высокую эффективность усреднения ее химического состава.

Приготовление сырьевой смеси с порционным корректированием

Мокрый способ производства. Принципиальная схема приготовления сырьевой смеси по мокрому способу из известняка, глины и огарков (наиболее распространенный вариант) показана на рис. 42.

Известняк после грубого двух- или трехстадийного дробления на заводе или непосредственно в карьере поступает на объединительный склад, оборудованный грейферными кранами, или прямо в бункеры сырьевых мельниц (минуя склад). Глина после дробления в валковых дробилках и диспергирования в глиноболтушках или роторных мельницах-мешалках подается к сырьевым мельницам. Часть глиняного шлама подается в один из вертикальных шламбассейнов в качестве корректирующего. Огарки поступают непосредственно на объединительный склад, а оттуда в бункеры у сырьевых мельниц. Известняк и огарки дозируются тарельчатыми, а глиняный шлам — ковшовыми питателями. Точность дозировки компонентов перед помолом не превышает 4—5%. Так как количество огарков, поступающих в мельницу, невелико по сравнению с остальными компонентами, их дозировка весьма ненадежна. В связи с этим на ряде заводов из огарков и глины приготавливают глино-огарочный шлам, который хранится в вертикальных шламбассейнах и подается в ковшовый питатель сырьевых мельниц самотеком.

Для размола сырья в настоящее время вместо применявшихся ранее трехкамерных мельниц диаметром 2,2—2,6 м применяют двухкамерные большого диаметра (3—4 м), оборудованные специальной броней, которая предотвращает смещение мелющихся тел. Преимуществом

мельниц большого диаметра является их производительность, позволяющая сократить в 2—3 раза количество мельниц и уменьшить объем строительных работ. Кроме того, крупность питания мельниц большого диаметра составляет 15—20 мм против 8—10 мм мельниц малого диаметра, что исключает третью стадию дробления и удешевляет его.

Как правило, мельницы работают по открытому циклу, однако имеются схемы помола по замкнутому циклу с применением в качестве классификаторов шлама дуговых грохотов, виброгрохотов или гидrocиклонов. По этим схемам наиболее рационально применять две

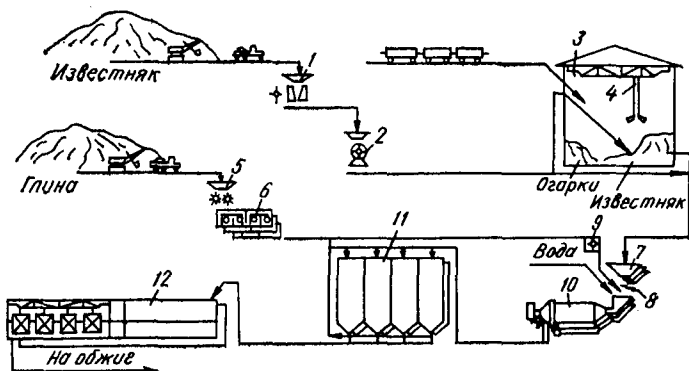


Рис. 42. Приготовление сырьевой смеси с порционным корректированием по мокрому способу:

1 — щековая дробилка; 2 — молотковая дробилка; 3 — промежуточный склад; 4 — грейферный кран; 5 — валковая дробилка; 6 — глиноболтушка; 7 — бункера; 8 — питатели; 9 — дозатор воды; 10 — мельницы; 11 — вертикальные шламбассейны; 12 — горизонтальный шламбассейн.

короткие мельницы, первая из которых работает в замкнутом цикле с классификатором, а вторая домалывает тонкую фракцию, поступающую с классификатора.

Работа по замкнутому циклу повышает производительность мельниц, снижает расход электроэнергии на размол и обеспечивает более равномерный зерновой состав сырьевого шлама, что имеет очень большое значение для качественного спекания клинкера.

В последнее время на ряде заводов применяют двухстадийный помол, в котором на первой стадии используют стержневые мельницы. Стержневая мельница подготавливает материал к последующему помолу в короткой трубной мельнице, здесь он измельчается до размеров 0,8—1,4 мм. Устанавливать классификаторы не нужно, так как опасность попадания крупных частиц известняка или кварца в печь устраняется. Стержневые мельницы имеют большую производительность. Одна такая мельница может обслужить несколько трубных. Можно также загружать стержни в первую камеру многокамерной трубной мельницы (во вторую и третью загружаются шары и цельпес). Если завод работает на мягком сырье (мел, мягкий мергель), то для предварительного помола устанавливают мельницы самоизмельчения «Гидрофол», процесс помола в которых происходит очень эффективно.

Размолотый шлам подается в вертикальные корректировочные шламбассейны для порционного корректирования, то есть подачи шлама в бассейн, его перемешивания, определения химического состава, подачи необходимой порции корректирующего шлама, вторичного перемешивания и выпуска готового шлама в горизонтальные шламбассейны. Критерием готовности шлама является соответствие его характеристик заданным.

Вертикальные шламбассейны — это емкости цилиндрической формы высотой 12—15 м и диаметром 5—8 м. Перемешивают шлам в бассейне сжатым воздухом. На за-

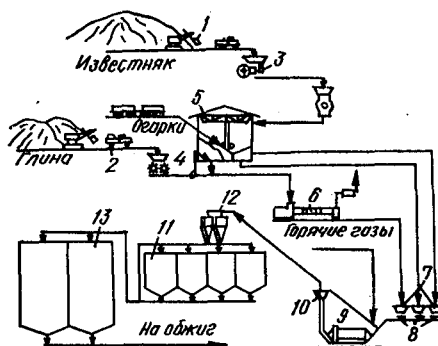


Рис. 43. Приготовление сырьевой смеси с порционным корректированием по сухому способу:

1 — карьер известняка; 2 — карьер глины; 3 — дробилка; 4 — вальцы; 5 — промежуточный склад; 6 — сушильный барабан; 7 — бункера; 8 — дозаторы; 9 — мельница; 10 — сепаратор; 11 — циклоны; 12 — корректировочные силосы; 13 — силосы для хранения откорректированной муки.

воде обычно имеется от 8 до 14 таких бассейнов. Горизонтальные шламбассейны — цилиндрические резервуары емкостью 3000—8000 м³ ($d = 25\text{—}50\text{ м}$; $H = 6\text{—}7\text{ м}$), перемешивание в них производится крановой мешалкой и сжатым воздухом. В горизонтальных шламбассейнах создается запас для питания печей во время ремонтных работ в сырьевом цехе, они служат также для дополнительного выравнивания состава шлама.

Сухой способ производства. Технологическая схема приготовления сырьевой смеси по сухому способу показана на рис. 43.

Известняк и глина после предварительного дробления поступают на усреднительный склад, куда по-

дают и огарки. Дальнейшая подготовка сырьевых материалов при сухом способе производства предусматривает процесс их сушки.

В настоящее время как у нас, так и за рубежом заметна тенденция к совмещению процессов мелкого дробления и помола с сушкой. Если влажность сырья не превышает 8%, оно может поступать на помол без предварительной подсушки. Если же влажность сырья больше, необходимо производить подсушку в дробилках, шахтных мельницах или сушильных барабанах. Окончательная сушка совмещается с помолом. Помол с одновременной сушкой производится в мельницах $3,2 \times 8,5\text{ м}$ с центробежными сепараторами или в мельницах $5 \times 10\text{ м}$ с проходными сепараторами. В мельницу подаются дымовые газы, имеющие температуру 300—325° С.

Однако наиболее целесообразно применять при сухом помоле мельницы бесшарового измельчения. При бесшаровом измельчении в мельнице системы «Аэрофол» куски измельченного материала действуют как измельчающие тела. В такой мельнице совмещены процессы мелкого дробления, сушки и помола в замкнутом цикле с центробежным или проходным сепаратором.

Мельница представляет собой барабан диаметром 7—9 м и длиной около 2 м, футерованный специальными бронеплитами, имеющими ребра-лифтеры для подъема измельченного материала. Работает мельница по следующей схеме: материал загружается через полую цапфу, с помощью лифтеров поднимается и затем падает с большой высоты. Измельчение происходит при ударах кусков друг о друга и о бронеплиты. Для измельчения очень твердого материала в мельницу загружают небольшое количество шаров (4—6% свободного объема мельницы). Свободное сечение мельницы «Аэрофол» настолько велико, что она может пропускать все отходящие газы клинкерообжигательной печи и высушивать сырьевые материалы, имеющие начальную влажность до 18%. В мельницу «Аэрофол» можно загружать куски размером до 500 мм, то есть непосредственно из дробилки первичного дроб-

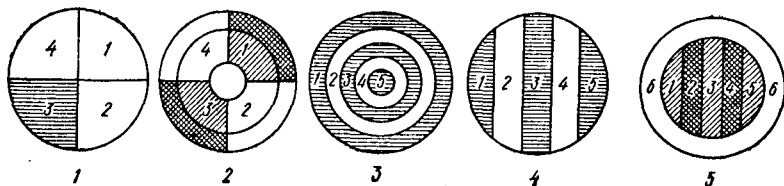


Рис. 44. Способы аэрирования силосов:
1—2 — квадрантные способы; 3 — гейзерный способ; 4—5 — полосовые.

ления, и выдавать материал с размером частиц 2,5 мм со значительным количеством тонких фракций, которые не нужно домалывать. Домол производится в коротких трубных мельницах. Производительность мельниц «Аэрофол» 100—125 т/ч при питании их материалами средней твердости. При этом достигается снижение расхода электроэнергии на помол на 30—35%, расхода мелющих тел на 40—50% и уменьшается количество вспомогательного оборудования.

Для интенсификации помола сырьевых материалов в мельницы целесообразно вводить поверхностно-активные добавки. Наиболее эффективными интенсификаторами являются катионоактивные соединения: триэтаноламин и смесь триэтаноламина с СДБ.

Размолотая сырьевая мука подается в гомогенизационные силосы, над которыми расположены бункера корректирующих добавок, измельченных до нужной тонкости. Гомогенизационные силосы — это цилиндрические емкости с плоскими или конусными днищами. В силосах емкостью 200—400 м³ осуществляется усреднение и корректирование сырьевой муки, а в силосах емкостью 1500—2500 м³ она хранится перед подачей на обжиг.

Перемешивают сырьевую муку в гомогенизационных силосах сжатым воздухом. При этом насыщенная воздухом (аэрированная) масса порошкообразного материала приобретает текучесть и ведет себя аналогично жидкости. Днища силоса выкладывают металлическими воздухораспределительными коробками с микропористыми керамическими плитками или специальными тканями. В зависимости от способа аэрирования эти коробки объединяют в различные группы.

В одну из групп подают 75% общего количества сжатого воздуха, подаваемого для перемешивания, аэрированная сырьевая мука над этой группой становится менее плотной и как бы «всплывает», а на ее место поступает более плотная мука из соседних секций, куда подано меньше воздуха. Через некоторое время «активной» становится другая группа. Таким образом достигается хорошее усреднение муки.

Наиболее распространенными способами аэрирования являются квадрантный, гейзерный и полосовой (рис. 44). При квадрантном способе аэрирования активным поочередно становится каждый из квадрантов. При гейзерном и полосовом способах сначала аэрируются секции 1, 3 и 5, а потом 2 и 4. В последнее время в Гипроцементе разработали новую систему аэрации, при которой аэроднище силоса состоит из внешнего кольца и пяти полос. По этой схеме аэрации в первом цикле активно работают три полосы и внешнее кольцо, а потом две другие полосы и внешнее кольцо.

Запасные силосы, куда подают откорректированную сырьевую муку, аэрируют относительно небольшим количеством сжатого воздуха для предотвращения слеживания.

Методы порционного корректирования химического состава смеси

Корректирование химического состава сырьевого шлама или сырьевой муки может производиться по различным характеристикам. Наиболее простой метод — корректирование по титру: обратным титрованием в пробах определяется количество CaCO_3 (титр). При этом необходимо иметь два шлама с «высоким» и «низким» титром. Для определения объема корректирующего шлама можно пользоваться следующими формулами:

$$M = \frac{V(T_o - T_{II})}{T_I - T_o},$$

или

$$M = \frac{V(T_o - T_{II}) \cdot P_{II}}{(T_I - T_o) \cdot P_I},$$

где M — объем корректирующего шлама, м^3 ; V — объем корректируемого шлама, м^3 ; T_o — заданный титр откорректированного шлама; T_{II} — титр корректируемого шлама; T_I — титр корректирующего шлама; P_I — вес сухой массы в 1 м^3 корректирующего шлама, $\text{т}/\text{м}^3$; P_{II} — вес сухой массы в 1 м^3 корректируемого шлама.

Вторая формула применяется тогда, когда шламы существенно отличаются друг от друга по влажности.

На многих заводах корректирование ведется при помощи «низкого» (обычно глиняного) шлама, расход которого ниже, чем «высокого».

Однако метод корректирования по титру не может применяться при неоднородном сырье, при сырье, содержащем компоненты, полностью или частично растворимые в соляной кислоте (например, доменные шлаки, белитовый шлак и тому подобное) или нетитрующийся

CaO. Поэтому в последнее время на цементных заводах внедряются методы корректирования по коэффициенту насыщения, а в некоторых случаях по модулям.

Если неоднородность сырья вызвана колебаниями содержания кремнезема, то корректируют силикатный модуль, если колебаниями оксидов железа или алюминия, — глиноземистый модуль. В редких случаях приходится корректировать оба модуля.

При корректировании шлама по КН на заводе также должно быть два шлама (или две сырьевые смеси) — основной известняково-глиняный шлам (корректируемый) и глиняный шлам (корректирующий). При этом значение КН основного шлама поддерживается выше заданной величины. Для определения количества весовых частей глиняного шлама (в пересчете на сухие материалы) на одну весовую часть основной сырьевой смеси используется такая формула:

$$\frac{\text{Глина}}{\text{Сырьевая смесь}} = \frac{\text{CaO}_c - (2,8\text{SiO}_{2c} \cdot \text{КН} + 1,65\text{Al}_2\text{O}_{3c} + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_{3c})}{2,8\text{SiO}_{2r} \cdot \text{КН} + 1,65\text{Al}_2\text{O}_{3r} + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_{3r} - \text{CaO}_r}$$

В числителе — оксиды корректируемого шлама (сырьевой смеси), в знаменателе — оксиды корректирующего материала (глиняного шлама). Значение КН — это заданная величина в откорректированной смеси.

Для заводов, работающих по мокрому способу, весовые соотношения материалов переводят в объемные, используя формулу

$$P = D \cdot \frac{100 - B}{100}$$

где P — вес сухой смеси, D — плотность, B — влажность шлама.

Для упрощения расчетов на заводе составляют таблицы со значениями величин $2,8\text{SiO}_2 \cdot \text{КН}$; $1,65\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0,35\text{Fe}_2\text{O}_3$, которые могут встретиться в практике работы данного завода.

Таким образом, корректирование по коэффициенту насыщения сводится к химическому анализу шламов, определению их влажности и объемной массы и расчету с помощью таблиц объема глиняного шлама, необходимого для корректирования.

Если нужно обеспечить в шламе, кроме заданной величины КН, желаемую величину одного из модулей, необходимо иметь не два, а три шлама. В большинстве случаев требуется уменьшить модули, что достигается введением пиритных огарков. Особенность метода корректирования по заданному значению КН и одного модуля заключается в том, что при этом применяются заранее приготовленные два корректирующих шлама: а) известняковый или глиняный — для корректирования величины КН сырьевого шлама, б) известняково-огарочный или глиняно-огарочный — для корректирования численного значения одного из модулей.

Если корректирование производить глиняным шламом, то сырьевой шлам должен готовиться с заведомо более высоким значением КН, чем требуется, а если известняковым шламом, то с пониженным значением КН. Известняково-огарочный или глиняно-огарочный шлам готовят, смешивая 25—30% огарков с глиной или известняком.

Для того чтобы этого шлама хватило на продолжительное время, рекомендуется часть огарков вводить в исходный сырьевой шлам. После добавления в сырьевой шлам рассчитанных количеств корректирующих шламов и усреднения всего шлама он готов к подаче без повторного анализа в горизонтальный бассейн или печь.

Поточная схема приготовления сырьевой смеси

Первую в нашей стране (и одну из первых в мире) технологическую схему поточной технологии приготовления сырьевой смеси разработал в начале 50-х годов М. И. Стрелков и впервые ее применили на Балаклейском цементном заводе.

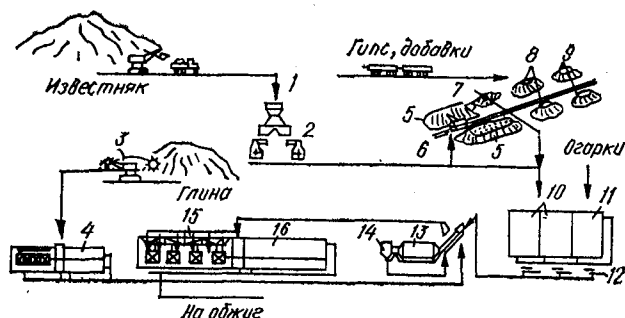


Рис. 45. Приготовление сырьевой смеси в потоке по мокрому способу:

1, 2 — дробилки; 3 — экскаватор; 4 — глиноболтушка; 5 — питатель известняка; 6 — укладчик; 7 — роторный экскаватор; 8 — огарки; 9 — добавки к клинкеру; 10, 11 — силосы; 12 — дозаторы; 13 — мельница; 14 — гидроциклоны; 15 — система центральной разливки; 16 — горизонтальный шламбассейн с двойным поточным корректированием.

Поточная схема приготовления сырьевой смеси разработана для мокрого (при использовании известняка, глины и мягких сырьевых материалов) и сухого способов.

По схеме, предложенной Гипроцементом (рис. 45), известняк после двухстадийного дробления поступает на склад для усреднения, где укладывается в два штабеля емкостью 10—20 тыс. т. Глиняный шлам, приготовленный на карьере, подается в специальные горизонтальные шламбассейны. Весовые дозаторы отвешивают точное количество твердых компонентов (известняка, огарков), которые подаются совместно с отмеренным количеством глинистого шлама на помол в трубные мельницы, откуда готовый шлам поступает в горизонтальные шламбассейны на усреднение и хранение.

По схеме, разработанной Южгипроцементом для мягкого сырья, непосредственно на карьере готовятся два шлама с большим и меньшим количеством мела (высокий и низкий). Эти шламы перекачивают на завод в горизонтальные шламбассейны емкостью 6000 м³. Затем отдозированные количества их поступают на совместный помол, а оттуда в горизонтальные шламбассейны.

При сухом способе (рис. 46) осуществляется предварительное усреднение дробленых материалов на усреднительном складе, весовое дозирование перед мельницами для одновременной сушки и помола и усреднение муки в силосах емкостью 1400—1700 м³. Если для помола применяются мельницы «Аэрофол», куда сырье подается в кусках размером 250 мм, производится двухстадийное дозирование (первое — перед мельницей «Аэрофол», а второе, более точное, — перед домолом в шаровой мельнице).

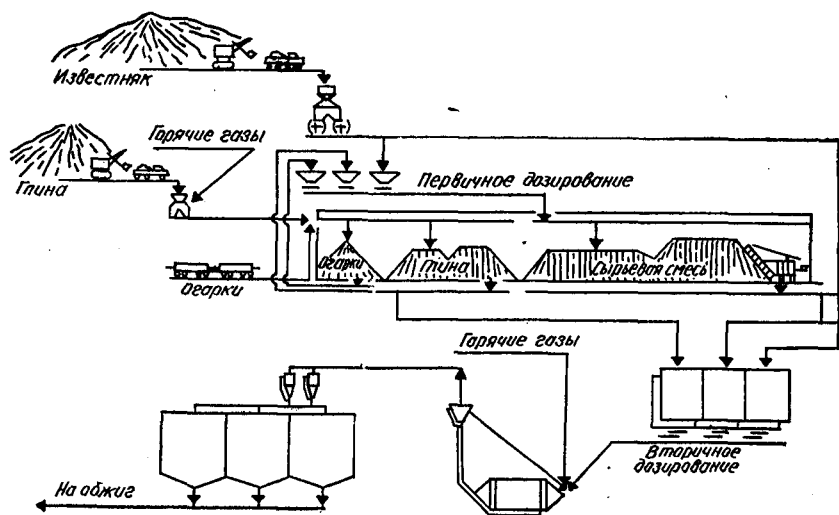


Рис. 46. Приготовление сырьевой муки по сухому способу с двойным корректированием.

Главными требованиями к приготовлению сырьевой смеси в потоке являются:

- 1) точная весовая дозировка компонентов. При этом следует учесть, что дозировка шламов дает в 8—10 раз меньшую погрешность, чем дозировка кускового сырья;
- 2) промежуточного шлама (сырьевой муки) должно быть столько, чтобы количество его, подаваемое в течение часа, было в десятки раз меньше, чем количество шлама в бассейне. Это обеспечивает достаточно постоянный состав усредненного шлама (муки);
- 3) применение для анализа сырьевых материалов экспресс-методов;
- 4) интенсивное перемешивание шлама или муки в бассейнах или силосах-усреднителях.

Для хорошего усреднения материалов на складах при поточной схеме используют специальные роторные машины или многоковшовые экскаваторы. Перед подачей на помол и после помола специальные автоматические пробоотборники отбирают, разделяют и сокращают пробы для анализа. Для ускоренного анализа применяют рентге-

носпектральный метод. Разработаны автоматические рентгеноспектральные квантометры непрерывного действия, которые в течение смены выполняют до 20 анализов на 5 главнейших оксидов. Такие квантометры уже работают на Балаклейском, Серебряковском и Новороссийском цементных заводах.

Для усреднения смеси применяются шламбассейны с приспособлением для распределения шлама по всему зеркалу бассейна и отбора его из центральной части. Механическое и пневматическое перемешивание осуществляется двухплечевым мостом, на котором смонтировано 10 мешалок с лопастями пропеллерного типа.

Воздух в бассейн подается через специальные сопла, расположенные на лопастях у дна бассейна.

Для регулирования состава смеси и управления дозирующими устройствами применяют счетно-решающие машины. Способы регулирования могут быть объединены в четыре группы: 1) система стабилизации, 2) синхронное управление, 3) управление по тенденции, 4) интегральное управление.

При системе стабилизации поддерживается постоянное точное соотношение между дозируемыми компонентами, что возможно лишь в том случае, когда химический состав поступающих материалов остается постоянным в течение достаточно длительного времени.

При синхронном регулировании состав компонентов не должен быть строго постоянным. Однако перед дозированием следует произвести химический анализ, поэтому перед дозаторами должны быть емкости. Причем период пребывания материала в емкости должен быть не меньшим, чем период запаздывания системы регулирования (то есть отбора, доставки и анализа проб, произведения расчета и регулирующего воздействия). Если это не соблюдается, работа системы нарушается.

При управлении по тенденции анализы производят уже после дозирования и измельчения. Поэтому регулирующий импульс запаздывает и приходится удовлетворяться лишь тем, что определяется тенденция, в которой должен изменяться химический состав смеси. Хотя этот способ самый простой, однако необходимо предварительно хорошо усреднить сырье.

При интегральном управлении химический состав смеси устанавливают не на данный конкретный момент, а на какой-то относительно продолжительный период времени применительно к большому количеству смеси. Смесь усредняется в большой емкости, в ходе заполнения которой производится суммирование данных многочисленных анализов смеси и ее объемов и в каждый момент можно установить средний состав. Этот средний состав все больше приближается к требуемому вследствие того, что дозирование изменяется каждый раз в нужном направлении. Такой метод наиболее предпочтителен на заводах, работающих по мокрому способу.

На заводах сухого способа желательно применять комбинированный способ управления по тенденции и интегрального управления. Поточное корректирование производится либо по титру, либо по КН.

Технологические свойства сырьевых смесей

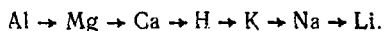
Строение и свойства сырьевых смесей зависят от исходного сырья и способа его подготовки. К сырьевым смесям предъявляются различные требования в зависимости от того, будут ли они обжигаться в длинной вращающейся печи по мокрому способу, в печи с конвейерным кальцинатором либо с циклонными теплообменниками по сухому способу. Если в первом случае важнейшими свойствами сырьевой смеси будут водосодержание и текучесть, то во втором случае — способность к грануляции, а в третьем — легкость транспортирования сырьевой муки и возможно меньший пылеунос. При комбинированном способе производства большое значение имеет также фильтруемость шлама.

Сырьевой шлам представляет собой дисперсную систему, в которой дисперсной фазой служат известняк, глина и добавки, а дисперсионной средой — вода. Твердая фаза является полидисперсным материалом, размер частиц которой изменяется от 3 до 200 мкм. Наиболее грубодисперсными являются зерна известняка, кварца, полевых шпатов, а мелкодисперсными — глинистые минералы, гидроксиды алюминия и железа. Общее содержание твердой фазы колеблется в шламах от 35 до 50%. Такие шламы могут рассматриваться как коллоидные системы. Как каждая коллоидная система, шламы характеризуются определенными структурно-механическими свойствами — вязкостью, предельным напряжением сдвига и способны к коагуляции или пептизации. Эти свойства изменяются в зависимости от заряда частиц, их дисперсности, наличия обменных ионов. Устойчивости дисперсных систем способствует электрический заряд частиц. Электрическое состояние коллоидной частицы зависит от связанного с ней электрического заряда и диффузной ионной сферы, состоящей из ионов, имеющих противоположный заряд. Заряд поверхностного слоя частиц зависит от степени ненасыщенности связей в поверхностном слое и от изоморфного замещения ионов в решетке посторонними ионами. Изоморфные замещения кремния на алюминий и алюминия на магний, характерные для глинистых минералов, приводят к тому, что на поверхности частиц появляется нескомпенсированный отрицательный заряд, причем этот заряд, как правило, сосредоточивается на спайных плоскостях. Заряд частиц $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ зависит от pH среды. В кислой среде эти частицы заряжены положительно, в щелочной — отрицательно.

Благодаря наличию на поверхности частиц электрических зарядов, они сорбируют из окружающей среды катионы и анионы. Такие ионы удерживаются недостаточно прочно и легко обмениваются. Наибольшую способность к ионному обмену имеют глинистые минералы. Количественно ионный обмен характеризуется емкостью обмена, выражаемой в миллиграмм-эквивалентах на 100 г сухого вещества. Емкость обмена зависит от природы глинистого минерала и дисперсности частиц. Наибольшей емкостью обладают монтмориллонитовые глины, наименьшей — каолинит и галлуазит (табл. 44), так как у монтмориллонита, благодаря изоморфным замещениям, сорбируемые катионы располагаются на гранях кристалла, а в каолините и галлуазите, где

таких замещений нет, только по краям. Кроме того, монтмориллониты характеризуются меньшим размером частиц, что также увеличивает емкость обмена.

Замещающая способность ионов возрастает с увеличением заряда и с ростом размера иона. Катионы в порядке их замещаемости располагаются в следующий ряд:



Помимо адсорбированных ионов частицы удерживают вокруг себя слой адсорбционной воды, которая находится в ином физическом со-

Таблица 44

Емкость обмена глинистых минералов в сырьевой смеси (в мг-экв на 100 г сухого вещества)

Минералы	Катионный обмен	Анионный обмен
Каолиниты	3—15	7—20
Галлуазит с $2\text{H}_2\text{O}$	3—15	—
„ с $4\text{H}_2\text{O}$	20—40	80
Монтмориллониты	75—150	20—30
Гидрослюды	10—40	—
Сырьевая смесь	4—6	—

стоянии, чем капельно-жидкая вода. Толщина такого слоя воды составляет 4—40 молекулярных слоев, далее следует так называемый диффузный слой, представляющий собой рыхлосвязанную воду, а затем несвязанная вода. Чем больше структурированной воды в системе, тем больше взаимодействие между частицами.

Сырьевой шлам состоит из крупных гидратированных частичек, ядром которых являются зерна кварца, известняка или полевого шпата. Первичный слой вокруг таких частиц создают адсорбированные катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), диполи воды и мельчайшие положительно заряженные частицы гидроксидов железа и алюминия. Диффузный слой в такой мицелле состоит из отрицательно заряженных глинистых частичек, диполей воды и анионов. Диффузный слой поддерживает общую электронейтральность и не имеет определенной ориентировки. Частицы сильно обводнены. Избыточная вода образует водные прослойки между агрегатами. В однородном известняково-глиняном шламе вся глиняная фаза полностью вбирается в диффузионные слои вокруг более крупных частиц (рис. 47). В шламах на монтмориллонитовых глинах диффузные оболочки очень рыхлые, так как они вбирают в себя очень много воды. Шламы на таких глинах характеризуются повышенной влажностью (40—50%) и вязкостью, а также ма-

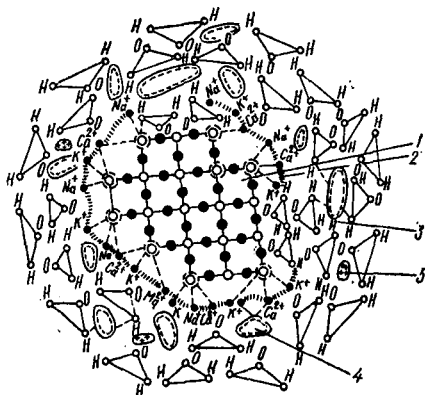


Рис. 47. Схема строения гидратированной частицы сырьевого шлама:

1 — ядро; 2 — адсорбционный слой; 3 — диффузный слой; 4 — отрицательно заряженные глинистые частицы; 5 — положительно заряженные частицы гидроксида алюминия.

лой текучестью. В связи с этим при мокром способе производства цемента нежелательно выбирать набухающие глины. Шламы на каолинистых глинах, имеющие менее рыхлые диффузные оболочки, характеризуются пониженной водопотребностью.

В известняково-шлаковых шламах из-за отсутствия глины диффузные оболочки вокруг частиц очень невелики, частицы относительно легко гидратируются. Поэтому такой шлам быстро осаждается и загустевает. Аналогичное строение имеют также нефелиновый и зольный шламы.

Вязкость структурированных шламов велика и они не текучи. Однако под действием механических сил из диффузных оболочек отжимается часть избыточной воды. Образуются водные прослойки между агрегатами, частицы могут скользить друг по другу, и система становится текучей. Наибольшая текучесть возникает тогда, когда все контакты между агрегатами нарушены. Во вращающейся печи шлам подогревается, возрастает интенсивность броуновского движения, вода отжимается из диффузных оболочек, что способствует повышению текучести до того момента, когда вода начинает интенсивно испаряться. Пыль, которая осаждается в печи на частицах шлама, тоже изменяет его строение. В пыли наряду со свободным CaO содержится также повышенное по сравнению со шламом количество щелочей. В зависимости от соотношения катионов щелочных и щелочноземельных металлов, адсорбирующихся на поверхности шлама, он либо диспергируется (при избытке щелочных катионов), либо коагулирует (при избытке щелочноземельных катионов).

Для повышения текучести шлама в него можно вводить некоторые катионы и анионы, способствующие снижению рыхлости диффузной оболочки и выделению из нее капельно-жидкой воды. К таким ионам относятся Na^+ и PO_4^{3-} . Ион Na^+ вводится в виде растворимых натриевых солей, из которых чаще применяются сода и растворимое стекло. Однако наибольший эффект получается при одновременном введении катионов Na^+ и анионов PO_4^{3-} , то есть при введении таких солей, как $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — триполифосфат натрия, $(\text{NaPO}_3)_6$ — гексаметафосфат натрия, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — пирофосфат натрия.

Повышение текучести происходит не только при добавлении электролитов, но и поверхностно-активных веществ (сульфитно-дрожжевая барда, торфяная вытяжка, адипинат натрия), которые получили значительно большее распространение благодаря низкой стоимости. Механизм действия ПАВ на шламы состоит в том, что они покрывают поверхность мицелл слоем полярных молекул, что повышает их гидрофильность и облегчает скольжение.

Исследования Л. А. Бернштейна показали, что при добавлении к меловому шламу 0,1 % сульфитно-спиртовой барды вязкость снижается примерно в шесть раз. Добавление сульфитно-дрожжевой барды и торфяной вытяжки способствует увеличению растекаемости шламов, причем торфяная вытяжка оказывает более сильное действие, чем барда. Эффективность этих добавок зависит также и от состава шлама. Наибольшее действие оказывают добавки на меловой шламе, наименьшее — на глиняный. От состава шлама зависит и такой

технологический показатель, как фильтруемость сырьевых шламов. По фильтруемости шламы могут быть разделены на четыре группы (табл. 45).

Таблица 45

Фильтруемость сырьевых шламов

Группа фильтруемости	Состав шламов	Влажность шлама при нормальной текучести, %	Влажность «сухаря», %	Производительность фильтра по сухому веществу, кг/м ² · ч
I	Кристаллический известняк и тощие глины (лёсс, сланец и т. п.)	35—38	18,5—20	600—800
II	Пластичные известняки и глины	36—42	18—23	300—500
III	Мел и глина	36—40	21—25	300—400
IV	Пластичный мергель и мел	45—52	28—33	200—350

Наиболее сильное влияние на фильтруемость оказывает минералогический состав глинистого компонента. Известняковые шламы на основе мономинеральных монтмориллонитовых, монотермитовых и каолинистых глин фильтруются значительно хуже, чем на основе мономинеральной гидрослюдистой и полиминеральных глин. Шламы, в которых в качестве глинистого компонента применяются доменные шлаки, обладают высокой фильтруемостью. Регулировать фильтруемость шламов можно с помощью добавок, оказывающих коагулирующее действие. К таким добавкам относятся ионы Ca^{2+} и Al^{3+} , которые при определенных концентрациях снижают ξ -потенциал шлама. Чаще применяют известь, оксид магния, пыль клинкерообжигательных печей, цемент, алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия в количестве 0,1—0,2%. Если количество добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ увеличить, то произойдет перезарядка и величина ξ -потенциала начнет увеличиваться, следовательно, устойчивость шлама повышается и производительность фильтрации снижается.

Вводить добавки в шлам следует в непосредственной близости к корыту вакуум-фильтра. Положительно сказывается на производительности вакуум-фильтров повышение температуры шлама до 50—60° С, что объясняется уменьшением вязкости воды. Однако даже хорошо фильтрующиеся шламы дают в результате фильтрации «сухарь» с влажностью 18—20%, что на 4—5% больше влажности, необходимой для хорошей гранулируемости. В связи с этим Южгипроцементом было предложено в зоне сушки «сухаря» на вакуум-фильтрах устанавливать вибратор для понижения влажности его на 3—4,5%, то есть получения «сухаря» с влажностью, почти не отличающейся от оптимальной влажности грануляции.

«Сухарь», образующийся при фильтрации, имеет неоднородную пористую структуру. Слой, прилегающий к фильтру, обогащается глинистой составляющей, а внешний слой обедняется ею. Наименее

однородны «сухари» при фильтрации нефелиновых, шлаковых и известняковых шламов, но пористость их невелика (до 20%). При фильтрации меловых шламов и шламов с монтмориллонитовыми глинами образуется высокопористый, но достаточно однородный «сухарь».

При обжиге на конвейерном кальцинаторе большое значение имеет гранулируемость сырья. От качественных показателей гранул (механическая прочность, пористость, гранулометрический состав) зависит стабильность теплового и аэродинамического режимов работы печного агрегата. Основным условием грануляции материала является его гидрофильность. Чем лучше смачивается порошок водой, тем быстрее он будет притягивать и удерживать на своей поверхности воду и легче гранулироваться.

Как известно, под действием сил поверхностного натяжения капля воды стремится принять шаровидную форму. Поэтому водяные пленки, покрывающие поверхность частичек твердого гидрофильного материала, при сближении соединяются, сближая, вместе с тем, и частички твердого материала, образуя их конгломерат. Свободная вода, окружающая вновь образованный агрегат, способна вбирать новые частицы, и этот процесс агрегатирования продолжается до тех пор, пока толщина водной пленки на поверхности агрегата не будет равна нескольким молекулярным слоям. Таким образом, на основе одной капли воды образуется ядро гранулы, которое окружено менее плотным слоем с пониженной влажностью. В грануляторе ядро обводняется несколько раз, что приводит к образованию слоистых гранул. Наиболее плотной структурой характеризуется ядро, наименее плотна зона раздела между слоями, которая возникает на месте пленок воды, появившихся на поверхности гранулы после очередного обводнения.

Оптимальная влажность гранулируемого материала играет большую роль. При переувлажнении образуются крупные, менее прочные гранулы, при недоувлажнении часть материала не гранулируется, образуется большое количество мелких гранул, что снижает газопроницаемость шихты. Оптимальная влажность, как правило, очень близка к максимальной молекулярной влажности, то есть к влажности, соответствующей максимальному смачиванию. Такая вода удерживается в материале благодаря молекулярным силам сцепления между частицами материала и воды. Оптимальная влажность возрастает при увеличении дисперсности материала и снижается при увеличении длительности его обработки в грануляторе. На прочность и пористость гранул оказывают влияние многие факторы, основными из которых являются химико-минералогический состав и физические свойства исходных материалов. Чем выше пластичность исходных материалов, тем прочнее гранулы. Наиболее прочные гранулы образуются из мягких мергелей и глиняно-меловых смесей, которые характеризуются повышенной пластичностью, наименее прочные — из известняково-шлаковой сырьевой смеси. Из известняковых компонентов лучше всего использовать известняки органогенного, а не метаморфизированного происхождения. Благоприятно влияют на гранулируемость добавки монтмориллонитовых и монотермитовых глин, сульфитно-дрожжевой барды, а также известкового молока или извести-пушонки,

способствующие образованию прочной структуры гранул во время подсушки.

При медленной сушке и обжиге прочность гранул сначала повышается, а после 700—800° С начинает резко снижаться. Исключение составляют гранулы из известняково-шлаковой сырьевой смеси, в которой до 700—800° С прочность практически постоянна, а затем несколько повышается, что связано с растрескиванием шлака и образованием прочной кристаллической структуры, а также началом реакций в твердом состоянии. Во время сушки в конвейерном кальцинаторе, где гранулы сразу попадают под воздействие высокой температуры, в больших гранулах (15—20 мм и более) происходит интенсивное удаление влаги с поверхностных слоев при относительно медленной диффузии из ядра. При этом возникают значительные напряжения, что приводит к растрескиванию гранул. Склонность к растрескиванию возрастает при повышенном содержании в сырьевой смеси растворимых соединений, а также с уменьшением пористости гранул, которая уменьшается с увеличением диаметра чаши гранулятора и возрастанием угла его наклона.

Из применяющихся в цементной промышленности сырьевых материалов целесообразно гранулировать пластичные известняково-глинистые смеси и мергель. Доменные шлаки можно гранулировать лишь в смеси с достаточно пластичным известняком (органогенного происхождения). Следует также учитывать, что некоторые доменные шлаки после увлажнения быстро схватываются, в результате чего на стенках гранулятора и колосниках решетки кальцинатора образуется плотный слой схватившейся сырьевой муки.

§ 6. ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ОБЖИГЕ КЛИНКЕРА

Обжиг сырьевой смеси сопровождается сложными физическими и физико-химическими превращениями, в результате образуются спекшиеся зерна размером 2—3 см, минералогический состав которых резко отличается от состава исходного сырья. Только в начальной стадии нагревания есть разница между изменениями физических свойств смесей, приготовленных по сухому и мокрому способам. Но после испарения воды из шлама в обоих случаях протекают одни и те же процессы.

Вначале при нагревании шлама увеличивается его текучесть, но после определенного периода (различного для разного сырья) подвижность уменьшается, шлам становится более вязким, налипает на цепи в виде коржей, которые разбиваются цепями на гранулы. Загустевание шлама ускоряется осаждающейся пылью, содержащей свободный СаО, который является коагулянтom. Щелочи, содержащиеся в пыли, наоборот, способствуют разжижению шлама. В начальный период сушки, когда материал насыщен влагой, последняя переносится в капельно-жидком состоянии, когда же влажность материала падает ниже гигроскопической, вода начинает перемещаться в виде пара. В связи с тем, что наружные слои гранул, высыхая быстрее, испытывают усадку, а внутренние, еще влажные слои препятствуют

этому, в наружных слоях возникают большие растягивающие усилия, которые могут вызвать появление трещин. Усадка и появление трещин совпадают с периодом постоянной скорости сушки. В период падающей скорости сушки усадка практически прекращается, а дальнейшее испарение воды способствует образованию пор.

Интенсивность отдачи влаги для разного сырья различна. В связи с этим, чтобы в процессе сушки гранулы не рассыпались, поверхность теплообмена цепной завесы необходимо рассчитывать в каждом отдельном случае. Наиболее жесткие требования к стойкости гранул предъявляются тогда, когда обжиг ведется на конвейерном кальцинаторе, где материал сразу попадает в зону, имеющую температуру 300—500° С. Поэтому интенсивное парообразование здесь начинается тотчас же. Для того чтобы гранулы не рассыпались и не разрывались, они должны иметь сеть сообщающихся между собой капилляров и пор, по которым беспрепятственно уходят пары воды. Если же в грануле много замкнутых пор, то пары воды, не имея выхода, развивают давление и могут разорвать гранулу. Для увеличения количества сообщающихся пор рекомендуется добавлять небольшое количество набухающих глинистых минералов. Механически связанная вода испаряется из шлама (или гранул) в интервале температур 50—100° С, а адсорбционная — в интервале температур 100—200° С. Зона, в которой происходит удаление влаги в печи, называется зоной подсушки. Во вращающейся печи она занимает до 1/3 всей ее длины. Часть этой зоны снабжена цепями, однако длина цепной завесы должна быть такой, чтобы при выходе из нее материал имел влажность не менее 8—10%, так как при меньшей влажности возникает опасность перегара цепей и увеличения пылеуноса.

За зоной подсушки следует зона подогрева, по протяженности равная зоне подсушки, где из смеси выгорают органические примеси и начинают происходить химические изменения. Первыми претерпевают изменения водные алюмосиликаты. Такие глинистые минералы, как галлуазит и монтмориллонит, уже выше 100—150° С теряют межпакетную воду. Основная же часть кристаллизационной воды теряется в интервале 450—600° С. Удельная поверхность при этом сначала резко увеличивается, а затем (с повышением температуры) уменьшается. Потеря глинистыми минералами кристаллизационной воды сопровождается их аморфизацией и повышением активности. При этом безводный остаток полностью или частично распадается на SiO_2 и Al_2O_3 , претерпевающие в свою очередь полиморфные превращения. Некоторое количество воды (до 2%) остается в глинистом веществе и до более высоких температур (800—900° С).

Гидроксиды железа и алюминия также теряют кристаллизационную воду, а затем перекристаллизуются. Так, тригидраты алюминия (гиббсит и байерит) в интервале температур 150—250° С переходят в моногидраты (бемит и диаспор), которые в свою очередь превращаются в безводный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале 300—400° С. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ постепенно уплотняясь, превращается в корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Моногидраты оксида железа в интервале 200—400° С теряют воду, превращаясь в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и вюстит (FeO).

В зоне подогрева начинают разлагаться и карбонаты. Первым разлагается магнезит, декарбонизация которого происходит в интервале температур 500—700° С. Доломит выделяет CO_2 в интервале 600—900° С. При 600—700° С начинается и диссоциация кальцита, причем максимум его диссоциации приходится на зону кальцинирования. Зона кальцинирования занимает 20—23 % печи. Здесь температура обжигаемого материала повышается до 900—1200° С. В этой зоне практически завершается разложение карбонатов, температура и скорость диссоциации CaCO_3 значительно изменяются в присутствии фторидов и хлоридов, которые образуют на поверхности кристаллов легкоплавкие эвтектики, снижая тем самым температуру начала диссоциации. Глинистые материалы к этому времени успевают подвергнуться термическому распаду. Выделяется постепенно вода и из таких довольно стойких алюмосиликатов, как слюда. Кристаллы мусковита распадаются в интервале 940—980° С, а биотита — после 1100° С. Начинают плавиться также и полевые шпаты. Зона кальцинации является термически наиболее напряженной, так как разложение 1 кг CaCO_3 требует 425 ккал тепла.

За зоной кальцинации следует зона экзотермических реакций (одна из самых коротких зон), занимающая 5—7 % длины печи. В этой зоне происходит максимум твердофазовых реакций и завершается процесс твердофазового спекания. Если в зоне кальцинирования температура материала повышается постепенно, так как значительное количество тепла расходуется на разложение карбонатов, то в зоне экзотермических реакций происходит резкое повышение температуры (на 1 кг клинкера выделяется около 100 ккал тепла). Однако твердофазовые реакции начинают происходить задолго до этой зоны. Взаимодействие отдельных компонентов друг с другом начинается уже при температуре 400—600° С. Многие из образующихся соединений метастабильны и в дальнейшем распадаются.

Кристаллические решетки почти всех компонентов цементного сырья характеризуются значительной активностью, так как в них уже при относительно низких температурах появляется значительное количество вакантных мест, которые ранее были заняты OH , H_2O и CO_2 . Вследствие интенсивного теплового движения происходит «обмен мест», протекают процессы собирательной рекристаллизации, а также образования новых химических соединений.

При протекании реакций в твердой фазе один из компонентов является «покрывающим». Это наиболее активный компонент в смеси, и кинетика реакции в твердом состоянии определяется скоростью его диффузии. Обычно «покрывающим» компонентом является более легкоплавкий, однако в реакциях с CaO таким компонентом является последний.

Скорость диффузии зависит от концентрации вакансий, температуры и структуры вещества.

Реакции в твердом состоянии обычно многоступенчатые, и поэтому их кинетика на различных этапах не может быть описана одним уравнением. Последовательность реакций минералообразования в сырьевой смеси изучается как в лабораторных условиях на моделях, составлен-

ных из чистых оксидов, так и в заводских условиях на реальных смесях отбором проб по длине вращающейся печи после ее остановки или, что еще более желательно, непосредственно из работающей печи. Установлено, что последовательность реакций в обоих случаях практически одинакова, но в реальных смесях примеси ускоряют реакции и понижают температуру начала той или иной реакции.

В реальных глиняно-известняковых смесях диссоциация CaCO_3 начинается при $300\text{--}400^\circ\text{C}$, причем в первую очередь в тонких частичках смеси. При температуре $600\text{--}850^\circ\text{C}$ разлагается примерно 50% CaCO_3 , однако полностью диссоциирует CaCO_3 лишь при $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$. Уже при относительно низких температурах (ниже 600°C) в шихте появляются связанные CaO и SiO_2 , что указывает на начало реакций силикатообразования. Термодинамическими расчетами установлено, что в смесях $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ при соотношении компонентов 2 : 1 и 3 : 1, то есть в условиях, характерных для цементных смесей, первичным продуктом является двухкальциевый силикат. Уже при 850°C в силикаты и алюмосиликаты связывается до 75% всего SiO_2 . Наряду с C_2S в интервале $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ образуется и некоторое количество геленита C_2AS , который разлагается при температурах выше 1100°C . К этому времени образуется значительное количество CA и частично C_5A_3 . В интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ образуется уже заметное количество CF .

В дальнейшем CF переходит в C_2F , а потом и в C_4AF , а C_5A_3 в C_3A . Когда температура в шихте достигает $1260\text{--}1280^\circ\text{C}$, образование C_2S , C_3A , C_4AF в основном заканчивается. Однако основной минерал цементного клинкера C_3S в результате твердофазовых реакций почти не образуется. Экспериментально установлено, что в отсутствие жидкой фазы даже при температурах $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ скорость образования C_3S невелика.

На твердофазовые реакции существенно влияют примеси, содержащиеся в сырье. Такие примеси приводят к образованию микроэвтектик, которые резко ускоряют реакции минералообразования. К концу зоны экзотермических реакций портландцементная шихта состоит из C_2S , C_3A , C_4AF и непрореагировавшей свободной извести. Иногда наряду с этими минералами есть также C_5A_3 и C_2F .

При дальнейшем повышении температур вслед за твердофазовым спеканием наступает жидкостное спекание, внешним признаком которого является резкое уменьшение пористости и увеличение плотности. Образующийся расплав облегчает процесс спекания и приводит к резкой усадке ранее образовавшихся зерен клинкера.

Температура появления первичного расплава в основном определяется числом оксидов, входящих в смесь. В двойной системе $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ в области, ограниченной $\text{C}_2\text{S}\text{--}\text{C}_3\text{S}$, появляется расплав при 1900°C . После добавления к этой смеси Al_2O_3 резко снижается температура появления первичного расплава — до 1450°C .

Так как 96—98% валового состава клинкера составляют четыре основных оксида CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , наиболее существенной для клинкера является четырехкомпонентная система $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что наиболее легкоплавкая эвтектика в ней

образуется при 1338° С. Такие оксиды, как MgO, K₂O, Na₂O, способствуют дальнейшему снижению температуры появления жидкой фазы до 1280° С. Другие примеси уже не оказывают существенного влияния, и независимо от состава спекание реальных цементных смесей начинается при 1260—1280° С.

Исследованиями установлено, что по флюсующему действию оксиды можно расположить по убыванию их силы действия в следующий ряд:



В реальных смесях в период спекания вначале расплав образуется вследствие появления легкоплавких эвтектик между алюминатами, алюмоферритами и второстепенными составляющими. К 1400° С происходит полное расплавление алюминатов и ферритов. Образовавшийся алюмоферритный расплав растворяет некоторое количество C₂S и свободной извести. Количество образовавшегося расплава зависит от содержания в смеси Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO и щелочей, соотношения между Al₂O₃ и Fe₂O₃ (так как это соотношение определяет, какие минералы образуются: C₃A, C₄AF или C₂F), а также от температуры расплава. В связи с тем, что в промышленных печах температура спекания, как правило, не превышает 1450° С, исследование влияния более высокой температуры на процесс имеет решающее значение лишь при получении плавящихся цементов.

Количество жидкой фазы можно приближенно рассчитать, пользуясь формулами, выведенными из анализа четырехкомпонентной системы. При этом, в зависимости от глиноземного модуля клинкера, при температуре ниже 1400° С расчет ведут по разным формулам, а выше 1400° С, когда в расплав переходит все содержащееся в клинкере количество Al₂O₃ и Fe₂O₃, по одной формуле.

Расчетные формулы:

для составов с $p < 1.38$

для составов с $p > 1.38$

Температура,

°С

1338 ж = 6,1Fe₂O₃ + MgO + R₂O ж = 8,5Al₂O₃ — 5,22Fe₂O₃ + MgO +
+ R₂O

1400 ж = 2,95Al₂O₃ + 2,2Fe₂O₃ + MgO + R₂O

1450 ж = 3,00Al₂O₃ + 2,25Fe₂O₃ + MgO + R₂O

В зависимости от состава сырьевой смеси количество жидкой фазы может колебаться от 15 до 30%, однако чаще составляет 20—30%. Состав жидкой фазы можно определить по специальным графикам.

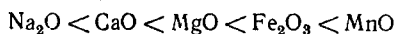
Количество расплава в смеси заметно увеличивается при переходе от эвтектической точки (1338° С) к температуре, при которой расплавляется весь Al₂O₃ и Fe₂O₃ (около 1400° С). Дальнейшее повышение температуры до 1450° С способствует приросту расплава лишь на 1—2%. Однако для снижения вязкости расплава и создания тем самым лучших условий для кристаллизации необходимо довести температуру до 1450° С.

Вязкость расплава является важным технологическим фактором, который необходимо учитывать при выборе состава смеси. При вве-

дении небольшой дозы минерализатора в период образования жидкой фазы в основном изменяется вязкость расплава, а не количество его.

К сожалению, вязкость клинкерных расплавов в настоящее время изучена еще недостаточно. Довольно много исследований проведено лишь в тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и для составов, отвечающих доменным шлакам. О вязкости в четверной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ имеются неполные данные. Однако и они позволяют установить характер влияния тех или иных компонентов на изменение вязкости. Установлено, что снижают вязкость расплава Fe_2O_3 , MgO , MnO , а SiO_2 и Al_2O_3 повышают ее. Что касается CaF_2 , то его влияние на вязкость является довольно сложным.

При введении CaF_2 в количестве до 1%, вязкость заметно снижается, при введении большего количества CaF_2 вязкость резко увеличивается, так как расплав становится пересыщенным по отношению к CaF_2 . Это влечет за собой кристаллизацию и общее загустевание расплава. По степени влияния на вязкость клинкерных расплавов добавки можно расположить в следующий ряд:



Исследованиями М. М. Сычева установлено, что вязкость расплава промышленных клинкеров колеблется от 1 до 30—35 лз. Особенно высокая вязкость характерна для клинкеров, имеющих высокий глиноземистый модуль (рис. 48).

Вязкость расплава, как и электропроводность, тесно связана с его строением. В настоящее время установлено, что расплавы имеют ионное строение. В таких расплавах катионы щелочных и щелочноземельных металлов, образующие ионную связь с кислородом, являются ионами-модификаторами. Они достаточно подвижны. Катионы Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} образуют с кислородом преимущественно ковалентную связь и содержатся в расплаве в виде устойчивых комплексных анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{FeO}_4]^{5-}$ и т. п. Эти комплексные анионы и образуют каркас в расплаве. По О. А. Есину, в расплаве при изменении температуры возможны процессы усложнения и разукрупнения ионов за счет взаимодействия комплексных ионов между собой и с ионами-модификаторами.

Установлено, что в системе $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{SiO}_2$ степень полимеризации ионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в расплаве определяется соотношением $\text{Me}_x\text{O}_y : \text{SiO}_2$ — чем оно меньше, тем больше степень полимеризации.

Если вязкость расплава в основном определяется подвижностью анионов, то электропроводность — подвижностью ионов-модификаторов. В расплавах, по составу близких к эвтектическим, при добавлении небольших количеств таких оксидов, как CaO , Fe_2O_3 , Na_2O ,

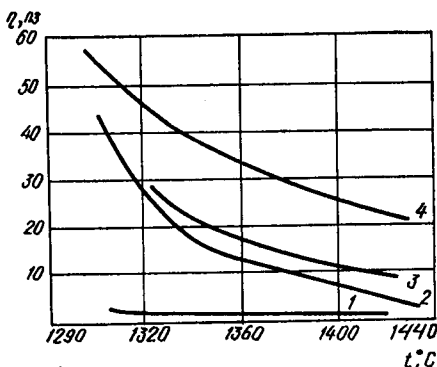


Рис. 48. Вязкость клинкерных расплавов:

1 — $p = 0,64$; 2 — $p = 1,02$; 3 — $p = 1,4$;
4 — $p = 2$.

MgO, электропроводность возрастает. Больше всего увеличивают электропроводность щелочи и MgO. При увеличении количества SiO_2 и Al_2O_3 электропроводность снижается. Следовательно, смеси, имеющие высокий глиноземистый модуль, менее реакционноспособны не только потому, что у них затруднена подвижность анионов, но и вследствие ухудшения подвижности катионов.

При появлении жидкой фазы в ней растворяется C_2S и CaO. Они подвергаются электролитической диссоциации на ионы, которые объединяются вследствие непрерывно идущей нейтрализации и образуют сначала зародыши, а затем и кристаллы C_3S , обладающие меньшей растворимостью в расплаве, чем C_2S и CaO. Кристаллы C_3S , образовавшиеся при жидкостном спекании, имеют более правильную форму, чем те, которые образовались при твердофазных реакциях.

Во вращающейся печи продолжительность жидкостного спекания составляет 20—35 мин. Так как алит образуется в основном в жидкой фазе, в которой содержится много других элементов, в его кристаллическую решетку внедряются ионы Al^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . В кристаллы алита иногда вкраплены зерна белита и свободной извести. Это либо остатки еще не успевших прореагировать минералов, либо вторичные продукты, возникшие при распаде C_3S . Если в период, предшествовавший спеканию, образовались мелкие (до 20 мкм) кристаллы белита, то кинетика алитообразования в основном определяется скоростью диффузии и вязкостью расплава. Если же в системе имеются крупные кристаллы белита, то определяющим фактором является скорость их растворения.

Исследования, проведенные в НИИЦементе, показали, что кристаллизация алита может происходить как одностадийно, так и двухстадийно. При одностадийной кристаллизации размеры кристаллов в клинкере сравнительно одинаковы, а при двухстадийной — неодинаковы. Установлено, что двухстадийная кристаллизация имеет место при низкой реакционной способности составляющих цементных смесей и более крупном помоле.

Наиболее благоприятными для работы печей являются клинкера, содержащие 23—28% жидкой фазы. Они имеют мелкую равномерную гранулометрию, способствуют образованию устойчивой обмазки. Клинкера, содержащие 15—20% жидкой фазы, требуют более высокой температуры обжига, трудно образуют обмазку, снижают производительность печей. Клинкера, имеющие высокое содержание жидкой фазы, образуют свары в печи.

Заключительной стадией обжига является охлаждение. На этой стадии происходит фиксация в клинкере гидравлически активных модификаций клинкерных минералов. Из расплава первыми выкристаллизовываются C_3S и C_2S , а алюминаты и алюмоферриты, как более легкоплавкие, кристаллизуются при более низкой температуре. Режим охлаждения влияет на структуру клинкера, характер кристаллизации и форму клинкерных минералов, а также на содержание стекловидной фазы.

При одном и том же химическом составе клинкер может иметь разный фазовый состав. По данным Ф. М. Ли и Т. Паркера, зависи-

мость минералогического состава клинкера от скорости охлаждения характеризуется данными, приведенными в табл. 46.

Таблица 46

Зависимость минералогического состава клинкера
от скорости охлаждения

Минералы	Состав клинкера при охлаждении, %			
	медленном	быстром	среднем	резком
C_3S	59,8	65,2	65,2	70
C_2S	18,5	9,2	14,2	5—4
C_3A	12,8	—	8,0	—
C_4AF	6,1	—	6,1	—
Стекло	—	22,4	3,8	20,6

При независимой кристаллизации расплава степень несоответствия минералогического состава клинкера расчетному будет зависеть от глиноземного модуля. Если $p > 2$, то количество алита в клинкере будет больше расчетного, при $p < 0,9$ — меньше расчетного, а при $p = 0,9—1,8$ наблюдается соответствие расчетного и фактического содержания минералов.

На практике условия охлаждения бывают такими, что часть расплава успевает закристаллизоваться. Быстрота охлаждения влияет не только на минералогический состав, но и на структуру клинкера. При быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы с четкими гранями. Наиболее благоприятно равномерное распределение минералов в массе клинкера, причем желательно, чтобы алит кристаллизовался в виде вытянутых в длину кристалликов.

При медленном охлаждении клинкера могут возникнуть такие нежелательные явления: 1) кристаллизация MgO в виде периклаза, что может повлечь за собой неравномерность изменения объема, 2) частичный переход $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$, что влечет за собой снижение гидравлической активности, 3) частичное разложение алита.

Цементы из медленно охлаждающихся клинкеров при высоком p характеризуются ложным схватыванием и низкой начальной прочностью.

Влияние различных факторов на процессы
клинкeroобразования

Влияние химического и минералогического состава сырьевой смеси. Между спекаемостью клинкера и такими его характеристиками, как коэффициент насыщения $КН$ и модулями n и p существует непосредственная связь. Чем выше $КН$, тем хуже происходит спекание клинкера, тем больше в смеси остается неусвоенной извести. Спекаемость также ухудшается и с увеличением модулей n и p . Однако если при спекаемости для $КН$ и n сохраняется прямолинейная зависимость (рис. 49), то влияние величины p на спекаемость сложнее.

Минералогический состав смеси также оказывает существенное влияние на спекаемость. Реакционная способность смесей в первую очередь зависит от реакционной способности алюмосиликатного компонента. По активности в период протекания твердофазовых реакций, по данным Ю. М. Бутта и В. В. Тимашева, алюмосиликатные материалы могут быть расположены в следующий ряд (убывающий):

монтмориллонит → галлуазит → биотит → каолинит → пиррофиллит →
→ мусковит → вермикулит.

При дальнейшем повышении температуры реакционная способность глинистых минералов выравнивается.

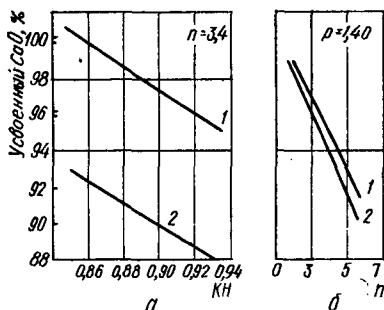


Рис. 49. Влияние коэффициента на сыщения (КН) и кремнеземистого модуля (n) на спекаемость сырьевых смесей:

а) 1 — $p = 1,02$; 2 — $p = 3,3$; б) 1 — $t = 1400^\circ \text{C}$; 2 — $t = 1350^\circ \text{C}$

Значительно меньшей активностью, чем глинистые минералы, обладают кварц и полевые шпаты. Так, установлено, что если кварц измельчить даже до частиц величиной менее 60 мкм, то и тогда его активность будет значительно ниже активности каолинита.

Из карбонатных компонентов наиболее реакционноспособным является мел. Активность крупнокристаллических известняков, по данным ряда исследователей, ниже, чем мелкокристаллических. Смесей, в которые вместо карбонатов вводится $\text{Ca}(\text{OH})_2$, проявляют высокую активность. Это объясняется тем, что CaO , полученная из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, активнее CaO , образовавшаяся из кальцита.

Если в состав смеси ввести негашеную известь CaO , то ее реакционная способность падает, так как под действием высоких температур происходит рекристаллизация.

Но наиболее благоприятными для протекания реакций клинкерообразования являются мергели, в которых тесный контакт между частицами глины и известняка обуславливает довольно высокую реакционную способность смесей.

Замена глинистого компонента в шихте шлаком приводит к снижению активности. Особенно заметно снижается активность при введении кислых шлаков, так как они содержат сложные алюмосиликаты, которые сначала подвергаются химическому распаду, а затем вступают во взаимодействие с известью. Поэтому степень усвоения извести в известняково-шлаковых смесях при низких температурах незначительна. Максимум усвоения извести приходится на интервал температур $1300\text{--}1400^\circ \text{C}$. Основные шлаки несколько активнее кислых, так как в них уже содержатся C_2S , C_3S_2 и CS .

При быстром обжиге активность шихты на основе белитового шлака, содержащего в основном двухкальциевый силикат, частично и в гидратированной форме, повышается. При медленном обжиге ее активность падает в связи с тем, что C_2S успевает рекристаллизоваться.

Влияние степени дисперсности исходных компонентов. Тонкость помола смеси оказывает существенное влияние на процессы клинкерообразования как на стадии реакций в твердых фазах, так и на стадии жидкофазового спекания. Установлено, что в грубодисперсных смесях значительно чаще, чем в тонкодисперсных, остается неувоенная известь. Грубый помол сказывается и на структуре клинкера, в нем наблюдаются чередующиеся групповые скопления минералов. Допустимая тонкость помола сырья в значительной мере определяется его минералогической природой, а значит, и реакционной способностью. Так, сырьевые смеси на мергелях, белитовых шламах и доменных шлаках требуют меньшей тонкости помола, чем на карбонатно-глиняном сырье.

Глинистые компоненты обычно содержат значительное количество частиц размером менее 5 $\mu\text{м}$, поэтому особое внимание должно уделяться помолу известнякового компонента. Размеры зерен кальцита в смеси не должны превышать 100 $\mu\text{м}$, а при производстве высокомарочных цементов — 50—60 $\mu\text{м}$. Породы, содержащие значительное количество кварца и халцедона, необходимо измельчить еще тоньше (размер их зерен должен быть в основном 30 $\mu\text{м}$, а при выпуске высокопрочных цементов — 15 $\mu\text{м}$).

В связи с различной размалываемостью отдельных компонентов шихты в разных ее фракциях содержится различное количество тех или иных оксидов. В фракциях 0,5—15 $\mu\text{м}$ содержится повышенное количество CaO и Al_2O_3 и пониженное количество SiO_2 . Трудноразмалываемый SiO_2 сосредоточивается в более крупных фракциях. Если Fe_2O_3 вводится с пиритными огарками, то его содержание в тонких фракциях снижается вследствие трудности измельчения, если же применяется железная руда, то происходит обогащение тонких фракций оксидами железа, что значительно повышает скорость взаимодействия компонентов в твердых фазах.

При определении целесообразной тонкости помола учитывается не только спекаемость, но и технико-экономические показатели.

Влияние примесей минерализаторов и легирующих добавок. Активность и технологические свойства цементов определяются не только минералогическим составом клинкера, но и характером кристаллизации минералов, структурой клинкера, размером и формой кристаллов, а также воздействием на минералы в процессе минералообразования различных минерализаторов, катализаторов, ингибиторов реакций, стабилизаторов и модифицирующих веществ, которые вносятся в смесь с компонентами сырья или с золой топлива.

И в карбонатном, и в глинистом сырье, а также в корректирующих добавках (особенно в пиритных огарках, колошниковой пыли) содержатся сульфаты. Содержание серного ангидрида в сырьевой смеси, в расчете на прокаленное вещество, в среднем колеблется от 0,22 до 2,23% (по данным 1968 г.). Сера в сырье содержится, как правило, в виде гипса или пирита.

По сравнению с карбонатом кальция скорость диссоциации сульфата кальция максимальна при более высоких температурах (примерно

на 150—270° С выше). Поэтому полная замена карбонатного компонента сульфатным влечет за собой резкое снижение реакционной способности смеси, то есть падение производительности вращающейся печи.

Пирит, напротив, диссоциирует значительно раньше. Он начинает разлагаться при температуре 500° С. Так как в печи обычно поддерживается окислительная атмосфера, то в конечном счете продуктами разложения как сульфата, так и сульфида будут CaO и SO_3 . В результате соприкосновения пылегазовой смеси с сырьевой смесью в интервале температур 750—800° С образуется вторичный сульфат кальция, которым смесь все больше обогащается. В присутствии щелочей значительная часть сернистого и серного ангидрида идет на образование термически устойчивых щелочных сульфатов K_2SO_4 , Na_2SO_4 или $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, что, в свою очередь, задерживает возгон щелочей. Большое количество сульфатов уносится с пылью. Как показали исследования И. Г. Лугининой, сульфаты образуют комплексные соединения типа силикосульфатов в интервале температур 1000—1250° С.

Установлено, что в определенных количествах сульфат кальция оказывает благоприятное действие на реакции клинкерообразования. Он ускоряет реакции силикатообразования, снижает температуру образования C_3S до 1300—1350° С, стабилизирует $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Как показали исследования Ю. М. Бутта и В. В. Тимашева, в присутствии иона SO_4^{2-} снижается вязкость расплава, увеличивается количество жидкой фазы. Сульфат защищает растущие кристаллы C_3S от резорбции и распада, которые происходят при длительном пребывании алита в жидкой фазе. Однако превышение предельного содержания сульфата (более 1—3%) может привести к выпадению из жидкой фазы сульфалюмината кальция, которое сопровождается выделением избытка CaO .

MgO , который часто вносят в шихту с известняками или доменным шлаком, как уже указывалось, отрицательно влияет на конечные свойства продукта, вызывая неравномерность изменения объема. В доломитизированных известняках MgO содержится в виде карбонатов, а в шлаках — в виде магнезильной шпинели, монтичеллита, окерманита, мервинита и шлакового стекла.

До недавнего времени считалось, что MgO , входящий в состав силикатов и алюмосиликатов, в процессе клинкерообразования остается связанным. Однако исследования последних лет как у нас, так и за рубежом показали, что известь может вытеснять магнезию из ее соединений и лишь 30—40% MgO остается связанным с кислотными оксидами.

Исследования НИИЦементов и Гипроцемента показали, что присутствие в сырьевой смеси силикатов магния обеспечивает получение клинкера с более мелкой кристаллизацией периклаза, тогда как карбонаты приводят к образованию укрупненных кристаллов. При использовании вместо глинистого компонента доменного шлака периклаз кристаллизуется также в виде равномерно распределенных зерен размером от 1 до 7 $\mu\text{м}$.

Небольшое количество MgO в цементной смеси (до 2—3%) интенсифицирует процессы минералообразования в результате увеличения количества расплава и снижения его вязкости. Хотя в расплаве, со-

держателем ионы Mg^{2+} , наблюдается некоторое замедление перемещения ионов, задерживающее образование алита, однако ускорение этой реакции из-за снижения вязкости перекрывает это замедление. Влияние MgO на процессы силикатообразования более отчетливо проявляется в смесях, имеющих низкое содержание жидкой фазы.

Щелочи являются нежелательной примесью в шихте. Они оказывают отрицательное влияние на свойства готового продукта, вызывая некоторое снижение прочности, ускорение схватывания. Применение цемента, содержащего более 1% щелочей, и заполнителей, имеющих в своем составе реакционноспособный кремнезем (опал, халцедон и другие), приводит к увеличению расширения бетона, снижению его морозостойкости, прочности и динамического модуля упругости. По мнению многих авторов, щелочи отрицательно влияют и на процессы клинкерообразования, замедляют скорость реакций, отрицательно сказываются на стойкости футеровки. В сырье, применяющемся на большинстве заводов СССР, содержание щелочей невелико. Только 28 заводов выпускают клинкер, содержащий более 1% щелочей, в том числе 5 заводов — более 1,5%.

Влияние щелочей на свойства цемента носит сложный характер. Достаточно обоснованной является точка зрения о том, что в цементном клинкере для общестроительных целей содержание щелочей, в количестве 1,2%, а в клинкере для гидротехнического бетона — 0,6%, является вполне допустимым. Влияние щелочей на процессы клинкерообразования зависит не только от суммарного их количества в сырье, но и от тонкости помола, прочности кристаллической решетки щелочных минералов сырья и многих других факторов.

Так как основное количество щелочей вводится с алюмосиликатным компонентом сырья, кристаллические решетки минералов — носителей щелочей — разрушаются при более высокой температуре, чем глинистые минералы. Это приводит к существенному замедлению твердофазовых реакций образования первичных силикатов, алюминатов и алюмоферритов. По степени реакционной способности к взаимодействию с $CaCO_3$ щелочесодержащие минералы можно расположить в следующий (убывающий) ряд: гидрослюда > слюда > полевые шпаты (лабрадор, альбит, ортоклаз).

В шихтах, содержащих ортоклаз, распад его происходит при температурах 900—950° С с образованием лейцита и кремнезема. Последний вступает во взаимодействие с CaO , образуя C_2S . С повышением температуры в смеси образуются алюмосиликаты калия ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) и $K_2O \cdot Al_2O_3$, который, взаимодействуя с C_3S и C_2S , образует $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$ и $K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$. Освобождающийся K_2O взаимодействует с серным ангидридом, образуя K_2SO_4 . Если сырьевая смесь содержит преимущественно Na_2O , в результате образуется весьма стойкий $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ и возгон щелочей уменьшится.

Введение гипса в щелочесодержащую сырьевую смесь обеспечивает более интенсивное протекание реакций клинкерообразования.

Соединение $KC_{23}S_{12}$ или, как в последнее время считают, C_2S , стабилизированный K_2O , менее активно взаимодействует в жидкой фазе

с CaO , что тормозит образование C_3S . Аналогично ведет себя и $\text{NC}_{23}\text{S}_{12}$. Объясняется это тем, что ион Ca^{2+} вступает в обмен с двумя ионами Na^+ , один из которых встраивается в решетку минерала, а другой в междоузлие, уплотняя решетку C_2S , что является причиной замедленного усвоения CaO . Кроме того, ионы Na^+ вытесняют Ca^{2+} из кристаллов C_3S , причем в значительно большем количестве, чем стехиометрическое, так как часть алита при этом распадается. Об этом свидетельствует появление в клинкере свободной извести, а также образование вокруг кристаллов алита мельчайших зерен белита вторичного происхождения.

По данным ряда авторов, щелочи содержатся практически во всех клинкерных минералах, особенно в белите — K_2O и в трехкальциевом алюминате — Na_2O .

Основные клинкерные минералы

Алит: $\text{Ca}_{106}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,25}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{36}(\text{Al}_2\text{Si}_{34}\text{O}_{144})$.

Белит: $\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})(\text{Al}_2\text{Si}_{42}\text{O}_{180})$.

Феррит: $\text{Ca}_{66}\text{Mg}_4(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Fe})(\text{AlSi}_5\text{Mg}_5\text{O}_{180})$.

Алюминат: $\text{Na}_8\text{K}_2\text{Ca}_{78}\text{Mg}_4(\text{Al}_{44}\text{Fe}_8\text{Si}_7\text{O}_{180})$.

Вместе с тем, на отдельных стадиях щелочи частично оказывают положительное действие на процессы минералообразования. Сульфаты и карбонаты калия и натрия, взаимодействуя с карбонатом кальция, образуют двойные соли $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, которые имеют низкую температуру плавления ($770\text{—}780^\circ\text{C}$). Поэтому в смеси образуются зоны микрорасплавов, которые, растекаясь по поверхности минералов сырьевой смеси, способствуют переносу отдельных компонентов и тем самым ускоряют реакции в несколько раз. При $820\text{—}825^\circ\text{C}$ с двойной натриево-кальциевый карбонат разлагается с выделением CaO , то есть практически ускоряется процесс диссоциации CaCO_3 . Щелочи также интенсифицируют скорость усвоения извести при температурах $900\text{—}1200^\circ\text{C}$. При температурах выше 1300°C щелочи, наоборот, тормозят этот процесс, хотя небольшие количества их ($0,2\text{—}0,3\%$) улучшают кристаллизацию C_3S и C_2S . Кроме того, при диссоциации Na_2O в клинкерном расплаве образуется ион-модификатор Na^+ , снижающий вязкость расплава на $0,2\text{—}0,5$ пз.

Часть щелочей, образовавшихся при диссоциации щелочных соединений, начиная с температур $700\text{—}800^\circ\text{C}$ возгоняется и уносится газовым потоком. С повышением температуры этот процесс усиливается, а после $1250\text{—}1270^\circ\text{C}$ возгон резко уменьшается вследствие образования жидкой фазы. Возгон щелочей зависит не только от температуры, но и от того, какие минералы являются носителями щелочей в сырье. Так, K_2O возгоняется значительно активнее, чем Na_2O . Вынос K_2O из гидрослюда составляет до 65% , из ортоклаза — до 45% , а вынос Na_2O из альбита — лишь 10% . Наибольшей устойчивостью обладают сульфаты. По степени возгона щелочей минералы, входящие в состав сырьевой смеси, можно расположить в следующий (убывающий) ряд:

гидроксиды $\rightarrow$ хлориды $\rightarrow$ фториды $\rightarrow$ карбонаты $\rightarrow$ гидрослюда $\rightarrow$
 $\rightarrow$ слюды $\rightarrow$ ортоклаз $\rightarrow$ альбит $\rightarrow$ сульфаты.

Введение в сырьевую смесь минерализаторов, особенно фторидов и хлоридов в присутствии водяных паров, увеличивает возгон щелочей. При этом температура начала возгона снижается на $100\text{--}200^\circ\text{C}$, но и тогда K^+ возгоняется значительно активнее, чем Na^+ . Присутствие в шихте гипса, наоборот, тормозит этот процесс, так как образуются термически устойчивые щелочные сульфаты. Попадая в зоны с более низкими температурами, щелочи конденсируются на поверхности сырьевой смеси, на частичках пыли в газовом потоке и на поверхности теплообменных устройств. Поэтому в печи происходит многократная циркуляция щелочей. Имеются данные о том, что каждый ион K^+ до удаления из вращающейся печи подвергается пятикратной возгонке и конденсации.

Количество оставшихся в клинкере щелочей зависит также и от способа производства, типа печи, степени использования уловленной пыли. При мокром способе производства щелочей возгоняется больше, чем при сухом. Самый низкий возгон щелочей наблюдается в печах с циклонными теплообменниками (3—10%), значительно больший — во вращающейся печи с частичным возвратом пыли (27—33%) и в печах с конвейерным кальцинатором (12—19%).

В настоящее время может быть рекомендовано несколько технологических приемов, обеспечивающих снижение количества щелочей в клинкере: более тонкое измельчение щелочесодержащего компонента шихты, повышение температуры обжига, питание печей при сухом способе производства более мелкими гранулами, уменьшение возврата уловленной щелочесодержащей пыли в печь, предварительная очистка пылегазового потока до контактирования его с материалом в запечных теплообменных устройствах.

Химический анализ большинства клинкеров свидетельствует о содержании в них небольших количеств фосфорного ангидрида, привносимого с известковым компонентом, а также с некоторыми отходами промышленности. Воздействие фосфорного ангидрида на процессы минералообразования носит двойственный характер. В расплаве фосфор содержится в виде аниона PO_4^{3-} . Так как P^{+5} обладает сильными комплексообразующими свойствами, в расплаве образуются и анионы типа $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ и $-\text{P}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{P}-$, к которым могут присоединяться и катионы. Такого рода цепочки и радикалы характеризуются пониженной скоростью диффузии, что несколько снижает подвижность других ионов в расплаве. С другой стороны, небольшая доля ионной связи в комплексе понижает вязкость расплава. Преобладающее действие одного из этих факторов зависит от концентрации фосфора, температуры и природы сопутствующих ионов. В большинстве случаев понижение вязкости не компенсирует снижения подвижности ионов и поэтому скорость и полнота усвоения CaO при спекании понижаются.

Но решающими факторами в снижении скорости алитообразования являются стабилизация $\beta\text{-C}_2\text{S}$ фосфорным ангидридом, уменьшающая скорость растворения белита в расплаве, и частичный распад алита в присутствии иона P^{5+} . Каждый процент P_2O_5 уменьшает количество C_2S на 9,9%, увеличивая содержание C_2S на 10,9%. Если P_2O_5 содержится 7%, трехкальциевый силикат вовсе не образуется.

При невысоком содержании P_2O_5 в клинкере (0,1—0,5%) ход реакции алитообразования не нарушается, а, наоборот, P_2O_5 даже оказывает легирующее влияние на процесс обжига, вызывая снижение температуры начала минералообразования, ускоряя синтез алита в диапазоне температур 1100—1400° С, улучшая размалываемость клинкера. Л. Д. Ершов показал возможность получения быстротвердеющего и высокопрочного цемента в присутствии 0,2—0,3% P_2O_5 . Полагают, что увеличение содержания P_2O_5 до 0,7—1% еще не приводит к отрицательному влиянию.

При дальнейшем увеличении количества фосфорного ангидрида изменяются условия формирования кристаллов алита и белита, на поверхности кристаллов алита появляются трещины, на гранях образуются каемки из CaO и вторичного белита. Реакционная способность смеси понижается в результате отрицательного воздействия фосфорного ангидрида на кристаллическую решетку CaO и SiO_2 . Кроме того, часть извести расходуется на образование высокоосновных фосфатов и силикофосфатов, которые образуют с двухкальциевым силикатом твердые растворы, стабилизируют его в гидравлически менее активной форме.

При одновременном введении P_2O_5 и фтора в шихту фторсодержащие соединения почти полностью устраняют отрицательное влияние фосфатов, связывая фосфорный ангидрид в фторapatит, что нормализует процесс минералообразования и позволяет получить цемент при высоких значениях КН. Поэтому, по мнению некоторых авторов, в присутствии фтористых минерализаторов содержание P_2O_5 может быть повышено до 2,5—2,8%. В промышленности уже были опробованы такие отходы и продукты, как фторapatит, фосфогипс, шлаки фосфорного производства, которые оказались активными минерализаторами, способствующими лучшей кристаллизации клинкера, снижению расхода топлива, повышению производительности печей.

TiO_2 содержится в клинкере в количестве 0,2—0,5%. Ион Ti^{4+} по своим электрическим свойствам весьма близок к Si^{4+} , поэтому он довольно легко заменяет последний в соединениях. Энергия взаимодействия в расплаве $Ti—O$ больше, чем $Si—O$, поэтому титан в катионной форме может деполимеризовать некоторые комплексы, вызывая уменьшение вязкости расплава. В присутствии 0,1—0,5% TiO_2 процессы минералообразования в значительной степени интенсифицируются. Положительное влияние TiO_2 проявляется в ускорении и понижении температуры диссоциации $CaCO_3$, интенсификации твердофазовых реакций, снижении температуры и вязкости жидкой фазы, увеличении растворимости в соляной кислоте глинозема, полученного прокаливанием каолинита при температурах 900—1000° С (то есть повышается его активность). TiO_2 в небольших количествах улучшает кристаллизацию клинкерных минералов, повышает их гидравлические свойства, то есть является легирующим оксидом. Однако большие количества TiO_2 ухудшают процессы минералообразования; TiO_2 образует с CaO гидравлически инертные или малоактивные соединения $CaO \cdot TiO_2$ и $3CaO \cdot 2TiO_2$; снижается также активность белита и али-

та. М. М. Сычев наблюдал саморассыпание спеков, рассчитанных на получение алита в присутствии 3% TiO_2 .

Оксиды марганца спектральным анализом обнаруживаются в клинкерах большинства заводов. Особенно большое их количество, поддающееся химико-аналитическому определению, содержится в клинкерах тех заводов, которые в качестве сырьевого компонента применяют доменные шлаки. Оксиды марганца (1,5—2% и даже до 3%), как и оксиды железа, положительно влияют на процессы минералообразования и ускоряют их. Благодаря значительному снижению вязкости клинкерного расплава в присутствии оксидов марганца ускоряются твердофазовые реакции (начиная с 900°C). Марганец имеет больший, чем железо, отрицательный заряд и способен замещать железо в его соединениях. При этом образуются твердые растворы в системе $\text{C}_4\text{AF}—\text{C}_4\text{AM}$. Полагают, что предельная граница этих твердых растворов характеризуется формулой $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0,4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{Mn}_2\text{O}_3)$. При использовании доменных шлаков в виде сырьевого компонента наиболее благоприятным является содержание равных количеств Fe_2O_3 и Mn_2O_3 (около 3%). При значительном увеличении Mn_2O_3 резко уменьшается интервал плавкости обжигаемого материала, в то же время при использовании легкоспекающихся шихт рекомендуется вводить корректирующие добавки, содержащие сесквиоксид марганца, которые вызывают частичную кристаллизацию расплава. Марганец может стабилизировать $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, растворимость Mn_2O_3 в $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$ доходит до 4%, а в C_3S — всего до 0,5%. В присутствии оксидов марганца уменьшается количество свободного MgO , так как часть его растворяется в силикатах и алюмоферритах. При содержании Mn_2O_3 более 4%, в печи могут образоваться свары и кольца. Снижается также и гидравлическая активность клинкера.

Таким образом, в небольших количествах (до 1—2%) оксид марганца является минерализатором и легирующей добавкой, улучшающей процессы минералообразования и структуру клинкера. Превышение содержания Mn_2O_3 сверх 3% нежелательно.

Cr_2O_3 в небольших количествах (до 0,2—0,5%) является минерализатором по силе меньшим, чем плавиковый шпат. Он ускоряет твердофазные реакции, снижает вязкость расплава, способствует формированию оптимальной кристаллической структуры алита, оказывает стабилизирующее действие на $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$, уменьшает количество свободной MgO в смеси. При содержании 0,2—0,3% Cr_2O_3 в клинкере увеличивается его гидравлическая активность. Однако в количестве 2—3% Cr_2O_3 оказывает тормозящее действие на процесс алитообразования. Считается, что предельное содержание Cr_2O_3 в C_3S составляет примерно 2%. При большем его содержании происходит распад C_3S на CaO и C_2S или даже CS .

BaO в небольших количествах служит легирующей добавкой и минерализатором. Карбонат бария вступает в реакцию с кремнеземом при температурах $735—775^\circ\text{C}$ с образованием двухбариевого, а выше 1050°C — трехбариевого силиката. Сульфат бария, наоборот, не принимает участия в реакциях минералообразования вплоть до полного разложения CaCO_3 . Затем начинается взаимодействие BaSO_4

и C_2S с образованием твердого раствора. В присутствии небольших количеств (0,5—0,9%) BaO снижается вязкость расплава, что ускоряет образование C_3S . Но при увеличении дозировки BaO вязкость повышается, образуется меньше C_3S . Активность BaO как минерализатора значительно ниже активности таких оксидов, как Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 . Более активно действует BaO в составе комплексного минерализатора. Активность портландцемента заметно повышается при оптимальной добавке BaO . Кроме того, цемент приобретает некоторые специальные свойства — повышенную сульфатостойкость, огнеупорность и сопротивляемость проникновению рентгеновских лучей.

SrO , как и BaO , в количествах 0,1—0,3% несколько интенсифицирует процессы минералообразования, при большей дозировке наблюдается распад C_3S с образованием свободного CaO и стронций-кальциевого твердого раствора с основностью 2—2,3. Стронций, как и барий, может образовывать двух- и трехстронциевые силикаты, которые обладают гидравлическими свойствами, однако твердеют медленнее своих кальциевых аналогов.

Другие примеси. По данным спектрального анализа, в сырье для портландцемента можно обнаружить целый ряд элементов, которые, однако, содержатся в таких количествах, что не могут образовывать самостоятельные фазы, но все же влияют на процессы минералообразования и на тонкую структуру цементных минералов. Роль многих из них еще полностью не выяснена, но о некоторых уже есть краткие сведения. Так, установлено положительное влияние Li_2O на процессы образования силикатов кальция, особенно при реакциях в твердых фазах. Диссоциация $CaCO_3$ ускоряется в присутствии 0,1—0,2% Li_2O . Соединения цинка также являются активными минерализаторами. Понижает вязкость и увеличивает количество жидкой фазы SiO . CdO ускоряет процессы минералообразования, действуя как поверхностно-активное вещество. Борный ангидрид ускоряет образование C_3A , является классическим стабилизатором β - C_2S , но вследствие этого тормозит образование C_3S . Многие оксиды (Mo_2O_3 , V_2O_5 , NiO , La_2O_3) в небольших количествах положительно влияют на гидравлическую активность цемента. Особое влияние оказывают примесные оксиды на цвет клинкера.

Изучение влияния отдельных оксидов на процессы клинкерообразования имеет в настоящее время большое практическое значение, так как с каждым годом расширяется сырьевая база за счет более широкого применения в качестве сырьевых компонентов отходов металлургической и химико-металлургической промышленности.

Влияние скорости нагрева на процессы клинкерообразования. Скорость обжига оказывает существенное влияние на процессы образования клинкера. При быстром обжиге, длящемся несколько минут, на связывание извести благоприятно сказывается одновременность реакций разложения карбонатов, распада каолинового ядра с реакциями силикатообразования. При этом в реакциях участвуют компоненты с нарушенной кристаллической решеткой, способствующей прохождению реакций в твердой фазе.

Другой особенностью быстрого обжига является появление неравновесных жидких фаз.

При медленном нагреве сырья известь частично успевает рекристаллизоваться, что влечет за собой торможение реакций клинкерообразования в твердой фазе. В период спекания контролирующим фактором является скорость растворения CaO и C_2S в расплаве. Рекристаллизованная известь и крупные сросшиеся кристаллы C_2S , получающиеся при медленном нагреве, растворяются медленнее. Следовательно, для ускорения реакций в зоне спекания необходимо создавать такие условия, при которых бы сокращалось время пребывания материала в зоне кальцинирования.

Исследованиями НИИЦементов установлено, что на свойства и кристаллизацию основных клинкерных минералов большое влияние оказывает длина зоны спекания и ее близость к обрезу печи. В более коротких печах, зона спекания которых не растянута, легче получить высокопрочный и быстротвердеющий цемент, чем в современных длинных печах, где зона спекания значительно длиннее и теплонапряжение выше, а так как скорость продвижения материала в печи не изменилась, длительность пребывания цемента в зоне спекания увеличилась. Поэтому в длинных печах рекомендуется приближать зону спекания к обрезу печи, что повышает качество цемента.

Рентгенографические исследования быстро- и медленнообожженных клинкеров показывают, что в быстрообожженном клинкере концентрация дефектов в сростке поликристаллов алита значительно выше, чем в медленнообожженном, что является причиной большей гидравлической активности цемента на его основе.

Большое значение имеет также температура обжига. При высоких температурах ускоряется процесс синтеза алита, резко снижается вязкость жидкой фазы, увеличивается ее количество. Эти факторы должны оказывать решающее влияние на процессы получения плавящихся цементов. Установлено, что при 1600°C реакции минералообразования в сырьевой смеси заканчиваются за 5—10 мин, при 1700 — 1800°C — за несколько секунд, а в интервале 1900 — 2000°C — за доли секунды. При этом ускоряется также и рост кристаллов. Так, при температуре 1900 — 2000°C за несколько секунд размеры кристалла алита могут достичь 2—3 мм, тогда как при обычных температурах они не превышают 20—40 мкм. При температурах 1800 — 2000°C такие минералы, как C_3S и C_3A , являются неустойчивыми, поэтому скорость охлаждения плавящихся клинкеров должна быть меньше, чем скорость охлаждения обычных клинкеров, что обеспечивает осуществление повторного синтеза этих минералов.

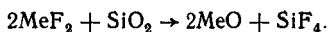
Существенное влияние на процессы клинкерообразования оказывает также и вид топлива. При использовании твердого топлива отдельные фазы цементного клинкера не имеют четких очертаний, средний размер кристаллов алита и белита составляет соответственно 65 и 55 мкм, тогда как обжиг той же шихты на жидком и газообразном топливе приводит к четкой кристаллизации минералов и значительному (до 45—30 мкм) уменьшению размеров кристаллов. Прочность цемента при этом возрастает на 60—80 кгс/см² во все сроки твердения.

Интенсификация процессов клинкерообразования с помощью минерализаторов

Минерализаторы — это вещества, вводимые в сырьевую смесь в количествах 0,1—1% и способствующие ускорению реакций образования клинкерных минералов. Как правило, действие минерализатора не ограничивается определенной температурной областью, а проявляется на различных этапах клинкерообразования. К наиболее часто применяемым в цементной промышленности минерализаторам относятся фтористые и кремнефтористые соединения (CaF_2 , NaF , Na_2SiF_6 , MgSiF_6 и другие), некоторые сульфаты (гипс, фосфогипс), хлориды, нитраты.

Лучше всего изучено минерализующее действие фторидов и кремнефторидов, связанное прежде всего со свойствами фтора, который является наиболее электроотрицательным из всех элементов системы Менделеева. Благодаря этому фториды действуют почти на все виды материалов, при повышенных температурах их действие усиливается. Кремнефториды разлагаются при нагреве на соответствующие фториды, которые в момент выделения обладают повышенной активностью, а следовательно, кремнефториды, как правило, обладают более сильным минерализующим действием.

Фтористые минерализаторы действуют практически на все стадии минералообразования. В подготовительный период они способствуют ускорению полиморфных превращений, разрушению кристаллической решетки отдельных минералов. Активизация этих процессов в сырьевой смеси создает более благоприятные условия для возникновения почти одновременно с ними твердофазовых реакций. В период белитообразования минерализаторы активно повышают кинетику твердофазовых процессов, ослабляют и разрывают межатомные связи в кристаллической решетке реагирующих тел, активизируют процессы диффузии. На стадии жидкофазного спекания они обеспечивают появление жидкой фазы при более низких температурах, уменьшают вязкость, увеличивают электропроводность, интенсифицируют диффузионные процессы, влияют на процессы минералообразования. Минерализаторы ускоряют полиморфные превращения кварца в кристобалит, начиная с 1000°C . Фториды начинают взаимодействовать с отдельными компонентами сырьевой смеси задолго до начала плавления. Особенно сильное воздействие оказывают они на такие компоненты шихты, как кварц и карбонаты. Кварц является энергетически наиболее устойчивым минералом в сырьевой смеси. Активизирующее действие фторидов объясняется тем, что в присутствии водяных паров фториды образуют фтористоводородную кислоту, разрушающую решетку SiO_2 с образованием SiF_4 . Не исключается также и непосредственная реакция между фторидами и SiO_2 по схеме



Ускоренное под действием минерализаторов превращение кварца повышает его реакционную способность не только вследствие меньшей плотности кристобалита по сравнению с β -кварцем, но также из-за

большей подвижности атомов и ионов в решетке этого минерала в момент его превращения. Поэтому при более низкой температуре достигается повышенная по отношению к CaO реакционная способность кварца. Так, по данным М. М. Сычева, за 30 мин в смеси $2\text{CaO}—\text{SiO}_2$ при 1100°C кварц связывает 10%, а кристобалит — примерно 35% извести.

Фтор (как и хлор) в небольших количествах может замещать в углах кремнекислородных тетраэдров атомы кислорода, и, будучи одновалентным, разрывать в этих местах связь с соседними тетраэдрами, что также приводит к ослаблению всей решетки. SiF_4 , в свою очередь, подвергается гидролизу, в результате которого образуется некоторое количество высокодисперсного и реакционноспособного кристобалита. Большое влияние оказывают фториды и на процессы диссоциации CaCO_3 . Так, например, в присутствии NaF эндотермический эффект разложения CaCO_3 наблюдается уже при 609°C . При этом образуется комплексное соединение $\text{CaO} \cdot 3\text{NaF}$, распадающееся при температуре около 1100°C , что дает активный CaO к моменту наиболее интенсивного образования силикатов кальция. В смеси CaCO_3 и Na_2SiF_6 реакции протекают уже при низких температурах и практически заканчиваются при температуре $600—700^\circ\text{C}$. Один из наиболее часто применяющихся минерализаторов — CaF_2 в присутствии водяных паров во вращающейся печи гидролизует, давая активный CaO и HF , который опять взаимодействует с CaCO_3 , образуя CaF_2 . Таким образом, происходит частичный круговорот фтора в смеси.

Разложение глинистых минералов также наступает при более низких температурах, происходит аморфизация продуктов распада этих минералов и выделение кремнекислоты и глинозема в весьма активной форме, что способствует ускорению протекания реакций образования силикатов, алюминатов и алюмоферритов. На рентгенограммах сырьевых смесей, содержащих 0,5% CaF_2 , линии двухкальциевого силиката появляются уже при 600°C , а при 800°C образование C_2S происходит значительно быстрее. CaF_2 также несколько активизирует процесс образования алюминатов. Так, в присутствии 1% CaF_2 однокальциевый алюминат появляется при температуре на 80°C ниже, чем в смесях без минерализатора.

Еще в период твердофазовых реакций в присутствии минерализаторов образуются отдельные области микрорасплавов. Затем их количество увеличивается и жидкая фаза появляется при более низкой температуре. Температура образования основного эвтектического состава снижается на $80—150^\circ\text{C}$. Фториды также изменяют фазовый состав готового клинкера. В их присутствии происходит разложение трехкальциевого алюмината на пятикальциевый алюминат и свободную известь:



Выделяющаяся свободная известь идет на образование дополнительно количества алита. В жидкой фазе в присутствии минерализаторов растворяется большее количество двухкальциевого силиката и CaO . Растворение происходит интенсивнее, что, в свою очередь, вызывает

более интенсивную кристаллизацию алита. Минерализаторы наиболее эффективны при относительно пониженном количестве плавней, при обжиге высокоизвестковых и высококремнеземистых смесей и смесей с высоким глиноземистым модулем, в щелочесодержащих шихтах, а также в шихтах на основе нефелинового шлама. Применение минерализаторов дает возможность повысить производительность печей на 8—10% и снизить расход топлива на 5—7%.

Введение избыточного количества CaF_2 ведет к повышению вязкости расплава, отрицательно сказывается на стойкости футеровки.

Хотя минерализатор CaF_2 хорошо изучен, но его применение ограничивается из-за относительно небольших запасов. Поэтому особенно перспективны кремнефтористые соединения, которые по своей эффективности даже превосходят CaF_2 . Эти соединения являются побочными продуктами суперфосфатных заводов и образуются в результате утилизации фторсодержащих газов.

Весьма эффективным минерализатором является также гипс и другие сульфаты. В присутствии CaSO_4 образуется повышенное количество алита, так как гипс, взаимодействуя с алюминатами, дает комплексное соединение $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, высвобождая определенное количество CaO для алитообразования. В присутствии CaSO_4 происходит связывание щелочей в сульфаты, что препятствует образованию NC_8A_3 и $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$. Наиболее целесообразно применять вместо гипсового камня фосфогипс.

В лабораторных условиях изучено действие и многих других веществ. Особенно эффективным оказалось действие комбинированных минерализаторов.

Современные агрегаты для обжига клинкера

Основным агрегатом для обжига клинкера в настоящее время является вращающаяся печь, работающая по мокрому способу. Все большее распространение получают печи с циклонными теплообменниками и конвейерными кальцинаторами, работающие по сухому способу. Вращающиеся печи дают возможность полностью автоматизировать процесс получения клинкера, обеспечивают хорошее его качество. Работы по изысканию новых методов обжига клинкера пока еще не могут быть внедрены в производство.

Длинные вращающиеся печи мокрого способа. Во всех странах мира наблюдается тенденция к установке крупных вращающихся печей, так как они обладают целым рядом преимуществ перед короткими печами: имеют более низкий удельный расход топлива, меньшие затраты труда на единицу продукции, удельную металлоемкость и удельные капиталовложения (табл. 47).

На некоторых заводах Советского Союза еще эксплуатируются печи $3,6/3$, $3/3,6 \times 150$ м; $3,6/3$, $3/3,6 \times 127$ м. В 60-е годы в цементную промышленность стали внедрять более высокопроизводительные печи 4×150 м ($800\text{—}900$ т/сутки) и $4,5 \times 170$ м (1200 т/сутки). В 70-е годы основным печным агрегатом стала печь 5×185 м производительностью 1800 т/сутки и пущен в эксплуатацию головной обра-

**Технико-экономические показатели цементных заводов
одинаковой мощности, оснащенных различным оборудованием**

Показатели	Завод с шестью пе- чами 3,6/3, 3/3,6 × 150 м	Завод с тре- мя печами, 4,5 × 170 м	Завод с дву- мя печами, 5 × 185 м
Производительность одной печи, <i>т/ч</i> .	25	50	72
Мощность завода, тыс. <i>т</i>	1350	1350	1340
Годовая выработка на одного рабо- чего, <i>т</i>	1800	2250	2750
Капиталовложения на строительство на 1 <i>т</i> цемента, руб.	28	26	24
Заводская себестоимость 1 <i>т</i> цемента, руб.	8	7,6	7,3

зец еще более мощной печи 7×230 м производительностью 3000 *т/сутки*. Удельный расход топлива снизился с 1650 до 1400—1450 *ккал/кг*.

Печи, как правило, снабжаются внутренними теплообменными устройствами, из которых наиболее широко применяется цепная завеса. В печи 5×185 м, кроме цепной завесы, был предусмотрен фильтр-подогреватель и керамический теплообменник. Однако практика первых заводов, на которых были установлены эти печи, показала, что фильтр-подогреватель ограничивает производительность печи и быстро замазывается, поэтому от него отказались. Не оправдал себя также и керамический теплообменник, запроектированный в печи $4,5 \times 170$ м, он оказался дорогим и недолговечным. В печи 7×230 м предусмотрены и цепная завеса, и цепной теплообменник.

Мощные цепные завесы, имеющие высокоразвитую поверхность теплообмена, улучшают теплотехнические характеристики печей и интенсифицируют обжиг клинкера. Влажность материала, выходящего из цепной завесы, составляет 0—1,5% при температуре 115—175° С, тогда как влажность материала при выходе из обычной цепной завесы — примерно 10%. Мощная цепная завеса в холодном конце зоны имеет максимальную плотность и состоит из наиболее длинных цепей, что способствует хорошему улавливанию пыли. Усиленный теплообмен способствует снижению температуры отходящих газов до 160—210° С против средней по стране 252° С. Интенсифицирует обжиг также некоторое увеличение скорости вращения печи, снижение влажности шлама, работа на длинном факеле, увеличение мощности дымососов.

В настоящее время в зданиях устанавливаются лишь холодильники, головка печи и шламовые питатели, а вращающиеся печи устанавливаются вне здания. Это позволяет вести монтаж оборудования крупными блоками, что значительно ускоряет строительство. Теплотери в печах, установленных вне здания, увеличиваются очень незначитель-

но (в пределах 20—25 ккал/кг клинкера) и могут быть уменьшены при улучшении теплоизоляции.

Печи сухого способа. К таким печам относятся короткие вращающиеся печи с запечными теплообменниками, питаемые сырьевой мукой; короткие вращающиеся печи с конвейерными кальцинаторами, питаемые сырьевыми гранулами влажностью 12—14 %; длинные вращающиеся печи с внутренними или запечными теплообменниками, питаемые сырьевой мукой. Шахтные печи, обладающие низкой производительностью, в настоящее время на заводах большой мощности не применяются.

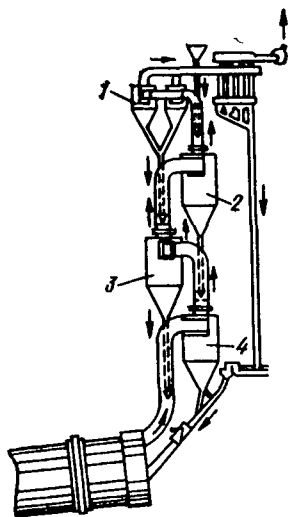


Рис. 50. Печь с циклонными теплообменниками: 1 — IV ступень; 2 — III ступень; 3 — II ступень; 4 — I ступень

Во вращающихся печах с запечными теплообменниками в виде циклонных или шахтноциклонных установок процессы окончательного высушивания, дегидратации и частичной декарбонизации сырьевой муки происходят во взвешенном состоянии в запечных теплообменных устройствах, а окончание процесса декарбонизации и спекание протекает во вращающейся печи. Первым типом такого теплообменника был циклонный теплообменник фирмы «Гумбольдт», который состоял из четырех ступеней циклонов. В настоящее время многие фирмы за рубежом, а также наши институты Гипроцемент и Южгипроцемент разработали многочисленные проекты таких печей.

На некоторых заводах Советского Союза эксплуатируются печи 4×60 м производительностью 700 т/сутки с циклонными теплообменниками (рис. 50). Печь имеет четыре ступени теплообменников. Обжигаемый материал поступает в газопровод между третьей и четвертой ступенями теплообменников и горячими газами уносится в IV ступень. Здесь после интенсивного теплообмена во взвешенном состоянии материал отделяется от газов и поступает в газопровод между II и III ступенями, откуда газами уносится в циклон III ступени. Отделившись от газа, материал поступает в газопровод между II и I ступенями. Таким образом, материал проходит через все ступени циклонов и, нагревшись до 750°C , поступает в короткую печь по течке. Печные газы, пройдя через все ступени циклонов, охлаждаются до $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$ и направляются в систему пылеочистки. В настоящее время разработаны проекты печей с циклонными теплообменниками размером 5×75 м и $6,4 \times 95$ м в виде двух параллельно установленных четырехступенчатых ветвей. Проектная производительность таких печей соответственно 1600—1800 и 3000—3500 т/сутки.

В Гипроцементе запроектированы также две оригинальные конструкции запечных теплообменных устройств — шахтноциклонный и многокамерный теплообменники.

Преимуществами печей с такими теплообменниками являются низкий расход тепла, высокое качество клинкера, простота и надежность конструкции, пониженные требования к качеству сырья и тонкости его измельчения. К недостаткам следует отнести их большое гидравлическое сопротивление, а следовательно, повышенный расход энергии. Обеспыливание газов здесь также затруднено вследствие высокой температуры.

Другим типом печей для сухого способа являются печи с конвейерными кальцинаторами. В настоящее время в Советском Союзе 60-метровые печи с конвейерными кальцинаторами завода-изготовителя «Цементанлагebaу» (ГДР) эксплуатируются на пяти заводах. В этих печах предварительно гранулированное сырье поступает на колосниковый транспортер, заключенный в отфутерованный огнеупорным кирпичом металлический кожух. Кальцинатор разделен на две камеры: холодную и горячую. В первой камере происходит сушка, во второй — частичная декарбонизация сырья. В печи с конвейерным кальцинатором достигается равномерный обжиг клинкера при относительно низком расходе тепла и малом пылеуносе. Эксплуатирующиеся в настоящее время печи имеют производительность 2000 *т/сутки* при расходе тепла 720—760 *ккал/кг* и низком потреблении энергии (12—13 *квт. ч/т* клинкера). Однако устойчивая работа печи достигается лишь при хорошо гранулируемом сырье, которое не растрескивается при сушке. Конструктивными недостатками печи являются сложность и повышенная металлоемкость колосниковой решетки, а эксплуатационными недостатками — низкая надежность и частые поломки.

В некоторых странах, особенно в США, довольно широко применяются и длинные вращающиеся печи сухого способа, которые бывают полыми или со свободной подвеской цепей. Расход тепла в таких печах — 1100—1450 *ккал/кг*, температура отходящих газов в печах без теплообменных устройств — 350° С и выше. Иногда для улучшения использования тепла перед печами ставится I ступень циклонов. Недостатком таких печей является большой пылеунос. Ныне для улучшения теплообмена в печах применяют более совершенные внутрипечные теплообменники из жаропрочных сплавов или огнеупорного кирпича. Сравнительные технико-экономические показатели некоторых печных агрегатов приведены в табл. 48.

Т а б л и ц а 48

Сравнительные технико-экономические показатели печных агрегатов

Характеристика печи	Производительность, <i>т/сутки</i>	Расход тепла, <i>ккал/кг</i>
Печь мокрого способа 4,5×170 м	1200	1450
» 5×185 м	1800	1400
» 7×230 м	3000	
Печь 4×60 м с циклонными теплообменниками	700	900
Печь 5×75 м »	1600—1800	830
	3000	800
Печь 4×60 м с конвейерным кальцинатором	2000	720—760
Печь 4,4×5,1×165,5 м сухого способа	1450	1330

Охлаждение клинкера. Клинкер, поступивший из вращающейся печи, имеет температуру 1100—1150° С. Охлаждение его происходит в специальных холодильниках, которыми снабжаются печи, работающие по мокрому и сухому способам. В послевоенные годы клинкер охлаждали в барабанных или рекуператорных холодильниках, и его температура на выходе составляла 100—200° С. Такой клинкер необходимо было магазинировать в течение 10—14 суток на клинкерном складе, где он окончательно охлаждался. В этот период происходило гашение содержащейся в клинкере свободной извести, частичная кристаллизация клинкерного стекла, а также переход некоторой части $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Эти процессы облегчали помол клинкера. В настоящее время мощные печи снабжаются колосниковыми переталкивающими холодильниками «Волга 75С» с двойным просасыванием воздуха, обеспечивающими более качественное охлаждение клинкера. Температура его на выходе из печи составляет 50—60° С. Длительное вылеживание на складе становится не рациональным, и поэтому предусматриваются лишь бункера перед мельницами с трех-четырёхсуточными запасами на случай аварийной остановки печи.

§ 7. ПОМОЛ КЛИНКЕРА

Для получения портландцемента клинкер подвергают помолу совместно с гипсовым камнем (3—5%) и гидравлическими или инертными добавками, которые перед помолом обычно высушивают. Помол клинкера является важным технологическим процессом, одним из наиболее энергоёмких в цементном производстве. Многие свойства цемента — активность, интенсивность нарастания прочности, морозостойкость — зависят не только от химического и фазового составов клинкера, но и от тонкости помола.

Теоретические основы процесса измельчения клинкера

Для рассмотрения помола в целом необходимо сперва вкратце ознакомиться с процессами разрушения единичного зерна. Как известно, клинкерное зерно представляет собой поликристалл, механическое разрушение которого может быть хрупким, пластическим или смешанным в зависимости от строения кристаллической решетки. Для металлов, в которых имеется большое количество свободных электронов и нет фиксированных связей в определенных направлениях, характерны пластические деформации. Для ионно-ковалентных кристаллов, которыми являются и кристаллы клинкера, характерны фиксированные в пространстве связи и вследствие этого хрупкое разрушение. Чем выше концентрация свободных электронов и чем больше проводимость материала, тем в большей степени он проявляет пластические свойства. Из основных клинкерных минералов наибольшей проводимостью обладает ферритная фаза, следовательно, она и будет проявлять наибольшие пластические свойства. Как установили В. Ф. Журавлев и М. М. Сычев, твердость и хрупкость отдельных минералов цементного клинкера различны. Наибольшей микротвердо-

стью характеризуются белит и C_4AF , наименьшей хрупкостью C_4AF (табл. 49).

В реальных клинкерах микротвердость зависит от многих факторов. Так, у более мелких кристаллов она несколько выше, чем у крупных. В крупных кристаллах алита микротвердость падает от центра к границам зерна, что объясняется условиями кристаллизации. Гранулы клинкера не представляют собой абсолютно плотного тела. Пористость гранулы составляет 17—26%, поры бывают разного диаметра — от мелких (до 30 мкм) до крупных (свыше 200 мкм). При приложении нагрузки к грануле сначала от выколки проходит трещина через наиболее крупные поры, разрушая гранулу. При дальнейшем

Таблица 49

Микротвердость и хрупкость клинкерных минералов

Минерал	Микротвердость, кгс/мм ²	Хрупкость (диаметр выколки, образующейся при вдавливании алмазной пирамидки), мм
C_3S	767	38,4
C_2S	1030	28,4
C_3A	875	31,4
C_4AF	1050	19,0

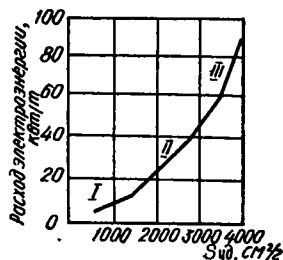


Рис. 51. Зависимость сопротивляемости клинкера размолу от удельной поверхности.

разрушении количество дефектов уменьшается и для дробления приходится прикладывать большие усилия. Это отчетливо видно из рис. 51, на котором изображена кривая сопротивляемости клинкера размолу (по зависимости расхода электроэнергии от удельной поверхности). На этой кривой ясно различаются три участка. На участке I сопротивляемость размолу невелика и зависит в основном от пористости гранул. Разрушение тут происходит по границам фаз, и удельная поверхность растет пропорционально расходу электроэнергии. На участке II сопротивляемость возрастает. Здесь она зависит от микроструктуры и фазового состава клинкера, на этом этапе происходит измельчение отдельных кристаллов. Рост удельной поверхности замедляется. Участок III характеризуется экспоненциальным ростом сопротивления размолу из-за агрегирования частиц и налипания их на рабочие поверхности. С увеличением в клинкере количества белита и алюмоферрита сопротивляемость размолу увеличивается. Повышается сопротивляемость также в клинкерах с повышенным содержанием MgO , FeO и щелочей. Размалываемость материала оценивается условно, применительно к способу измельчения и агрегату, в котором производится измельчение. Так как при производстве цемента помол ведется в шаровых трубных мельницах, показатели размалываемости материалов изучались преимущественно применительно к этим аппаратам.

Наиболее простым способом оценки размалываемости является определение коэффициента размалываемости, то есть отношения вре-

мени, необходимого для размола кварца, ко времени, необходимому для размола данного материала до той же степени дисперсности:

$$K = \frac{t_{\text{кв}}}{t_{\text{м}}}$$

Этот коэффициент может колебаться в довольно широких пределах. Так, по данным Гипроцемента, для клинкера вращающихся печей он составляет 0,67—1,41, для клинкера шахтных печей—1,64—2,5.

Тонкость помола портландцемента характеризуется по остаткам на ситах с размером ячеек в свету 0,08, а иногда и 0,06 мм. Более точной является характеристика тонкости помола по удельной поверхности.

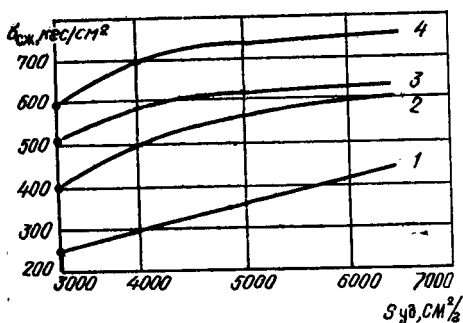


Рис. 52. Зависимость прочности цемента от удельной поверхности:

1 — возраст 1 суток; 2 — возраст 3 суток; 3 — возраст 7 суток; 4 — возраст 28 суток.

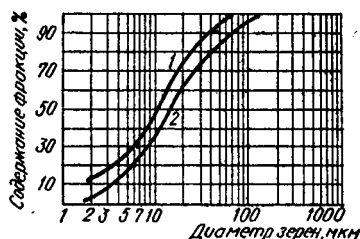


Рис. 53. Кривые зернового состава портландцемента с удельной поверхностью:

1 — 4500 $\text{см}^2/\text{г}$; 2 — 3200 $\text{см}^2/\text{г}$.

Обычно в цементной промышленности определяют не полную удельную поверхность по низкотемпературной адсорбции азота, а пользуются более простым, но менее точным методом фильтрации воздуха через слой спрессованного порошка на приборах ПСХ-2, ПСХ-4. Современные рядовые цементы характеризуются удельной поверхностью около 2800—3000 $\text{см}^2/\text{г}$ при остатке на сите № 008 5—8%. Быстротвердеющие цементы имеют более высокую удельную поверхность (3500—4500 $\text{см}^2/\text{г}$). С увеличением удельной поверхности цемента прочность и скорость твердения возрастают сначала достаточно интенсивно, а затем медленнее. Однако когда удельная поверхность достигает 7000 $\text{см}^2/\text{г}$, наблюдается некоторое снижение прочности, что объясняется более высокой водопотребностью тонкоизмельченного цемента. Высокая удельная поверхность цемента отрицательно влияет также и на морозостойкость цементов.

Реакции гидратации цементного клинкера могут быть отнесены к гетерогенным реакциям. Сначала скорость реакции пропорциональна площади раздела фаз, но затем реакция идет с молекулярно-диффузионным контролем и в меньшей степени зависит от начальной удельной поверхности. Поэтому в первые сутки твердения рост прочности пропорционален удельной поверхности, а затем пропорциональность нарушается (рис. 52).

На свойства полученного цемента оказывает влияние не только удельная поверхность, но и гранулометрия порошка, условия измельчения. Так, Г. С. Ходаков измельчал цемент до одинаковой удельной поверхности в шаровой, вибрационной, струйной и эксцентриковой мельницах. Цемент, измельченный в струйной и вибрационной мельницах, был наиболее активен, а в эксцентриковой мельнице — наименее активен. Это объясняется различной формой полученных в результате измельчения зерен. Гранулометрия порошка, полученного в результате помола в шаровых мельницах, выражается уравнением Розина—Раммлера—Шперлинга:

$$R = 100e^{-bx^n},$$

где R — содержание частиц размером больше x в процентах по весу; n — коэффициент равномерности распределения; b — константа.

Однако чаще для характеристики зернового состава цемента строят дифференциальную кривую распределения частиц по размерам: на ось абсцисс наносят значения диаметров зерен в $\mu\text{м}$ (или их логарифмы), а на ось ординат — процентное содержание той или иной фракции (рис. 53). Как правило, на такой кривой имеется два максимума — в области мелких и в области средних частиц. Первый максимум объясняется дефектами структуры на ребрах кристаллов, второй — дефектами структуры в межкристаллитных границах в клинкере.

При помоле в разных фракциях клинкера содержание различных минералов неодинаково. В мелкой фракции (0—20 $\mu\text{м}$) — обычно больше C_3S и C_3A , а более крупные фракции обогащаются C_2S и C_4AF . Как показали многочисленные исследования, наибольшее влияние на прочность цемента оказывает фракция от 5 до 30 $\mu\text{м}$. Ее количество в высокопрочных и быстротвердеющих цементах должно быть в пределах 45—70%, фракция менее 5 $\mu\text{м}$ оказывает решающее влияние лишь на прочность цемента в первые сутки твердения, а повышение ее количества до 20—25% ведет к переводу цемента в разряд особо быстротвердеющих. Фракция 5—10 $\mu\text{м}$ влияет на прочность в трех- и семисуточном возрасте, а фракция 10—30 $\mu\text{м}$ — в месячном возрасте и более. Фракции цемента более 60 $\mu\text{м}$ практически являются балластом.

Схемы помола, применяемые в цементной промышленности

В настоящее время основными агрегатами для помола клинкера являются двухкамерные мельницы $3,2 \times 15 \text{ м}$ производительностью 50 т/ч . На новостроящихся и реконструируемых заводах устанавливаются более мощные мельницы — $4 \times 13,5 \text{ м}$ производительностью до 90 т/ч и $4,5 \times 16 \text{ м}$ производительностью 145 т/ч .

На отечественных заводах приняты следующие схемы помола: 1) одностадийный в открытом цикле, 2) двухстадийный в открытом цикле, 3) одностадийный в замкнутом цикле с сепараторами, 4) двухстадийный в замкнутом цикле.

Одностадийный открытый цикл помола применяется тогда, когда не требуется высокой удельной поверхности материала. Двухстадийный помол применяется для получения быстротвердеющего шлакопортландцемента, когда необходимо клинкер измельчить до более высокой удельной поверхности по сравнению со шлаком. В этом случае клинкер подвергают грубому помолу в короткой мельнице, а затем крупку и шлак подают во вторую мельницу для окончательного измельчения. При получении высокопрочных портландцементов по этой схеме, как показали результаты эксплуатации мельниц на Амвросиевском цементном заводе, расход электроэнергии повышен.

Наиболее целесообразно применять для получения быстротвердеющих и высокопрочных цементов одностадийный помол с промежуточной сепарацией. Измельчение клинкера в замкнутом цикле с сепараторами может осуществляться по двум схемам. По первой схеме измельченный в трубной мельнице клинкер подают ковшовым элеватором и аэрожелобами в сепараторы, откуда крупка возвращается на домол в первую камеру мельницы, а готовый продукт поступает в силосы. Эта схема проста и удобна в эксплуатации, ее можно быстро перевести на открытый цикл. Высокая дисперсность материала, направляемого в сепаратор, способствует повышению эффективности его работы, так как возрастает выход тонких фракций из сепаратора и повышается производительность установки. Недостаток установки — повышенный расход электроэнергии из-за некоторого переизмельчения.

По второй схеме производится выгрузка материала из первой или второй камеры элеватором, подача его в сепаратор и возвращение крупки во вторую камеру. Недостатком этой схемы является необходимость применения специальных мельниц, невозможность перехода на открытый цикл, усложнение условий эксплуатации. Однако эффективность помола по этой схеме выше, чем по первой.

При двухстадийном помоле в замкнутом цикле сепарация осуществляется после первой и второй мельниц. Мельницы $4 \times 13,5$ и $4,5 \times 16$ м работают в замкнутом цикле с сепараторами по первой схеме. В сепараторных мельницах получают цементы с более узким гранулометрическим составом, чем в мельницах с открытым циклом. Рациональный подбор шаров, применение футеровки сортирующими плитками, аспирация мельницы и впрыскивание в последнюю камеру воды, введение ПАВ — все это интенсифицирует помол. Исследования НИИЦементы показали, что наиболее экономичным является помол с использованием шаров минимально необходимого веса.

На последних стадиях измельчения в мельнице развивается высокая температура (до $150\text{--}160^\circ\text{C}$), при этом производительность ее резко падает. Для снижения температуры и улучшения условий помола в последнюю камеру мельницы впрыскивается распыленная воздушно-водяная смесь, что повышает производительность ее на $10\text{--}18\%$. Количество воды не должно превышать $1,5\%$ веса цемента. Устройство для подачи воды включается автоматически, если температура цемента, выходящего из мельницы, превысит $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Однако вводить воду в первую камеру не следует, так как резко снижается производительность мельницы. При достижении цементом

удельной поверхности 3500—4000 $\text{см}^2/\text{г}$ наблюдается агрегатирование частиц, ухудшается перемешивание цемента при затворении и повышается водопотребность. Агрегатирование резко снижается при применении ПАВ.

Как известно, адсорбция поверхностно-активных веществ может значительно понижать предел упругости, прочность и твердость, облегчать разрушение хрупких тел и увеличивать пластичность металлов. При деформации твердого тела в поверхностном слое развиваются клиновидные микротрещины, которые смыкаются после снятия нагрузки. Адсорбционные слои, мигрируя по поверхности, достигают их устья и препятствуют смыканию. Пленки жидкости между твердыми поверхностями оказывают на них расклинивающее действие, способствуя их расширению. Если поверхностная энергия снижается незначительно, наступает лишь эффект пластифицирования, если поверхностная энергия снижается в несколько раз — охрупчение, а при снижении до десятых долей $\text{эрг}/\text{см}^2$ — самопроизвольное диспергирование. Адсорбционные эффекты тем сильнее, чем выше дефектность структуры. На величину эффекта влияет физико-химическое взаимодействие между ПАВ и твердым телом. Эффективность ПАВ определяется также и их концентрацией. Оптимальная концентрация соответствует условиям образования мономолекулярного слоя, поэтому дозировка ПАВ должна быть очень невысокой и составлять обычно десятые и даже сотые доли процента.

Некоторые добавки одновременно с интенсификацией помола положительно влияют на строительно-технические свойства цемента — повышают морозостойкость, являются пластификаторами, гидрофобизаторами и т. п.

Наиболее широко применяются в настоящее время катион-активные соединения — сульфитно-дрожжевая барда (СДБ), триэтаноламин (ТЭА), смесь СДБ и ТЭА в соотношении 1 : 1. При введении ТЭА в количестве 0,015—0,03% к весу клинкера производительность мельниц повышается на 15—35%, удельный расход электроэнергии уменьшается на 10—35%.

На кафедре химической технологии вяжущих веществ Киевского политехнического института широко исследовано действие многих добавок ПАВ на процессы помола. Среди них кремнийорганические жидкости (ГКЖ-94, ПМС-6 и другие) и различные отходы производства. Наибольший интерес представляет адипинат натрия — отход капролактомового производства. Эта добавка в количестве 0,1—0,2% дает прирост удельной поверхности на 25—30%, повышает морозостойкость цемента.

§ 8. ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Твердение портландцемента, как и других вяжущих, является сложным комплексом химических, физико-химических и физических процессов, которые тесно переплетаются друг с другом. С химической точки зрения твердение — это переход безводных клинкерных

минералов в водные в результате реакций гидролиза и гидратации, с физической—постепенное загустевание цементного теста и возникновение единого конгломерата из гидратированных и негидратированных частиц.

Химические процессы

При взаимодействии клинкерных минералов с водой, а также в результате реакций между новообразованиями в твердеющем цементном камне возникают гидратированные соединения: гидросиликаты, гидрoалюминаты, гидросульфoалюминаты кальция, гидроксид кальция и др. Состав новообразований определяется в основном температурными условиями твердения, отношением твердой и жидкой фаз и в некоторой степени составом и свойствами заполнителя. Свойства затвердевшего цемента зависят от состава новообразований, поэтому гидратным соединениям в системах $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ посвящено много исследований. Особенно подробно изучается система $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, так как гидросиликаты кальция являются основными продуктами твердения не только портландцемента, но и многих материалов автоклавного твердения.

Гидросиликаты кальция

В системе $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ синтетически получено и исследовано более 20 различных соединений. Такое большое количество соединений Тейлор объясняет относительно большим ионным радиусом Ca^{2+} и большей, чем у иона Mg^{2+} , электроположительностью, поэтому возможно несколько различных типов его координации с кислородом. В природе встречаются некоторые из гидросиликатов, однако ни один из них не образует самостоятельных месторождений. Вода в гидросиликатах может содержаться в кристаллической решетке в молекулярном виде, а также в виде гидроксильной группы или адсорбированных молекул. По структуре гидросиликаты можно разделить на соединения с четко выраженной кристаллической структурой и плохо закристаллизованные. Первые возникают в гидротермальных условиях (при давлении насыщенного пара восемь и более атмосфер), то есть при твердении цементных или известково-кремнеземистых и шлаковых изделий в автоклавах; вторые — при твердении цемента при комнатной температуре и в условиях пропаривания при атмосферном давлении.

Состав отдельных гидросиликатов выражается сложными формулами, и для некоторых соединений он еще окончательно не уточнен, поэтому в литературе для обозначения гидросиликатов часто используют условные символы, не отражающие точно химического состава фаз. Существует несколько вариантов классификации и номенклатуры синтетических гидросиликатов (Т. Торвальдсона, Х. Тейлора, Р. Богга). В нашей стране наиболее распространена номенклатура Р. Богга. Состав и наименование некоторых синтетических гидросиликатов приведены в табл. 50.

Состав и обозначение некоторых гидросиликатов

Состав гидросиликатов	Обозначения			Условия возникновения
	по Боггу	по Тейлору	по Торвальдсону	
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$	CSH (A)	CSH Флинта	—	Повышенная температура
$(0,8-1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(0,5-2,5)\text{H}_2\text{O}$	CSH (B)	CSH I	—	Нормальная температура
$(1,7-2)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(2-4)\text{H}_2\text{O}$	C_2SH_2	CSH II	—	То же
$(1,8-2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(1-1,25)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$	$\text{C}_2\text{S}\alpha$ -гидрат	C_2S -гидрат I	Автоклавная обработка
$(1,8-2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(1-1,5)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$	$\text{C}_2\text{S}\beta$ -гидрат	C_2S -гидрат II	То же
$(1,5-2,25)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(0,3-0,4)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$	$\text{C}_2\text{S}\gamma$ -гидрат	C_2S -гидрат III	»
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH}(\alpha)$	$\text{C}_2\text{S}\delta$ -гидрат		»
$8\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Фаза X			»
$6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фаза Y			»
$9\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фаза Z			»

Гидросиликаты, встречающиеся в природе, имеют свои минералогические названия. Гидросиликаты различаются по кристаллооптическим характеристикам, межплоскостным расстояниям на рентгенограммах, эффектам на ДТА и спектрам поглощения в инфракрасной области. Ниже приводится краткая характеристика отдельных гидросиликатов.

О к е н и т, н е к о й т, т р у с к о т т и т встречаются в природе, имеют одинаковое соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,5$. Окенит и некойт теряют воду при температуре около 730°C , разлагаясь на β -волластонит и кристобалит, трускотит переходит в α -волластонит и аморфный кремнезем. В твердеющем цементе и автоклавных материалах не встречаются.

Г и р о л и т ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$) при нагревании переходит в α -волластонит. Структурная формула, по данным Х. С. Мамедова и Н. В. Белова, содержит молекулярную воду и гидроксилы. Гиrolит содержится в автоклавных материалах.

К т о б е р м о р и т о в о й г р у п п е относятся все гидросиликаты кальция, которые образуются при гидратации цемента в производственных условиях. Название группа получила от минерала тоберморита, обнаруженного в Ирландии. Кроме тоберморита в природе встречаются также пломбиерит, риверсайдит и крестморит, отличающиеся друг от друга содержанием воды на 1 моль SiO_2 . Синтетически получены также тоберморитоподобные гидросиликаты серии CSH(B) и волокнистый гидросиликат C_2SH_2 . Исследование тоберморитоподобных гидросиликатов показало, что они сходны по своим свойствам со слоистыми минералами глин, то есть способны обратимо отдавать определенное количество воды, заключенной между слоями

кристаллической решетки, что вызывает изменение расстояния между слоями. Установлены три стадии гидратации $\text{CSH}(B)$ — 2,5; 1 и 0,5 моля H_2O на 1 моль SiO_2 и в соответствии с этим расстояние между слоями имеет приблизительную величину 14; 10,4 и 9,3 Å. Основность гидросиликатов $\text{CSH}(B)$ может изменяться от 0,8 до 1,5. Существуют четыре индивидуальные фазы: $\text{C}_4\text{S}_5 \cdot aq$, $\text{CS} \cdot aq$, $\text{C}_5\text{S}_4 \cdot aq$, $\text{C}_4\text{S}_3 \cdot aq$, рентгенографически они не отличимы друг от друга. Однако, термограммы их различаются положением экзотермических эффектов в температурном интервале 800—900° С. На термограмме природного тоберморита имеется лишь эндотермический эффект при температуре 260° С. При прокаливании этих гидросиликатов образуется CS . В гидросиликате C_2SH_2 содержится $\text{C}_{1,7-2,0}\text{SH}_{2-4}$. Рентгенографически он не отличим от $\text{CSH}(B)$, на термограмме эффекты отсутствуют. При прокаливании переходит в $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Изучение свойств синтезированных гидросиликатов этой группы показало, что они дают большую усадку при высыхании, с чем связано понижение воздухоустойчивости. Прочность мономинеральных образцов очень высокая, причем прочность некарбонизированного $\text{CSH}(B)$ вдвое выше, чем прочность тоберморита (380 и 175 кгс/см² соответственно). После карбонизации прочность $\text{CSH}(B)$ снижается, а тоберморита — повышается.

К с о н о т л и т $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ и ф о ш а г и т $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}(\text{C}_3\text{S}_2\text{H})$ по структуре близки к волластониту. Ксонотлит встречается в природе чаще других гидросиликатов, фошагит — значительно реже. В автоклавных материалах при соответствующем соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ ксонотлит может возникнуть при температурах свыше 150° С, а фошагит — выше 200° С. При нагревании свыше 700° С ксонотлит переходит в β -волластонит, а фошагит распадается на $\beta\text{-CS}$ и $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

А ф в и л л и т $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ имеет соотношение $\text{C} : \text{S}$ почти такое же, как и фошагит, но содержит значительно большее количество воды. При нагревании афвиллит переходит в ранкинит. Афвиллит может возникать при пропаривании шлаковых вяжущих.

К д в у х о с н о в н ы м г и д р о с и л и к а т а м относится природный минерал гиллебрандит, а также гидросиликаты $\text{C}_2\text{SH}(A)$, $\text{C}_2\text{SH}(B)$, $\text{C}_2\text{SH}(C)$, которые характеризуются пластинчатой или волокнистой структурой. На их термограммах видны глубокие эндотермические эффекты: $\text{C}_2\text{SH}(A)$ при 430—480° С, $\text{C}_2\text{SH}(B)$ при 550—600° С, $\text{C}_2\text{SH}(C)$ при 740° С. В результате дегидратации образуются β - или $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Гидросиликаты могут последовательно образовываться при автоклавной обработке. Образцы из мономинеральных фаз обладают очень низкой прочностью, но отличаются относительно высокой морозостойкостью.

К г и д р о с и л и к а т а м, о б р а з у ю щ и м с я п р и в ы с о к и х т е м п е р а т у р а х, относятся C_3SH_2 , $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$ (кальцевый хондродит), $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ — фаза X; $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ — фаза Y; $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ — фаза Z. Их получают при высоких температурах и давлениях. Могут возникать при гидратации вяжущих в условиях тампонирования сверхглубоких скважин.

Следует отметить, что в условиях повышенных температур и давлений могут существовать не только водные, но и безводные силикаты

в $\text{C}_3\text{АН}_6$ находится в виде гидроксила. Все остальные гидроалюминаты при комнатной температуре медленно, а при повышенных температурах быстро переходят в $\text{C}_3\text{АН}_6$.

Алюминаты с общей формулой $\text{C}_4\text{АН}_x$ в зависимости от температуры и влажности могут иметь от 7 до 19 молекул воды. $\text{C}_4\text{АН}_{19}$ существует лишь в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{ОН})_2$. При нормальных условиях существует гидрат $\text{C}_4\text{АН}_{13}$, при сушке над безводным CaCl_2 он переходит в $\text{C}_4\text{АН}_{11}$, который при дальнейшей сушке над P_2O_5 превращается в $\text{C}_4\text{АН}_7$. Кристаллизуются эти гидроалюминаты в гексагональной сингонии. При повышении температуры они переходят в кубический $\text{C}_3\text{АН}_6$.

$\text{C}_2\text{АН}_8$ имеет несколько очень сходных между собой модификаций, кристаллизуется в виде тонких гексагональных пластинок. Частичная дегидратация $\text{C}_2\text{АН}_8$ приводит к последовательному образованию $\text{C}_2\text{АН}_{7,5}$, $\text{C}_2\text{АН}_5$, $\text{C}_2\text{АН}_4$. На кривых дегидратации $\text{C}_2\text{АН}_8$ отсутствуют ярко выраженные остановки, есть лишь некоторое изменение наклона кривой в области 200°C . При гидратации $\text{C}_3\text{А}$ возникает смесь $\text{C}_4\text{АН}_{13}$ и $\text{C}_2\text{АН}_8$, которую иногда записывают формулой $\text{C}_3\text{АН}_{14}$.

Последней достоверной фазой в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ является соединение CAH_{10} , которое образуется в начальный период гидратации CA , стабильно в присутствии исходного CA до температуры 22°C , а при более высокой температуре разлагается с образованием $\text{C}_2\text{АН}_8$ и $\text{Al}(\text{ОН})_3$.

Если гидратация алюминатов кальция происходит в присутствии анионов, то последние могут входить в состав алюминатов, образуя четырехкомпонентные соединения, наиболее известными из которых являются сульфо-, карбо- и хлоралюминаты. Структура многих из этих соединений еще окончательно не установлена. Считают, что они являются производными $\text{C}_4\text{АН}_{13}$.

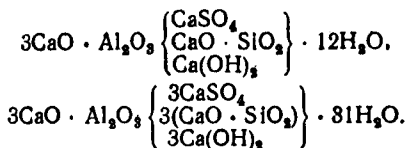
Известны два гидросульфоалюмината: $\text{C}_3\text{А} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (31 - 32)\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{А} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Первый из них (трисульфат) встречается в природе и называется этtringитом. В воде трехсульфатный алюминат растворяется инконгруэнтно, устойчив в присутствии $\text{Ca}(\text{ОН})_2$ (при концентрации выше $0,42 \text{ e/l}$). При сушке теряет воду уже при 60°C , превращаясь сначала в $\text{C}_3\text{А} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, а потом (при 110°C) в $\text{C}_3\text{А} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; при 145°C — в $\text{C}_3\text{А} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при 200°C — в $\text{C}_3\text{А} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этtringит устойчив в водных растворах Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2 , но разлагается в присутствии MgSO_4 и щелочных карбонатов. Кристаллизуется $\text{C}_3\text{А} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (31 - 32)\text{H}_2\text{O}$ в виде тонких игольчатых призм.

Низкосульфатная форма гидросульфоалюмината $\text{C}_3\text{А} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде гексагональных пластинок. При относительной влажности 100% содержит около 16 молекул воды, а при влажности ниже 90% — дегидратируется, превращаясь в 12-водную форму. При дальнейшем нагревании постепенно обезвоживается. Низкосульфатный гидроалюминат в присутствии CaSO_4 постепенно переходит в высокосульфатную форму. Сульфат кальция в молекуле гидросульфоалюмината может быть замещен силикатом кальция с образованием $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующе-

гося в виде гексагональных пластинок. С течением времени это соединение переходит в высокосиликатную форму:



Таким образом, образуются твердые растворы следующего состава:

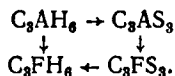


Известны гидрокарбоалюминаты $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Первый из них может образовываться в тесте при гидратации C_3A в присутствии тонкомолотого CaCO_3 .

Гидрохлоралюминаты также существуют в двух аналогичных сульф- и карбоалюминатах формах: $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Первая является более устойчивой, вторая устойчива лишь в концентрированных растворах CaCl_2 , при температурах выше 20°C переходит в монохлорид.

В системе $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ могут образовываться соединения, аналогичные тем, которые имеются в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Однако из-за экспериментальных трудностей система изучена еще недостаточно. Считают, что существует гексагональный C_4FH_{13} , соответствующий C_4AH_{13} и кубический C_3FH_6 , соответствующий C_3AH_6 . О существовании менее основных гидроферритов нет достоверных сведений. C_4FH_x и C_4AH_x образуют ряд твердых растворов, которые, вероятно, и возникают при гидратации C_4AF . Подобно алюминатам, гидроферриты образуют также и гидросульфферриты и гидрохлорферриты. Известны высоко- и низкосульфатные формы $\text{C}_3\text{F} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В отличие от низкосульфатного алюмината низкосульфатная форма гидроферрита не превращается в присутствии CaSO_4 в трехсульфатную. Из хлоридов известен монохлорид $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Существуют также смешанные соединения типа $\text{C}_3(\text{F,A}) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3(\text{F,A}) \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Для первого из них имеется верхний предел отношения $\text{F} : \text{A}$, равный трем. Монохлориды смешиваются в любых соотношениях.

Твердые растворы гидрогранатов являются частью обширного ряда твердых растворов с гроссуляритовым гранатом C_3AS_3 и андрадитом C_3FS_3 :

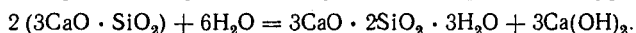


Такие твердые растворы называются гидрогранатами и могут быть выражены общей формулой: $3\text{CaO}(\text{Al, Fe})_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2(6 - 2x)\text{H}_2\text{O}$. Гидрогранаты ряда $\text{C}_3\text{AH}_6-\text{C}_3\text{AS}_3$ встречаются в природе. Все они кристаллизуются в кубической сингонии. Каждая молекула Fe_2O_3 может заменить одну молекулу Al_2O_3 , а каждая молекула SiO_2 — две

молекулы воды. Эти твердые растворы более устойчивы к сульфатной агрессии, чем кубический гидроалюминат. Получаются гидрогранаты при автоклавной обработке алюмосиликатных стекол в присутствии извести, могут образовываться и при комнатной температуре, но в этих случаях в их состав входит минимальное количество SiO_2 (0,5—0,7).

Гидратация цементных минералов

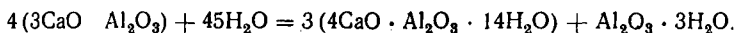
Гидратация C_3S и C_2S . Многочисленными исследованиями установлено, что при гидратации трехкальциевого силиката выделяется определенное количество извести. Степень гидролиза C_3S зависит от температурных условий гидратации, соотношения твердой и жидкой фаз. При очень большом разбавлении может наступить полный гидролиз C_3S на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гель SiO_2 . Однако в условиях, близких к реальным, то есть при В/Ц в пределах 0,4—0,7 происходит лишь частичный гидролиз. Процесс гидратации выражается уравнением



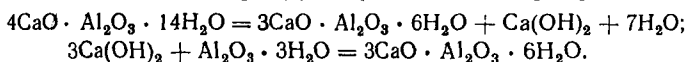
Гидратация проходит в три этапа. Сначала на поверхности зерна образуется гелевая оболочка, в которой соотношение CaO и SiO_2 близко к исходному минералу. Далее эта неустойчивая пленка выделяет $\text{Ca}(\text{OH})_2$, расщепляясь на тонкие листочки второго промежуточного продукта с более низким соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$. Затем эти листочки конденсируются в двух- и трехслойные продукты, представляющие собой тоберморитоподобные гидросиликаты типа $\text{CSH}(B)$ с высокой удельной поверхностью — до $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Окончательное соотношение CaO и SiO_2 в тоберморитовом геле равно 1,5. В тесте из $\beta\text{-C}_2\text{S}$ образуются ленты с тремя молекулярными слоями, а из C_3S — с двумя слоями. Как правило, пластинки образовавшегося геля закручены в трубки. Удельная поверхность геля в первую очередь определяется минералогическим составом силикатов; а не удельной поверхностью исходного цемента. К месячному возрасту C_3S гидратируется примерно на 70—80%. Полная гидратация завершается к годовичному возрасту. Гидратация C_2S протекает с образованием на первой стадии гидросиликата C_2SH_2 , который затем переходит в $\text{CSH}(B)$, выделяя при этом некоторое количество извести. Процесс гидратации протекает очень медленно и, по данным С. Брунауэра, даже в течение четырех лет после гидратации остается до 15% непрореагировавшего минерала.

При гидратации C_3S в гидротермальных условиях состав продуктов гидратации меняется. При температуре 80—120° С конечным продуктом гидратации C_3S является $\text{C}_2\text{SH}(B)$, в интервале 120—175° С — $\text{C}_2\text{SH}(A)$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в интервале 175—200° С — смесь C_2SH_2 , $\text{C}_2\text{SH}(A)$, $\text{C}_2\text{SH}(C)$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При температурах свыше 200° С первоначально образующиеся $\text{C}_2\text{SH}(C)$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходят в стабильный при этих условиях C_3SH_2 . При гидратации C_2S в пределах температур 80—120° С возникают те же продукты, что и при комнатной температуре, в интервале 120—180° С из первоначально возникшего C_2SH_2 образуется $\text{C}_2\text{SH}(A)$, который при длительной выдержке или повышении температуры переходит в $\text{C}_2\text{SH}(C)$.

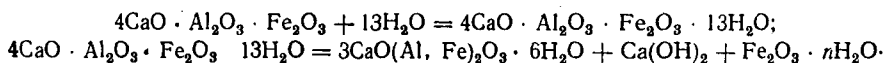
Гидратация алюминатов и алюмоферритов. Взаимодействие C_3A с водой протекает очень быстро и с большим выделением тепла. Вначале (до температуры $25^\circ C$) образуются гексагональные гидроалюминаты C_4AH_x , которые с повышением температуры переходят в C_3AH_6 . В. А. Тихонов с сотрудниками показал, что при гидратации C_3A при температуре ниже $20^\circ C$ происходит следующая реакция:



При более высокой температуре происходит перекристаллизация:



Гидратация алюмоферритов тоже вначале ведет к образованию гексагональных фаз (твердых растворов), которые затем переходят в кубические, при этом выделяется некоторое количество $Ca(OH)_2$ и гематита:

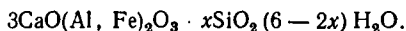


При гидратации C_3A в условиях повышенных температур (до $215^\circ C$) единственной фазой является C_3AH_6 . Алюмоферриты при повышенных температурах дают твердые растворы серии $C_3(A, F)H_6$, $Ca(OH)_2$ и гематит.

На ход гидратации алюминатной части клинкера существенное влияние оказывает присутствие гипса, который образует с C_3A высокосульфатную форму гидросульфоалюмината $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Твердые растворы алюмоферритов образуют сульфоалюминаты, сульфоферриты или их твердые растворы. Низкосульфатная форма гидросульфоалюмината $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ и сульфоферрита появляется тогда, когда израсходован весь гипс.

Щелочесодержащие фазы цемента $KC_{23}S_{12}$ и NaC_8A_3 при гидратации вначале распадаются на щелочь и соответствующие минералы C_2S и C_3A , которые гидратируются по присущим им схемам.

Клинкерное стекло, в котором содержится в основном CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , а также некоторое количество SiO_2 , при гидратации дает ряд алюмоферритных твердых растворов, а также гидрогранаты состава



При изучении степени гидратации отдельных клинкерных минералов многие исследователи использовали различные показатели: определение количества связанной воды, тепловыделения, глубины гидратации отдельных зерен минералов, а также количественную рентгенографию (табл. 51). По этим данным можно с уверенностью судить о малой скорости гидратации C_2S и большой скорости гидратации C_3A . Что касается C_3S и C_4AF , то трудно ответить, какой из минералов гидратируется быстрее, хотя и принято считать, что C_3S гидратируется быстрее.

Степень гидратации клинкерных минералов (% полной гидратации)

Минералы	Степень гидратации, % через				
	3 суток	7 суток	28 суток	3 месяца	6 месяцев
По методу определения связанной воды					
C_3S	36	46	69	93	94
C_2S	7	11	11	29	30
C_3A	83	82	84	91	93
C_4AF	70	71	74	89	91
По методу определения тепловыделения					
C_3S	61	69	73	78	84
C_2S	18	30	48	56	66
C_3A	56	62	82	87	96
C_4AF	31	44	66	73	
По данным рентгенографических определений					
C_3S	—	—	80	—	—
C_2S	—	—	20	—	—
C_3A	—	—	50	—	—
C_4AF	—	—	40	—	—
По глубине гидратации клинкерных минералов ¹					
C_3S	23	31	53	96	100
C_2S	4	6	7	17,3	18
C_3A	71	69	74	90	96
C_4AF	51	53	56	81	88

¹ Глубина гидратации C_3S принята за 100%.

Гидратация цемента

Реакции гидратации начинаются сразу после затворения цемента водой. Уже через несколько минут раствор, заполняющий пространство между зернами цемента, становится пересыщенным по отношению к сульфату и гидроксиду кальция, выделяющемуся при гидролизе алита. Высокая концентрация ионов кальция и сульфат-ионов удерживается в тесте в течение большего или меньшего времени в зависимости от содержания в цементе щелочей. Чем больше в цементе щелочей и чем раньше они начинают растворяться, тем скорее уменьшается пересыщение раствора по отношению к иону кальция. Кроме ионов

кальция и сульфат-ионов, в поровом растворе содержится также некоторое количество SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

В течение нескольких минут после затворения образуются первые гидратные фазы — этtringит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) и гидроксид кальция. Кристаллы этtringита, образовавшиеся при высоком пересыщении раствора, имеют форму коротких призм. На более поздних этапах гидратации, когда пересыщение раствора снижается, образуются удлиненные игольчатые кристаллы. Этtringит образует плотную корку на частицах алюмината и алюмоферрита, поэтому дальнейшая реакция тормозится. Возникающее давление кристаллизации разрывает корку, в результате чего реакция возобновляется и происходит до тех пор, пока отверстие в корке вновь не закроется. Это повторяется до тех пор, пока концентрация сульфата не снизится настолько, что станет невозможной дальнейшая гидратация. Образование этtringита почти прекращается через сутки после затворения, а примерно через час после затворения в тесте возникают первые гидросиликаты в виде волокнистых частичек длиной около 0,1 мкм. Так как на данных стадиях гидратации гидратных фаз еще мало, то в пространстве между частицами цемента может происходить свободный рост волокнистых гидросиликатов. Эти гидросиликаты создают пространственную структуру, усиливая сцепление между гидратными фазами. Плотность цементного теста увеличивается, и оно схватывается. Постепенно развивается сначала рыхлая, а затем жесткая структура. В ее порах образуются новые гидратные фазы. В процессе гидратации уменьшается размер пор, что влечет за собой уменьшение размеров гидратных фаз, развивающихся в этих порах. Длина волокон гидросиликатов, образующихся на конечных стадиях гидратации, в 10—100 раз меньше тех, которые образовывались вначале. Соотношение CaO и SiO_2 в образовавшихся гидросиликатах значительно выше, чем в гидросиликате, возникшем при гидратации чистого трехкальциевого силиката. Возможно, образуется соединение, являющееся смесью гидроксида кальция и гидросиликата либо твердым раствором.

В кристаллическую решетку гидросиликата кальция внедряются Al и Fe , которые замещают Si , а отчасти и Ca . Дальнейшее развитие процесса гидратации лимитируется скоростью диффузии воды через узкие поры в продуктах гидратации, окружающих негидратированные зерна цемента.

На этой стадии гидратации вместо этtringита образуется гидроалюминат кальция, часть оксида алюминия в котором замещается оксидом железа; возможен также переход этtringита в моносульфат.

Некоторые продукты гидратации образуются также в зоне контакта с поверхностью заполнителей, в частности гидросиликаты кальция и алюмоферритные гидрогранаты.

Механизм процесса твердения

Процесс превращения порошкообразного вяжущего в камневидное тело при затворении водой очень сложен и до сих пор до конца не изучен. Неясно, как идет гидратация цементных минералов — топехими-

чески или через растворение, и что в конечном итоге определяет прочность — кристаллизация или обезвоживание геля. Согласно теории ле Шателье, процесс твердения сопровождается растворением исходных минералов вяжущего и кристаллизацией новообразований, растворимость которых значительно ниже. А. А. Байков считал, что основная часть вяжущего не растворяется и гидратируется непосредственно в твердой фазе, то есть топохимически.

На VI Международном конгрессе по химии цемента (Москва, 1974 г.) большинство докладчиков высказывалось в пользу или топохимического, или смешанного механизма гидратации. Однако некоторые ученые считают, что гидратация происходит в растворе.

По Дж. Берналу, энергия кристаллической решетки безводных вяжущих должна быть существенно выше, чем энергия решетки их гидратов, а поэтому вяжущее должно сначала раствориться, а потом уже гидратироваться.

П. А. Ребиндер, В. Б. Ратинов, А. Ф. Полак развивают теорию, согласно которой процесс гидратации невозможен без стадии растворения, так как минералы цементного камня способны давать пересыщенные растворы, а в основе процесса формирования цементного камня лежат последовательные этапы растворения клинкерных фаз и выделения гидратов из пересыщенных растворов. Большую роль придают они образованию вокруг зерен полупроницаемых пленок из труднорастворимых гидратов. Между этими пленками и зерном имеется зона перехода. Возобновление реакции гидратации наступает из-за разрыва пленки под действием осмотических сил, что делает процесс гидратации прерывистым.

Т. Пауэрс считает, что между исходным зерном и окружающей его гелевидной оболочкой существует переходная зона, заполненная насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кремнезема, глинозема и других веществ. Значительное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и часть других ионов проникают через гелевую оболочку и кристаллизуются вне ее в промежутках между зернами. Частицы, состоящие преимущественно из гидросиликатов кальция, откладываются на внутренней поверхности оболочки, обуславливая рост ее внутрь зерна.

По О. П. Мчедлову-Петросяну термодинамически возможна и гидратация в твердой фазе, и гидратация в растворе, что зависит от сходств структур безводных соединений и гидратов. Если структуры близки и в результате твердения образуются кристаллогидраты (например, гипсовые вяжущие), твердение может идти по топохимической схеме, если же структура гидратов принципиально отлична от структуры безводных минералов (для силикатов бесконечные цепочки в гидратах и островная структура в алите и белите), гидратация идет в растворе.

И. П. Выродов и М. И. Стрелков придерживаются мнения, что гидратация идет топохимически на поверхности зерна, а затем возникшие гидраты, имеющие значительные дефекты в структуре, растворяются и вновь кристаллизуются.

Предпосылок к прямому присоединению воды к твердой фазе, по А. В. Волженскому, тем больше, чем: 1) реакционноспособнее вя-

жущее при взаимодействии с водой, 2) больше внешняя и внутренняя энергия частиц вяжущего, 3) меньше воды в смеси с вяжущими, 4) выше температура реакционной среды.

Р. Кондо и М. Даймон на VI Международном конгрессе по химии цемента указали на топохимический характер гидратации силикатов кальция, У. Людвиг — на топохимический характер образования этtringита, что согласуется с теорией А. А. Байкова.

Ю. С. Малинин, исследовавший твердение алита с помощью целого комплекса физико-химических методов, установил, что в начальный момент взаимодействия C_3S с водой происходит инконгруэнтное растворение с преимущественным переходом в жидкую фазу ионов Ca^{2+} с образованием $Ca(OH)_2$, а основная масса SiO_2 остается в виде оболочки из ортокремневой кислоты на поверхности исходного зерна. Далее на поверхности зерна происходит взаимодействие между $Ca(OH)_2$ и SiO_2 . Образующийся гидросиликат прочно связывается с исходным зерном. Эти элементарные акты гидратации периодически повторяются. Длительность одного акта ориентировочно составляет 5—6 ч для C_3S , а для цемента — 6—8 ч.

В настоящее время большое внимание уделяется периоду коллоидации, хотя причина возникновения геля объясняется по-разному. Так, В. М. Журавлев и В. В. Кинд считали, что основной причиной диспергирования является цеолитное поглощение воды клинкерными минералами. Рентгеноструктурными и электронномикроскопическими исследованиями было доказано, что в кристаллических решетках клинкерных минералов нет таких полостей, куда бы могла проникать цеолитная вода, поэтому С. Д. Окроков выдвинул другую гипотезу о коллоидации. Коллоидацию цементных частиц С. Д. Окроков рассматривает как перегруппировку элементов кристаллической решетки в пространстве, аналогичную по своему механизму полиморфизму, с той лишь разницей, что такая перегруппировка сопровождается вовлечением во вновь образующуюся кристаллическую решетку дополнительных частичек из жидкой фазы — групп OH^- и молекул H_2O . Как пример С. Д. Окроков рассматривает гашение извести, при котором происходит сампульверизация пушонки. Однако благодаря большой плотности цементных минералов полного рассыпания не происходит, так как реакция идет не в объеме, а лишь на поверхности зерна. Механизм возникновения новообразований должен влиять на процессы структурообразования, а следовательно, на конечную прочность цементного камня. Процессы образования цементного камня и роста прочности ле Шателье объяснял созданием единого кристаллического каркаса, Михаэлис — уплотнением гелей, а А. А. Байков — перекристаллизацией. В настоящее время эти теории видоизменяются и развиваются.

Отдельные цементные зерна полностью не гидратируются, даже спустя несколько лет в цементном камне остаются непрореагировавшие частицы. Учитывая это, В. Н. Юнг выдвинул теорию, в которой провел аналогию между строением бетона и цементного камня и назвал цементный камень «микробетоном». Опираясь на работы А. А. Байкова и В. Н. Юнга, А. Е. Шейкин вывел количественные зависимости

свойств цементного камня от соотношения кристаллических новообразований, создающих скелет твердеющего цемента, и гелевидной составляющей, заполняющей остальной объем твердеющего цементного камня. В зависимости от того, какая составляющая преобладает, складываются и технические свойства цементного камня, которые характеризуются коэффициентом K :

$$K = \frac{m_{\text{ср}}}{m_r},$$

где $m_{\text{ср}}$ — абсолютный объем, занимаемый кристаллическим сростком в единице объема цементного камня;

$$m_{\text{ср}} = \frac{aC_3S}{228} + \frac{aC_2A}{270} + \frac{2aC_4AF}{486};$$

m_r — абсолютный объем, занимаемый гелем;

$$m_r = \frac{aC_3S}{228} + \frac{aC_2S}{172} + \frac{aC_4AF}{486};$$

a — расчетное количество данного минерала в цементе. В начале твердения прочность цементного камня главным образом определяется уплотнением геля, но на этот процесс накладывается процесс старения кристаллического сростка.

Н. А. Торопов, П. А. Боженков, И. В. Кравченко, Н. А. Мощанский, А. В. Волженский и другие подчеркивают, что решающее влияние на прочность оказывает соотношение между кристаллическими и гелевидными составляющими. А. В. Волженский считает, что при твердении в начальный период прочность определяется количеством новообразований, возникающих в виде геля. Затем начинается старение геля, которое сопровождается укрупнением частичек и уменьшением удельной поверхности. Но так как одновременно со старением происходит процесс гидратации, цементный камень продолжает набирать прочность. Когда же процесс старения геля станет преобладать над процессом гидратации новых поверхностей, уменьшается вяжущая способность. На этом основании А. В. Волженский выдвинул гипотезу о том, что максимальной прочности соответствует максимальная удельная поверхность новообразования. Таким образом, по А. В. Волженскому, вяжущая способность одного и того же вяжущего тем выше, чем больше удельная поверхность новообразований и их концентрация в единице объема.

Рассматривая процесс синтеза прочности цементного камня с точки зрения физико-химической механики процессов структурообразования в дисперсных системах, П. А. Ребиндер и Е. Е. Сегалова пришли к выводу, что развитие структуры проходит в два этапа. В течение первого этапа происходит формирование каркаса кристаллизационной структуры и возникают контакты срастания между кристаллами новообразований. При этом возможен также рост срастающихся между собой новообразований. На втором этапе новые контакты уже не образуются, происходит только обрастание уже имеющегося каркаса, что, с одной стороны, ведет к увеличению прочности, а с другой, —

способствует возникновению внутренних напряжений, снижающих прочность. Решающую роль в создании прочного кристаллического сростка играет величина пересыщения раствора. При высоком пересыщении возникает много мелких кристаллов с неупорядоченной структурой, при росте таких кристаллов создаются условия для возникновения сростка. При малом пересыщении количество кристаллов невелико, они хорошо закристаллизованы и при росте не срстаются. Существует оптимальное пересыщение, при котором образуется наиболее прочный каркас.

О. П. Мчедлов-Петросян, выдвинувший «кинетическую» теорию твердения, считает, что выводы, полученные П. А. Ребиндером, могут быть применены к портландцементу лишь частично, так как процесс структурообразования в нем усложняется из-за наличия двух развивающихся структур — гидросульфоалюминатной и гидросиликатной, которые взаимодействуют между собой. Как и большинство исследователей у нас и за рубежом, основную роль в синтезе прочности О. П. Мчедлов-Петросян отводит гидросиликатам кальция. Однако в первый период на ранних стадиях твердения (до трех суток) особое значение приобретают новообразования другого типа — гидросульфоалюминаты кальция, которые образуют первичный кристаллический сросток, постепенно обрастающий гидросиликатами. Согласно «кинетической» теории твердения, процесс структурообразования до приобретения жесткости проходит в два этапа. Сначала, когда количество новообразований невелико, возникают коагуляционные связи между отдельными частицами твердеющей системы. Далее, благодаря усиленному образованию гидросульфоалюминатов и возникновению игольчатых гидросиликатов создается первичная структура, проявлением которой является рост пластической прочности. Длительность существования первичной структуры определяется соотношением В/Ц и тонкостью помола цемента.

Усиленное образование мельчайших частиц гидросиликатов кальция способствует дальнейшему уплотнению структуры геля. При этом увеличивается давление плотных скоплений гидросиликатов на окружающие участки структуры из менее плотных гидросульфоалюминатов, что сопровождается замедлением роста прочности. Причем, чем прочнее была первичная структура, тем медленнее будет нарастать прочность в ходе дальнейшего затвердевания. Процесс развития структуры цементного камня рассматривается, таким образом, как совокупность динамических структур.

С. Брунауэр полагает, что прочность цементного камня создается лишь сцеплением частиц геля. Разницу в прочности цемента на сжатие и изгиб он объясняет тем, что для разрушения при сжатии следует сломать часть кристаллов гидросиликатов, а при растяжении лишь преодолеть силы Ван дер Ваальса.

А. С. Пантелеев и В. В. Тимашев считают, что в цементном камне нет единого кристаллического каркаса, а прочность обусловлена гелем, связывающим разнородные частички, ибо если бы существовал единый каркас, то при нагревании прочность цемента должна была бы падать, так как отдельные компоненты перекристаллизуются.

Р. Богг основное значение придает высокой поверхностной энергии образующихся при гидратации частиц, в результате чего они притягиваются друг к другу. Некоторые исследователи решающее значение в твердении придают силам Ван дер Ваальса.

С. М. Рояк и Г. С. Рояк указывают на важную роль в процессе твердения гелевой воды, которая, по их мнению, связывает новообразования вследствие поверхностного натяжения и способствует формированию цементного камня.

Гель в цементном камне действительно должен играть очень важную роль. Это подтверждается электронномикроскопическими исследованиями затвердевшего цементного камня, свидетельствующими о том, что большая часть гидратированной цементной массы состоит из плохо закристаллизованного геля, похожего на гель тоберморита, и лишь в порах наблюдаются кристаллические новообразования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросульфалюминатов.

Структура цементного теста и цементного камня

Цементное тесто представляет собой пастообразное тело, обладающее на ранних стадиях твердения определенной подвижностью. Такие структурированные вязкопластические пасты, кроме обычной ньютоновской вязкости, обладают еще и добавочной вязкостью — бингамовской. Отличие неструктурированных систем от структурированных заключается в том, что первые начинают течь при любом перепаде давления, а ко вторым должна быть приложена определенная сила, соответствующая предельному напряжению сдвига, чтобы перевести их в текучее состояние. Структурная вязкость возникает за счет сил Ван дер Ваальса, которые связывают отдельные высокодисперсные частички в суспензии. При механическом разрушении структуры (перемешивании, вибрировании, обработке ультразвуком) структурная вязкость системы падает и структура становится текучей. После прекращения механических воздействий структурные связи восстанавливаются, то есть система проявляет тиксотропные свойства.

Структурные свойства цементного теста связаны с его удобоукладываемостью, что является важным фактором при формировании бетонных и железобетонных изделий. Добавки ПАВ снижают структурную вязкость, а следовательно, повышают удобоукладываемость. Резко повышает структурную вязкость добавка к цементу трепела, диатомита, опоки. Структурная вязкость теста не является величиной постоянной. Она все время увеличивается, особенно резко в период схватывания. При этом тело приобретает пластическую прочность, чаще характеризующуюся предельным напряжением сдвига, который определяется на пластометре.

Пока тесто еще сохраняет подвижность, в нем под влиянием сил тяжести происходят процессы седиментации, в результате которых тесто уплотняется и на его поверхности образуется тонкая пленка воды. Некоторые цементы полностью удерживают воду затворения, другие же обладают довольно высоким водоотделением. Характерис-

тикой водоотделения цемента (по предложению Гипроцемента) является удельное водоотделение — количество воды, отделившейся от единицы объема цементного теста. Определение водоотделения производят через 3—5 ч после затворения цемента. Удельное водоотделение портландцементов колеблется в пределах 3,5—6%, поднимаясь в отдельных цементах до 10—15% или опускаясь до 0,2—0,5%.

Водоотделение обычно играет отрицательную роль в производстве бетонных и железобетонных изделий. В бетонных смесях водо-цементное отношение, как правило, выше, чем в цементном тесте, поэтому водоотделение больше. При послойной укладке бетона вода, выступающая на каждом отдельном слое, приводит к тому, что уменьшается сцепление между слоями. Кроме того, когда вода отделяется под зернами крупного заполнителя или арматуры, сцепление также уменьшается. Поверхностный слой изделий из-за водоотделения становится пористым и рыхлым, что уменьшает долговечность и морозостойкость бетона. В некоторых случаях водоотделение играет положительную роль. Это относится к формированию изделий с применением вакуумирования или центрифугирования, что облегчает удаление части воды затворения и повышает прочность.

Для повышения водоудерживающей способности можно применять различные ПАВ, а также вводить трепел, опоку, которые, набухая, удерживают воду. Введение электролитов в цемент в зависимости от вида цемента и количества электролита может и повышать, и снижать водоотделение.

Во время твердения объем теста начинает увеличиваться, причем наиболее интенсивно во время схватывания, достигая через сутки 0,1—1% начального объема. Увеличение объема объясняется тепловым расширением. Взаимодействие цемента с водой сопровождается непрерывным уменьшением количества воды и ростом твердой фазы. При этом происходит контракция — уменьшение абсолютного объема системы цемент — вода по сравнению с объемом исходных реагирующих веществ. Объем твердой фазы при этом не уменьшается, а наоборот, увеличивается. Контракция выражается в миллилитрах на 100 г цемента. Исследование контракции чистых клинкерных минералов во времени показало, что наименьшая контракция характерна для C_2S , наибольшая — для C_3A ; C_3S и C_4AF занимают промежуточное положение (рис. 55). По данным В. В. Некрасова, контракция цементов составляет в среднем 5—7 мл на 100 г. На величину контракции влияют минералогический состав цемента, тонкость помола и водо-цементное отношение. При увеличении отношения В/Ц от 0,25 до 0,8 величина контракции возрастает вдвое. Несмотря на контракцию, внешний объем цементного камня не уменьшается, так как в период, когда цементное тесто еще пластично, контракция относительно невелика, а когда

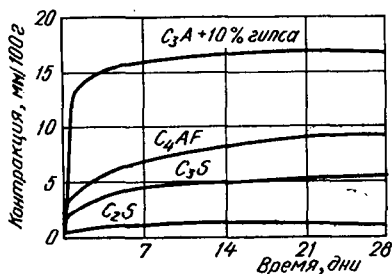


Рис. 55. Контракция клинкерных минералов.

контракция начинает увеличиваться, цемент уже успевает затвердеть. Поэтому пористость цементного камня увеличивается.

Гель, образовавшийся при твердении цемента, обладает довольно значительной пористостью, но, кроме гелевых пор, имеющих размер от 10 до 1000 Å, в цементном камне имеются еще капиллярные поры размером 0,1—1,0 мкм, а также поры размером 0,05—2 мм, образовавшиеся при воздухововлечении. Для затворения цемента берется воды больше, чем требуется для химических реакций, поэтому образуются капиллярные поры. При полной гидратации цемента связывается лишь 25—28% воды, но такая гидратация не достигается даже через несколько десятков лет. Поэтому часть воды испаряется, если цементный камень высыхает, либо остается в капиллярах.

С увеличением продолжительности твердения объем капиллярных пор уменьшается, так как они заполняются новообразованиями. В капиллярных порах вода удерживается вследствие поверхностного натяжения, а в порах, диаметр которых более 20—40 мкм, силами гидростатического давления.

От общей пористости и характера распределения пор в цементном камне зависят водопроницаемость, морозостойкость, стойкость к воздействиям агрессивных сред, деформативность. Общая пористость цементного камня зависит от В/Ц и при В/Ц в пределах 0,35—0,7 изменяется от 25 до 50%. При В/Ц 0,4—0,45 пористость портландцементного камня составляет 0,2—0,3 см³/г. В цементном камне месячного возраста размер пор, в основном, меньше 1 мкм. Хотя пористость такого цементного камня примерно 30%, он обладает очень высокой водонепроницаемостью и по этому показателю приближается к плотным каменным породам, имеющим пористость 2—3%. Однако при высыхании водонепроницаемость цементного камня резко падает, не восстанавливаясь полностью при повторном увлажнении, что свидетельствует о необратимых усадочных процессах, нарушающих тонкую капиллярную структуру.

Вода в цементном камне, по мнению некоторых исследователей, разделяется на четыре вида:

1. Вода, химически связанная в гидратных новообразованиях и находящаяся в составе твердой фазы. Если такая вода связана основными валентностями $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, то она испаряется при относительно высокой температуре — 300—500° С. В кристаллогидратах ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидросиликаты, гидроалюминаты) она может быть связана в виде ионов или молекул, которые удерживаются в решетке координационными силами. Такая вода удаляется при более низких температурах — 200—300° С, а иногда и при 100° С.

2. Адсорбционно связанная — адсорбированная частицами цементного геля, так называемая «псевдотвердая» вода. Она удерживается ненасыщенными молекулярными силами Ван дер Ваальса в количестве двух-трех молекулярных слоев и удаляется обычно при температуре выше 100° С. Особенностью этой воды является то, что из-за довольно значительных адсорбционных сил, связывающих ее с гелевыми частичками, она не может участвовать в дальнейшей гидратации непро-реагировавшего цемента.

3. Капиллярная вода удерживается капиллярными силами, величина которых обратно пропорциональна диаметру капилляров. Мениск в капиллярах вогнутый; давление в них достигает 150 кгс/см^2 . Такая вода играет существенную роль в процессах дальнейшего твердения цементного камня. При полном ее удалении гидратация прекращается. Мельчайшие капилляры диаметром менее $0,2 \text{ мкм}$ заполняются водой не только при непосредственном соприкосновении с ней, но и при сорбции. Процесс испарения воды из капилляров зависит от относительной влажности окружающей среды и диаметра капилляра. Когда относительная влажность воздуха повышается, вода начинает конденсироваться в соответствующих капиллярах.

Точно разделить количество химически связанной, гелевой (адсорбированной) и капиллярной воды трудно, так как они частично удаляются примерно при одинаковой температуре. Поэтому Т. К. Пауэрс и Т. И. Браунъярд ввели понятие об испаряющейся и неиспаряющейся воде. Под первой понимается вода, которая испаряется при сушке цементного камня над $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 - 4\text{H}_2\text{O}$ при 23°C , а под неиспаряющейся — остающаяся после этой сушки. Но даже при таких условиях испаряется некоторое количество связанной воды из гидросиликатов. Считают, что до тех пор, пока относительная влажность не достигнет 80% , количество капиллярной воды ничтожно, а вся «испаряющаяся» вода является гелевой.

4. В крупных порах находится свободная вода.

На изменение температуры вода реагирует по-разному. Свободная вода замерзает при температуре ниже 0°C благодаря растворенным в ней веществам. Вода в капиллярах замерзает при значительно более низкой температуре (до -25°C). «Псевдотвердая» вода не изменяется.

§ 9. СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ

Плотность и объемная масса. Плотность портландцемента обычно колеблется в пределах $3,0\text{—}3,2 \text{ г/см}^3$. Она зависит от минералогического состава клинкера и вида гидравлической добавки. По плотности можно отличить портландцемент от шлакопортландцемента и пуццоланового цемента, так как плотность последних ниже ($2,7\text{—}2,9 \text{ г/см}^3$). Как правило, плотность мало влияет на другие строительно-технические и эксплуатационные свойства цемента и изделий из него и поэтому в последние годы государственными стандартами не нормируется. Только при применении цемента для нефтяных и газовых скважин, возведения защитных устройств от ядерного излучения плотность играет важную роль. Для ее повышения в составе клинкера должно быть больше алюмоферритов (плотность $\text{C}_4\text{AF} = 3,77$, а плотность $\text{C}_2\text{S} = 3,28 \text{ г/см}^3$). Иногда для таких цементов изготавливают специальные клинкера с добавкой BaO , которая реагирует с кремнеземом, образуя $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ (плотность — $5,4 \text{ г/см}^3$), который обладает гидравлическими свойствами.

Объемная масса цемента в рыхлом состоянии составляет $900\text{—}1100 \text{ кг/м}^3$, а в уплотненном — $1400\text{—}1700 \text{ кг/м}^3$. При расчетах склад-

ских помещений обычно принимают величину объемной массы 1200 кг/м^3 , а при расчете бетонной смеси — 1300 кг/м^3 .

Водопотребность и нормальная густота. По сравнению с другими вяжущими материалами цемент обладает наиболее низкой водопотребностью. Нормальная густота цементного теста, определенная по ГОСТ 310—60, составляет 24—28%, тогда как нормальная густота гипсового теста колеблется в пределах 50—70%, пуццоланового цемента и романцемента — 30—35%. На водопотребность цемента влияют: тонкость помола, вид гидравлической добавки, минералогический состав клинкера и другие факторы. При введении гидравлических добавок осадочного происхождения (трепела, опоки) вместо гранулированного шлака, а также с увеличением тонкости помола водопотребность возрастает. Из клинкерных минералов наибольшей водопотребностью обладает трехкальциевый алюминат, наименьшей — двухкальциевый силикат. Поэтому высокоалюминатные портландцементы имеют повышенную водопотребность по сравнению с низкоалюминатными. Не вся вода затворения расходуется на реакции гидратации, поэтому повышенная водопотребность приводит к увеличению пористости, а следовательно, может отрицательно сказаться и на строительных свойствах (прочности, морозостойкости, водонепроницаемости). Снижают водопотребность поверхностно-активные добавки — лигносульфонаты, абиеатат натрия (0,1—0,3% веса цемента) и др.

Сроки схватывания. По ГОСТ 10178—62 начало схватывания цемента должно наступать не ранее чем через 45 мин, а конец — не позднее 12 ч с момента затворения. Если размолоть клинкер без добавки и затворить его водой, он схватится почти мгновенно, так как трехкальциевый алюминат, благодаря своей повышенной растворимости по сравнению с другими минералами клинкера, сразу же начинает взаимодействовать с водой, а также оказывать коагулирующее действие на гидросиликаты.

Для регулирования сроков схватывания в цемент вводят двуводный гипс, который, взаимодействуя с гидроалюминатами, дает высокосульфатную форму гидросульфалюмината, относительно мало растворимую и образующую вследствие этого на алюминатах экранирующие пленки, затрудняющие доступ воды к этому минералу. Поэтому быстрого схватывания не наступает. Момент начала схватывания в цементах определяется выделением гидросиликатов, снижающих подвижность цементного теста. Количество непрореагировавшего гипса в тесте уменьшается, при этом в гидратацию вступают еще не успевшие гидратироваться алюминаты и наступает конец схватывания. Если же весь C_3A связался в гидросульфалюминат, конец схватывания зависит от количества образовавшихся гидросиликатов и обычно затягивается. Гипс не только регулирует сроки схватывания, но и влияет на развитие начальной прочности.

По стандарту количество гипса в пересчете на SO_3 должно находиться в пределах 1,5—3,5%. Оптимальная дозировка гипса зависит от количества трехкальцевого алюмината в клинкере и тонкости помола цемента. В цементы, имеющие более высокую тонкость помола,

повышенное содержание C_3A и щелочей, следует вводить больше гипса. Цементы с очень низким содержанием алюминатов без добавки гипса схватываются медленно. В этом случае добавка гипса действует не как замедлитель, а как ускоритель схватывания.

Избыток и недостаток гипса в цементе ведут к нежелательным явлениям. При избытке гипса гидросульфоалюминат образуется в период схватывания и после него, когда цементный камень уже приобрел определенную прочность, вызывая запоздалое расширение и трещины. При недостатке гипса начало схватывания наступает слишком быстро, что может отрицательно сказаться на технологическом процессе изготовления бетона, снижается также и начальная прочность.

Оптимальное количество добавки гипса устанавливают экспериментально. Величина ее должна быть такой, чтобы в течение 24 ч весь гипс пошел на образование гидросульфоалюминатов. Замедлителями схватывания могут быть полуводный гипс и ангидрит, которые действуют по-разному. Поскольку растворимость полуводного гипса выше, чем безводного, он может уже при незначительном избытке привести к быстрому схватыванию. Ангидрит, обладая более низкой по сравнению с двуводным гипсом растворимостью, может вызвать появление гидросульфоалюмината в затвердевшем цементе. Природный ангидрит является более слабым замедлителем, чем искусственно полученный. В высокоалюминатных цементах ангидрит вследствие медленного растворения не может обеспечить достаточного количества ионов SO_4^{2-} , поэтому вводить его нежелательно.

Вяжущее тем ценнее, чем быстрее нарастает его прочность после начала схватывания, а следовательно, чем меньше разрыв во времени между началом и концом схватывания. Схватывание ускоряется с повышением температуры, увеличением тонкости помола, количества воды затворения. Жидкое стекло, сода, поташ, нитраты, $CaCl_2$ ускоряют схватывание, а сульфаты, фосфаты, бораты, уксуснокислый кальций, сахар — замедляют, причем некоторые из них затягивают схватывание на неопределенно долгое время. Введение сахара в виде 1%-ного раствора почти полностью прекращает схватывание. Хлориды трехвалентных металлов, введенные в небольших количествах, замедляют, а в количествах более 2% — ускоряют сроки схватывания. Аэрирование цемента также влияет на сроки схватывания. Сухой воздух, независимо от того, содержит ли он CO_2 или нет, не влияет на сроки схватывания. Влажный воздух без CO_2 замедляет схватывание, а влажный воздух, содержащий CO_2 , — ускоряет, так как образуются щелочные карбонаты и уменьшается концентрация ионов Ca^{2+} в воде.

«Л о ж н о е» с х в а т ы в а н и е характеризуется загустеванием или потерей пластичности сразу же после перемешивания. При этом свежизготовленная смесь может загустеть до такой степени, что ее нельзя будет выгрузить из мешалки. При повторном перемешивании смесь опять приобретает подвижность и схватывается нормально. Еще полностью не установлены все причины, вызывающие «ложное» схватывание, однако наиболее часто, по мнению большинства исследователей, оно вызывается дегидратацией гипса при помоле цемента, когда

температура в мельницах достигает 120°C и выше. При этом двуводный гипс переходит в полуводный, который при затворении цемента водой значительно быстрее ведет к пересыщению сульфатом кальция. Повышенное содержание в цементе свободной извести и щелочей также может привести к «ложному» схватыванию. Но не всякий клинкер проявляет «ложное» схватывание при одинаковых условиях (наличие полуводного гипса, щелочей). «Ложным» схватыванием иногда обладают цементы, длительное время хранившиеся в силосах при высоких температурах. Оно проявляется при изготовлении бетона в зависимости от температуры, времени перемешивания, вида заполнителя. «Ложное» схватывание вызывает ряд неблагоприятных последствий: повышает водопотребность, снижает прочность и морозостойкость, ослабляет сцепление с арматурой и заполнителем, ухудшает условия укладки бетона, увеличивает время его перемешивания. Предупредить «ложное» схватывание можно аспирацией мельниц, глубоким охлаждением клинкера и стенок мельниц, применением замкнутого цикла помола. Устранить схватывание можно введением в бетономешалку небольшой добавки СДБ, минерального масла, гипса (до 2%).

Р а в н о м е р н о с т ь и з м е н е н и я о б ъ е м а. Цементный камень не обладает постоянством объема: при высокой влажности он несколько набухает, а высыхая, дает усадку. Однако эти изменения незначительны и на неравномерность изменения объема не влияют.

Однако иногда у цементов наблюдается значительное изменение объема после схватывания, которое ведет к появлению трещин в затвердевшей массе. Такое расширение возникает даже через несколько месяцев после изготовления изделий. Вызывается оно запоздалой гидратацией некоторых компонентов портландцемента и особенно сильно проявляется в жирных растворах и тестах.

Неравномерность изменения объема может быть вызвана следующими причинами:

1. Гидратацией свободной CaO , если ее содержится более 1,5—2%. Такая известь, гасясь в уже затвердевшем цементе, ведет к возникновению напряжений. Хотя сумма объемов исходных CaO и воды больше объема гашеной извести, однако частицы Ca(OH)_2 растут в одном направлении, вызывая расширение на 95,5% объема исходной CaO . Вредное действие свободной извести проявляется при испытании лепешек из цементного теста в парах кипящей воды.

2. Гидратацией MgO , выделяющегося в виде кристаллов периклаза. В связи с тем, что периклаз гидратируется медленнее, чем пережженная CaO , испытание в парах кипящей воды не дает желательных результатов. Поэтому цементы, содержащие больше 5% MgO , подвергаются более жесткому испытанию. Лепешки из такого цемента пропаривают в автоклаве под давлением насыщенного пара 21 ат по режиму 2 + 1 + 1 ч. Установлено, что опасность возникновения неравномерности изменения объема из-за гидратации MgO понижается с увеличением содержания стекловидной фазы в цементе. Более опасным является MgO из доломитизированных известняков, чем MgO , вводимый с доменными шлаками. Это объясняется тем, что в шлаках распределение MgO более равномерное и в цементном клинкере на основе

шлака периклаз выделяется в виде мельчайших кристаллов, равномерно распределенных по всей массе, а не образует скоплений, как при применении доломитизированных известняков. Впервые разрушение сооружений из цемента, содержавшего повышенное количество MgO , было зарегистрировано в 1884 г., когда во Франции через два года после их постройки разрушилось несколько виадуков, а в Германии пришлось перестраивать ратушу в Касселе. В обоих цементах содержалось повышенное количество MgO (от 16 до 27%), так как они изготовлялись из сильно доломитизированных известняков.

3. Образованием в твердеющем цементе высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината при избытке введенного гипса. Неравномерность изменения объема из-за избытка гипса нельзя точно определить ни одним из методов, однако повышенное количество сульфатных соединений можно легко определить с помощью химического анализа.

Прочность цемента. Ценность цемента как строительного материала определяется, в первую очередь, его механической прочностью в затвердевшем виде. Прочность — это результат когезии частиц цемента между собой и адгезии их к заполнителю. Так как цемент применяется в основном в бетонах и растворах, стандарты всех стран предусматривают испытания растворных образцов.

В настоящее время в нашей стране применяется метод испытания цемента в растворе 1 : 3 при В/Ц, равном 0,4, и консистенции, характеризующейся распылом стандартного конуса на встряхивающем столике 105—110 мм. Образцы такой консистенции в виде балочек $160 + 40 + 40$ мм подвергаются уплотнению на виброплощадке. По условиям изготовления они значительно ближе к условиям применения цемента в бетоне, чем применявшиеся ранее образцы из раствора жесткой консистенции, которые уплотнялись методом трамбования.

По ГОСТ 10178—62* установлены следующие марки портландцемента: 300, 400, 500 и 600, характеризующиеся соответственно пределом прочности при изгибе 45, 55, 60 и 65 $кгс/см^2$. Поскольку цемент, подобно другим вяжущим, относится к хрупким телам, для него характерно значительное отличие прочности при сжатии от прочности при изгибе и растяжении, причем разница между ними увеличивается по мере повышения марочности цемента. Так, для марки 300 соотношение $R_{сж} : R_{изг}$ равно $\frac{300}{45} = 6,6$, а для марки 600 — $\frac{600}{65} = 9,2$. Увеличивает-

ся соотношение предела прочности при сжатии и предела прочности при растяжении и изгибе при длительном твердении (3—12 месяцев). Введение таких добавок, как СДБ, благоприятно сказывается на изменении этого соотношения во времени.

Так как в каждой стране действуют различные стандарты и методы испытаний, сравнивать между собой показатели прочности цементов весьма сложно. Международным союзом лабораторий по испытанию материалов и конструкций и Международной ассоциацией по технике и статистике в цементной промышленности разработан метод определения показателей прочности цемента при изгибе и сжатии в растворах пластичной консистенции. Этот метод в настоящее время одобрило

большинство членов Международной организации по стандартизации в качестве рекомендации ИСО.

Основное отличие этого метода от метода по ГОСТ 310—60 заключается в применении трехфракционного песка (вместо однофракционного) и увеличении водоцементного отношения до 0,5 (вместо 0,4). Очевидно, в будущем во всех странах будет осуществлен переход на единый стандарт, хотя это и связано с определенными трудностями (переоснащение лабораторий, изыскание новых карьеров стандартных песков и т. п.).

На прочность цемента оказывают влияние многочисленные факторы, важнейшими из которых являются минералогический состав и структура клинкера, тонкость помола цемента, водоцементное отношение, срок хранения, условия твердения (температура и влажность).

Изучение мономинеральных клинкеров позволило установить, что наибольшей прочностью к 28-суточному возрасту обладает C_3S , наименьшей C_2S , однако в дальнейшем интенсивность нарастания прочности C_2S увеличивается, и к двухгодичному возрасту он по прочности превосходит все остальные минералы. C_3A , обладая невысокой абсолютной прочностью, характеризуется высокой интенсивностью нарастания прочности в первые сроки твердения. Добавка гипса, не оказывая существенного влияния на C_3S и C_2S , значительно увеличивает прочность C_3A во все сроки твердения.

Прочность полиминеральных клинкеров не подчиняется закону аддитивности. Так, белитовые цементы твердеют значительно медленнее, чем чистый белит. В табл. 52 приведена прочность клинкерных

Таблица 52

Прочность моно- и полиминеральных клинкеров

Минералы и их смеси	Добавка гипса, %	Прочность в относительных единицах				
		1 сут-ки	7 суток	28 суток	6 месяцев	2 года
C_3S	0	0,22	0,83	1	1,37	1,59
	5	0,24	0,82	0,96	1,22	1,59
C_2S	0	0	0,02	0,13	1,06	2,02
	5	0	0,03	0,17	1,08	1,79
C_3A	0	0,003	0,04	0,08	0,12	0,11
	15	0,08	0,14	0,22	0,24	0,20
C_4AF	0		0,04	0,05	0,08	0,10
	5	0,001	0,06	0,10	0,18	0,96
85% C_3S + 15% C_3A	0	0,28	0,81	0,81	0,96	0,96
85% C_2S + 15% C_3A	0	0,003	0,02	0,10	0,37	0,53
50% C_3S + 50% C_2S	0	0,02	0,22	0,77	1,63	1,79
42,5% C_3S + 42,5% C_2S + 15% C_4AF . . .	0	—	0,14	0,39	1,29	1,35

минералов и их смесей, выраженная в относительных единицах. За единицу прочности принята прочность C_3S в возрасте 28 суток.

Из данных таблицы видно, что добавка C_3A к C_3S увеличивает прочность в возрасте одних суток, однако снижает ее при длительном

твердении по сравнению с чистым C_3S . Добавка C_3A к C_3S , не увеличивая прочности в ранние сроки, существенно снижает ее при длительном твердении. Трехкомпонентная смесь из C_3S , C_2S и 15% C_4AF в отдаленные сроки твердения обладает значительно более высокой прочностью, чем двухкомпонентная смесь из C_3S и C_3A .

Исследуя бетоны на цементах различного минералогического состава, В. В. Стольников пришел к выводу, что коэффициенты нарастания прочности бетонов на алитовых цементах в возрасте до 1 года выше, а при дальнейшем твердении ниже, чем у бетонов на белитовых цементах. Бетоны на цементах с повышенным содержанием алюминатов, имея более высокую прочность в ранние сроки, характеризуются при дальнейшем твердении наиболее низкими коэффициентами.

Рост прочности бетонов на цементах средних марок подчиняется логарифмическому закону:

$$R_6 = R_{28} \frac{\lg \tau}{\lg 28},$$

где R_6 — кубиковая прочность в возрасте τ суток;

R_{28} — » » » » 28 суток.

Влияние на показатели прочности цемента оказывает структура клинкера. Монадобластическая структура (равномерно зернистая) более предпочтительна. Повышение количества стекловидной фазы играет, как правило, положительную роль.

Весьма существенными, а в ряде случаев и определяющими являются тонкость помола и зерновой состав цемента, которые создают оптимальные условия для взаимодействия цементных зерен с водой и дальнейшего протекания процессов твердения.

Продолжительное хранение цемента на складе после изготовления оказывает отрицательное влияние. Даже во время хранения при невысокой относительной влажности цемент поглощает некоторое количество паров воды и CO_2 . При этом на поверхности образуются гидраты и $CaCO_3$, обуславливающие снижение прочности. Уже через три месяца хранения прочность снижается на 15—20%, через шесть месяцев — на 20—30%. Особенно резко снижают активность быстротвердеющие и тонкомолотые цементы. Через 3—4 недели они переходят в разряд обычных цементов. Установлено, что цементы, содержащие такие добавки, как трепел, опока, быстро теряют активность.

Большое влияние на интенсивность роста прочности в ранние сроки и на конечную прочность оказывает водоцементное отношение. По закону Фере, прочность цемента пропорциональна квадрату концентрации цемента в единице объема:

$$P = K \left(\frac{c}{c + e + a} \right)^2,$$

где K — константа; c , e , a — абсолютные объемы цемента, воды и воздуха в смеси.

Наиболее интенсивный рост прочности цемента и бетона происходит в среде с относительной влажностью около 100%. При относи-

тельной влажности 40—50% твердение прекращается. Для получения прочных и плотных бетонов необходимо создавать влажную среду в течение 7—15 суток. Процессы твердения можно интенсифицировать, применяя тепловлажностную обработку, либо вводя добавки-интенсификаторы.

Наибольшее распространение получил первый способ, широко применяемый на заводах сборного железобетона. Пропаривание при температурах 70—100° С в течение 8—10 ч дает возможность получить 60—70% 28-суточной прочности. В связи с тем, что при пропаривании наряду со структурообразующими интенсифицируются и деструктивные процессы, после пропаривания дальнейший рост прочности замедляется и конечная прочность, а также некоторые другие свойства (морозостойкость, водонепроницаемость) оказываются ниже, чем у тех же бетонов, твердевших в нормальных условиях.

Деструктивные процессы при пропаривании возникают как при повышении температуры, так и в момент охлаждения. При повышении температуры формирование крупнокристаллических новообразований ускоряется и образуется кристаллизационный каркас. По мере пропаривания происходит рост кристаллов и возникают внутренние напряжения. Кроме того, разные составляющие (вода, воздух, цементный камень) имеют различные температурные коэффициенты объемного расширения, что усиливает деструктивные процессы. Во время охлаждения температура и парциальное давление воды в бетоне больше, чем в пропарочной камере, поэтому идет интенсивное испарение воды, увеличивающее пористость. Объем компонентов бетона сокращается также неравномерно, вызывая растягивающие напряжения. Чтобы уменьшить деструктивные процессы, плавно повышают и снижают температуру, применяют недеформирующиеся герметические формы и т. п.

На рост прочности при пропаривании существенно влияет минералогический состав цемента. Наибольший рост прочности при пропаривании дают цементы, содержащие 50—60% C_3S и до 10% C_3A . При увеличении содержания C_3A увеличивается недобор прочности при дальнейшем твердении. Бетоны на высокоалитовых цементах рекомендуется пропаривать при температуре около 80° С, так как более высокие температуры отрицательно сказываются на дальнейшем росте прочности. Бетоны на белитовых и шлаковых портландцементов необходимо пропаривать при температуре 90—100° С.

Термическую обработку бетонов под давлением насыщенного пара (9—16 ат) целесообразно проводить лишь тогда, когда в цемент вводят 30—50% тонкомолотых добавок (кварцевый песок, вулканические породы и др.). При этом в течение 6—8 ч автоклавирования при 175° С такие бетоны получают прочность, приблизительно равную той, которую имели бы бетоны, изготовленные на чистом цементе, через 28 суток.

Для ускорения твердения при обычных температурах иногда применяют химические добавки, особенно хлорид кальция. Используют также добавки сульфатов и карбонатов натрия и кальция, хлорид алюминия, нитрат натрия. Эти добавки вводят в количестве 1—2% от массы цемента, при этом достигается увеличение прочности цемента

(бетона) в возрасте 1—3 суток в 1,5—2 раза. Довольно детально изучены процессы, которые происходят при твердении цемента с CaCl_2 . Установлено, что он реагирует с C_3A и C_4AF , давая хлоралюминаты, и каталитически влияет на процессы гидратации C_3S и C_2S . Введение добавок (особенно хлоридов) свыше 1,5—2% ведет к коррозии арматуры в бетоне.

Если повышение температуры окружающей среды ускоряет твердение цементов, то снижение температуры оказывает отрицательное действие. При температурах от 0 до 8° С цементы твердеют в 2—3 раза медленнее, чем при обычных температурах (18—20° С). При температурах ниже 0° С твердение почти полностью прекращается. Поэтому при бетонировании в зимнее время применяют различные меры, предохраняющие бетон от замерзания (нагрев воды и заполнителей, утепление, электропрогрев уложенного бетона, введение химических добавок).

При температурах до —10° С применяют для затворения смесь растворов CaCl_2 и NaCl . В данном случае NaCl предотвращает замерзание воды, а CaCl_2 ускоряет твердение. Однако эта добавка отрицательно влияет на стойкость арматуры в бетоне. Поэтому в настоящее время более широко применяются нитрит натрия (NaNO_2) до —15° С и поташ (K_2CO_3) до —25° С, которые не вызывают коррозию арматуры. При введении солевых добавок их концентрация должна соответствовать температурам, при которых твердеет бетон.

Т е п л о в ы д е л е н и е. Гидратация цемента сопровождается определенным тепловым эффектом, величина которого зависит от структуры, минералогического состава цемента, тонкости помола, содержания гипса, активных и инертных добавок. Установлено, что наибольшее количество тепла выделяется при гидратации C_3A , наименьшее — при гидратации C_2S . Теплота гидратации клинкерных минералов (по данным С. Д. Огорокова) приведена в табл. 53.

Т а б л и ц а 53

Теплота гидратации клинкерных минералов, кал/г

Минералы	Сроки твердения, сутки					Полное твердение	
	3	7	28	90	180	По Огорокову	По Боггу и Лерчу
C_3S	97	110	116	124	135	160	120
C_2S	15	25	40	47	55	84	62
C_3A	141	158	209	222	245	254	207
C_4AF	42	60	90	99	—	136	100

Повышенное количество стекловидной фазы при одинаковом химическом составе цемента ведет к повышению тепловыделения. Теплота гидратации в ранние сроки твердения определяется обычно калориметрическим методом, а в более поздние — разностью между теплотой растворения гидратированного и исходного цемента.

Примерную величину тепловыделения в разные сроки твердения цемента можно подсчитать по коэффициентам, характеризующим долю участия клинкерных минералов в этом процессе (табл. 54).

Таблица 54

Доля участия клинкерных минералов в экзотермии
портландцемента, *кал/г* на 1%

Минералы	Срок твердения					
	3 суток	7 суток	28 суток	3 месяца	6 месяцев	1 год
C ₃ S	0,929	1,093	1,142	1,183	1,220	1,269
C ₂ S	0,159	0,231	0,153	0,231	0,445	0,532
C ₃ A	0,517	2,069	2,299	2,458	2,457	2,525
C ₄ AF	-0,119	-0,414	+0,140	+0,332	+0,382	+0,400

Основное количество тепла выделяется в первые 3—7 суток твердения, причем в первые сутки наблюдается ступенчатое тепловыделение. Такое явление, по данным Ю. С. Малинина, А. Е. Шейкина, В. Лерча, Т. Пауэрса, дает возможность выделить четыре периода гидратации. После первого периода интенсивного тепловыделения, который длится 30—40 мин, наступает индукционный период, характеризующийся малым тепловыделением. Через 3—5 ч после затворения водой, когда цемент начинает схватываться, тепловыделение начинает возрастать, достигая максимума через 6—10 ч, то есть к концу схватывания. В четвертом периоде тепловыделение снижается и становится равным примерно 1 кал/ч на 1 г цемента. В эти же периоды происходят изменения и некоторых других показателей (концентрации Са (ОН)₂, предельного напряжения сдвига, пластической прочности и т. п.). Ю. С. Малинин объясняет наличие индукционного периода образованием гелевидных оболочек на зернах цемента, которые препятствуют дальнейшему процессу гидратации.

Тепловыделение повышается с увеличением расхода цемента на 1 м³ бетона и с повышением В/Ц у алитовых цементов. Для белитовых цементов эта зависимость выражена не четко. Ускорители твердения увеличивают тепловыделение, а замедлители — уменьшают. Тепловыделение может играть как положительную, так и отрицательную роль в зависимости от конкретных условий. При бетонировании зимой оно является положительным фактором, так как способствует дальнейшему протеканию процессов твердения. При бетонировании больших массивов, особенно летом, температура может повышаться на 30—40° С по сравнению с температурой при укладке, что вызывает внутренние напряжения и даже трещины.

Усадка и набухание цементного камня. В первый период после затворения несколько уменьшается объем цементного камня вследствие испарения воды и седиментационных явлений. Затем он набухает. В дальнейшем объемные деформации цемент-

ного камня определяются относительной влажностью среды, в которой происходит твердение.

Набухание происходит при хранении в воде, причем величина линейных деформаций составляет 0,1—0,3 мм/м. Через несколько лет набухание стабилизируется. Если же образец высушивают, то он дает усадку. Усадка зависит от влажности окружающей среды: чем меньше относительная влажность, тем больше общая усадка. Однако, как правило, усадку определяют при относительной влажности 50—60%. Если сопоставить данные об усадке с влагопотерями, то на кривой (рис. 56) выделяются три наиболее характерных участка. На участке I деформации усадки весьма незначительны, в этот период вода выде-

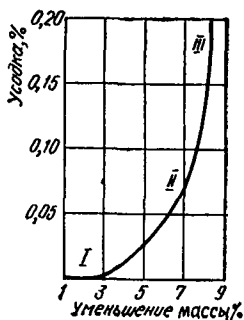


Рис. 56. Зависимость усадки от влагопотери.

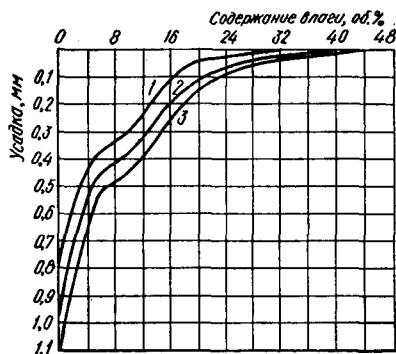


Рис. 57. Кривые усадки цементных образцов, изготовленных при водоцементных отношениях: 1 — 0,3; 2 — 0,4; 3 — 0,5.

ляется из больших пор. На участке II усадка возрастает, причем скорость ее возрастания меньше, чем скорость увеличения влагопотери. В этот период удаляется вода из капилляров. Участок III характеризуется незначительными влагопотерями при быстром увеличении усадки и уменьшении массы. Если же полностью высушенный цементный камень опять поместить в воду, первоначального размера образцы не достигают, хотя и происходит набухание.

Некоторые зарубежные ученые объясняют усадку исключительно капиллярными явлениями. Однако это не полностью соответствует действительности. Установлено, что усадочные явления на последних этапах связаны с изменениями на субмикроструктурном уровне. Н. Г. Красильников установил, что гидросиликаты с отношением $C/S = 0,8—1,0$ и содержанием воды до 2,5—2,8 молекулы на одну молекулу SiO_2 ступенчато теряют воду при изменении относительной влажности.

По А. Е. Шейкину, усадочные деформации цементного камня в основном определяются гелевидной составляющей. Усадка цементного камня зависит от его минералогического состава. Наибольшей усадкой обладают высокоалюминатные и белитовые цементы. Значительно

меньшую усадку имеют алитовые цементы, что объясняется образованием значительного количества крупнокристаллического $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

При повышении влажности цемента увеличивается усадка, а также происходит более медленное ее затухание (рис. 57). Повышение дисперсности цемента увеличивает усадку лишь в начальные сроки твердения. Добавка таких ускорителей твердения, как CaCl_2 , также увеличивает усадку.

Резкое уменьшение способности к усадке (в два раза и больше) вызывается автоклавной обработкой, что объясняется «огрублением» тонкой структуры камня, то есть кристаллизацией геля.

Усадка цементного камня обычно колеблется в пределах 3—5 мм/м, цементных растворов — 0,6—1,4 мм/м, тяжелых бетонов — 0,3—0,5 мм/м. В ячеистых бетонах величина усадки так же высока, как и в цементном камне. Основная часть усадочных деформаций приходится на первые 3—4 месяца, полная стабилизация наступает через 1—2 года.

На усадочные деформации существенно влияет и карбонизация под действием углекислоты воздуха. Карбонизация протекает интенсивно лишь при определенной влажности и прекращается при относительной влажности воздуха 40% и ниже, а также при полном водонасыщении. В ходе карбонизации сначала карбонируется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а затем происходит разложение гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция. При карбонизации происходит дополнительная необратимая усадка под действием причин, еще недостаточно выясненных. Предполагают, что кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые препятствуют действиям сжимающих сил, в процессе карбонизации растворяются, а кристаллы CaCO_3 , образующиеся в свободных промежутках и полосах, не воспринимают сжимающих сил и не препятствуют усадке. Вместе с тем, карбонизированные образцы претерпевают при колебаниях влажности меньшие усадочные деформации, чем некарбонизированные, что объясняется уменьшением удельной поверхности новообразований.

Циклическое увлажнение и высушивание при эксплуатации бетонных сооружений сопровождается меняющимися по направлению процессами усадки и набухания. В таких условиях в изделии (или цементном камне) накапливаются остаточные деформации, расшатывающие структуру, в результате чего долговечность и механическая прочность снижаются. Цементы, которые имеют меньшую максимальную усадку при полном высушивании водонасыщенных образцов, обладают большей стойкостью к попеременному увлажнению и высушиванию. Косвенной характеристикой стойкости к попеременному увлажнению и высушиванию является также количество циклов увлажнения и высушивания при 110° С, которые выдерживает цементный раствор при снижении прочности не более чем на 20%.

С усадкой цементного камня тесно связана и его трещиностойкость при высыхании. Появление трещин зависит не только от величины усадки, но и от других факторов: предельной растяжимости материала, модуля упругости, величины и формы изделия или образца и др. Как правило, цементы с пониженной скоростью твердения обладают мень-

шей склонностью к трещинообразованию, хотя величина их усадки может быть и значительной. Введение в цемент значительного количества добавок осадочного происхождения, повышение тонкости помола, увеличение содержания Al_2O_3 и MgO в клинкере снижает трещиностойкость. Доменные гранулированные шлаки, наоборот, увеличивают ее.

Ползучесть. Ползучестью называется свойство цементного камня или бетона необратимо деформироваться под влиянием длительных действующих в них напряжений, возникающих вследствие внешних нагрузок.

Ползучесть обычно определяется как разность между полной деформацией ϵ_n и суммой мгновенной начальной деформации в момент загрузки ϵ_0 и усадки ϵ_y , которая устанавливается на ненагруженных образцах-близнецах:

$$\epsilon_{пз} = \epsilon_n - (\epsilon_0 + \epsilon_y).$$

В практических расчетах ползучесть выражают не в абсолютных значениях относительных деформаций, а относят их к 1 кгс/см^2 длительно действующего напряжения. Эта величина $\left(\frac{\epsilon_{пз}}{R_0}\right)$ называется мерой ползучести. В зависимости от приложенной нагрузки деформация ползучести либо постепенно стабилизируется, либо, непрерывно увеличиваясь, приводит к разрушению. До напряжения, равного 50—60% предела прочности при сжатии, ползучесть носит линейный характер, то есть характеризуется вязким течением материала без существенного нарушения микроструктуры. Когда напряжения превышают $0,6 R_{сж}$, ползучесть становится нелинейной и в образцах развиваются микротрещины. При напряжении $0,8—0,9 R_{сж}$ изделие разрушается.

В первые 3—4 месяца происходит наиболее интенсивный рост деформаций ползучести. Затухает ползучесть через 1—2 года. По абсолютной величине деформации ползучести значительно больше усадочных деформаций.

Ползучесть зависит от целого ряда факторов. Чем больше возраст цементного камня (бетона) к моменту нагружения, тем меньше ползучесть. При более высоких соотношениях В/Ц ползучесть возрастает. Высокопрочные и быстротвердеющие цементы характеризуются меньшей ползучестью по сравнению с рядовыми цементами. Меньшую ползучесть, как и усадку, имеют алитовые и низкоалюминатные цементы. Ползучесть цементного камня зависит от условий твердения и влажности образцов: ползучесть водонасыщенных образцов значительно больше, чем сухих. Пропаривание ведет к некоторому уменьшению ползучести. Особенно резко снижаются деформации ползучести у бетонов, обработанных в автоклавах.

По мнению А. Е. Шейкина, А. В. Саталкина и И. И. Улицкого, ползучесть — это следствие как реологических свойств (вязкости) гелевой составляющей, так и капиллярных явлений в цементном камне.

З. Н. Цилосани полагает, что ползучесть обуславливается нарушением контактов в кристаллических сростках, которое усиливается тонкими слоями воды.

К. Г. Красильников и Н. Н. Скоблинская, определив ползучесть гидросиликата кальция (CSH(B)), пришли к выводу, что явление ползучести связано со скольжением кремнекислородных слоев по плоскостям их контактов в отдельных кристаллах, а также самих кристаллов относительно друг друга.

Ползучесть играет как положительную, так и отрицательную роль. Она снижает растягивающие напряжения в массивном бетоне, которые возникают вследствие усадки и температурных напряжений; в армированных балках и колоннах уменьшает напряжения в бетоне и повышает их в арматуре. К отрицательным последствиям ползучести относятся повышенный прогиб железобетонных конструкций, работающих на изгиб, а также уменьшение предварительного напряжения стали в преднапряженных конструкциях.

Морозостойкость цементного камня — важное свойство, которое имеет первостепенное значение при использовании цементных бетонов в гидротехническом, дорожном, водохозяйственном строительстве. При замерзании вода увеличивается в объеме примерно на 9%. Однако не вся вода, присутствующая в цементном камне, замерзает одновременно. Первой при температуре немного ниже 0° С замерзает вода, которая содержится в пустотах и макропорах цементного камня, так называемая «свободная» вода. Потом замерзает вода, находящаяся в капиллярах, в наиболее тонких из них — при —25° С. Вода в гелевых порах замерзает при еще более низкой температуре. По данным некоторых исследователей, часть ее остается незамерзшей даже при —78° С.

Под давлением льда на стенки пор и капилляров цементный камень значительно увеличивается в объеме. Максимальное увеличение происходит в области температур от —5 до —20° С и достигает примерно 1—2 мм/м.

Большинство ученых объясняют разрушение цементного камня и бетона при попеременном замерзании и оттаивании по-разному. Главной причиной разрушения являются напряжения, которые создаются в структуре цементного камня. При промерзании возникает гидростатическое давление защемленной замерзающей воды, которая не имеет в этот момент контакта с воздухом. Морозостойкость цементного камня зависит, в первую очередь, от величины и характера общей пористости: чем меньше общая пористость, тем выше морозостойкость.

На морозостойкость влияют капиллярные поры, объем которых можно рассчитать по формуле Г. И. Горчакова:

$$P_{\text{кап}} = \frac{B_0 - 0,5AЦ}{1000},$$

где A — степень гидратации цемента; B_0 — начальное водосодержание бетонной смеси, л/м³; $Ц$ — расход цемента в бетоне.

Благоприятно влияют на морозостойкость равномерно распределенные мельчайшие сферические поры, которые частично сообщаются с капиллярами. Такие поры являются резервной емкостью, куда при расширении во время замерзания выдавливается вода.

Существенную роль играет также минералогический состав цемента. Наибольшей морозостойкостью обладают алитовые цементы, имеющие низкое содержание C_3A , и сульфатостойкие цементы. По данным С. В. Шестоперова, содержание C_3A не должно превышать 6—8%, а дозировка гипса должна строго соответствовать содержанию алюминатов. Очень тонкое измельчение отрицательно сказывается на морозостойкости изделий.

В значительной степени морозостойкость бетона одного и того же состава зависит от наличия растворенных в воде солей, силы ветра, скорости замораживания, условий и длительности предварительного твердения. Морозостойкость в морской воде значительно ниже, чем в пресной.

Для уменьшения капиллярной пористости необходимо снижать В/Ц. Установлено, что при В/Ц в пределах 0,4—0,45 и продолжительном твердении в нормальных температуровлажностных условиях почти вся вода уходит на реакции гидратации и в цементном камне почти не содержится капиллярных пор. Пористость его характеризуется гелевыми порами, в которых вода находится в псевдотвердом состоянии и не замерзает вплоть до очень низких, почти не встречающихся в практике строительства температур. Чтобы снизить водоцементное отношение, рекомендуется вводить пластифицирующие гидрофильные и особенно гидрофобные добавки (СДБ, мылонафт, кремнийорганические жидкости и др.).

Гидрофобизующие добавки не только снижают водопотребность, но и затрудняют подсос и миграцию воды. Кроме того, они способствуют увеличению количества замкнутых пор, которые не заполняются водой.

Для получения равномерно распределенных сферических пор вводятся специальные воздухововлекающие добавки (омыленный пек, абиеатат натрия) в таком количестве, чтобы объем пор достигал 3—4% общего объема бетона. Эти добавки дают возможность получать бетон с морозостойкостью до 1000 циклов и более. Влияние некоторых пластифицирующих воздухововлекающих гидрофобизующих добавок на морозостойкость бетона видно из табл. 55.

Отрицательно сказываются на морозостойкости цемента активные и инертные добавки. Они резко снижают морозостойкость даже при дозировках 6—8%. Пуццолановые и шлаковые портландцементы, содержащие значительное количество таких добавок, отличаются повышенной морозостойкостью.

Пропаривание также резко снижает морозостойкость, так как при этом образуется значительное количество сообщающихся капиллярных пор.

Испытание на морозостойкость весьма длительно и проводить четыре цикла в сутки возможно лишь в лабораториях, работающих круглосуточно. Как правило, проводится лишь два цикла попеременного замораживания и оттаивания, поэтому ученые различных стран стремятся разработать другие методы испытаний.

Этим методом определяется водопоглощение цементного камня или бетона при точно оговоренных условиях, при которых, как

Относительная морозостойкость бетона с добавками в различных условиях
(по В. Р. Батракову)

Среда	Цемент	Бетон без добавки	Бетоны с добавками			
			Абиети- новая смола, 0,02%	Смола не- омылен- ная возду- хововле- кающая, 0,02%	ССБ, 0,2%	ГКЖ-94, 0,1%
Морская вода	Портландцемент	1	2,4	4,2	13,4	49
Водопр- водная вода	Пуццолановый портландцемент	1	1,12	6,3	3,55	13,1
	Портландцемент	1	1,42	2,4	3,60	17,8
	Пуццолановый портландцемент	1	1,32	2,18	3,65	7,9

Примечание: морозостойкость бетонов без добавки принималась за 1; о морозостойкости судили по изменению модуля упругости при попеременном замораживании и оттаивании.

утверждают авторы, определяется лишь так называемая легко испаряющаяся вода, то есть вода, которая замерзает уже от -4 до -12°C .

Связана морозостойкость и с величиной остаточных деформаций после каждого цикла испытаний. Так, по данным Ф. М. Иванова и Г. С. Рояка, у бетонов с высокой морозостойкостью остаточные деформации начинают накапливаться лишь после 20—30 циклов, а у бетонов с низкой морозостойкостью — после первых циклов испытаний.

Бетоны на рядовых портландцементах без принятия специальных мер по повышению морозостойкости выдерживают, как правило, 50—100 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

В ы с о л о о б р а з о в а н и е. Гидроксид кальция, обладающий довольно значительной растворимостью, может выноситься водой по капиллярам и порам бетонов и растворов на поверхность, где, вступая во взаимодействие с CO_2 воздуха, переходит в нерастворимый CaCO_3 , образуя белые налеты. Белый налет образуется также в результате выноса на поверхность растворимых щелочных соединений. С развитием крупнопанельного домостроения вопрос о высолах, которые затрудняют отделочные работы, приобрел очень большое значение. В местах образования высолов не держится шпаклевка и штукатурка, обесцвечиваются масляные краски и обои. Установлено, что возникновению высолообразования способствуют повышенная пористость цементного камня, большое количество воды затворения, введение в цемент добавок, содержащих растворимые соли.

Увеличивает высолообразование и пониженная температура окружающей среды, так как растворимость извести при этом повышается. Цементы с повышенным водоотделением характеризуются усиленным высолообразованием.

Высолообразование снижается при более тонком помоле цемента, так как в этом случае при твердении образуется больше цементного

геля, который затрудняет диффузию растворенной извести. Положительно влияют активные добавки осадочного происхождения, которые не только уменьшают водоотделение, но и снижают количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Жаростойкость и огнестойкость цементных растворов и бетонов. В современном строительстве значительный объем представляют собой тепловые агрегаты, работающие в сложных температурных условиях, которые вызывают изменение физико-механических свойств материалов, применяемых для их сооружений.

Для повышения долговечности этих сооружений и индустриализации строительства ныне достаточно широко применяются монолитный и сборный жаростойкий бетон. За рубежом для этой цели в основном используется дорогостоящий и дефицитный высокоглиноземистый цемент, содержащий 70—85% Al_2O_3 . В СССР значительное распространение получили жаростойкие бетоны на портландцементе, шлаковых вяжущих, обычном глиноземистом цементе. Основные исследования в области жаростойкости бетонов и растворов проводят И. Д. Некрасов, Г. Д. Салманов и др.

Изучая поведение различных гидратированных минералов под действием высоких температур, ученые обнаружили, что эти минералы ведут себя неодинаково.

Образцы из C_3S при температурах до 200° С несколько увеличивают прочность в результате ускорения процессов гидратации. При дальнейшем нагревании до 500° С негидратированные зерна минерала расширяются, а цементный гель продолжает сжиматься, в результате чего возникают внутренние напряжения и прочность снижается на 20—50%. Еще больше снижается прочность при температуре 500—600° С, так как в этом интервале разлагается $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Последующее воздушно-сухое хранение образцов влечет за собой еще более резкое снижение прочности, вплоть до полного разрушения. Это объясняется гашением CaO влагой воздуха.

Двухкальциевый силикат характеризуется значительно большей жаростойкостью. Нагрев образцов белита в интервале 200—400° С резко повышает прочность вследствие уплотнения геля и частичной его кристаллизации. При 400—600° С прочность образцов почти не меняется, при дальнейшем нагревании до 1000° С она несколько снижается, но все же, по данным Г. Д. Салманова, почти в два раза превышает прочность образцов, не подвергавшихся нагреву.

Образцы C_3A повышают прочность до 200° С, затем снижают ее. Особенно резкое снижение прочности происходит при нагревании до 590—600° С, так как при этом гидраты полностью разлагаются, выделяя свободный CaO . Однако при повышении температуры до 1200° С происходит увеличение прочности.

C_4AF ведет себя аналогично C_3A , с той лишь разницей, что снижение прочности не столь существенно.

Исследование поведения клинкерных цементов различного минералогического состава показало, что они ведут себя примерно одинаково. Нагрев до 100—150° С приводит к повышению прочности за счет

дальнейшей гидратации, а в интервале 155—400° С вызывает постепенное снижение прочности из-за дегидратации, в основном алюминатов. При повышении температуры от 400 до 600° С происходит дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с выделением CaO , вызывающая дальнейшее нарушение структуры и уменьшение прочности. Прогрев до 600—800° С и последующее хранение приводит к полному разрушению вследствие гидратации вторичного CaO . Таким образом, разрушение цементного камня происходит, в основном, из-за вторичного CaO . Поэтому тонкомолотые добавки, которые связывают CaO , повышают жаростойкость. В качестве таких добавок в зависимости от температурных условий дальнейшей эксплуатации сооружений применяют те, которые содержат SiO_2 , Al_2O_3 или Cr_2O_3 в количестве 0,5—1 вес. ч. на 1 вес. ч. цемента. При нагреве до 600—1200° С они связывают свободную известь за счет реакций в твердой фазе. В качестве тонкомолотых добавок не рекомендуется применять тонкомолотый кварцевый песок, который, хотя и вступает во взаимодействие с CaO , однако еще до этого претерпевает полиморфные превращения, нарушающие структуру материала. Трепел, диатомит и другие аналогичные материалы увеличивают усадочные деформации, что также нежелательно.

Наилучшими добавками являются тонкомолотый шамот, керамзит, зола-унос, гранулированный шлак, горелые породы, андезит, базальт. Прочность цементов с тонкомолотыми добавками в ходе нагревания тоже снижается, но не настолько, как у образцов без добавок. Кроме того, при температурах выше 1000° С она начинает повышаться. Применение таких цементов с огнеупорными заполнителями дает возможность получить жароупорные бетоны с хорошими технико-экономическими показателями.

§ 10. СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

В условиях эксплуатации на цементный камень и бетоны могут воздействовать воды, содержащие различные растворенные соли, в частности морские и грунтовые, вода различных химических предприятий. В зависимости от веществ, которые содержатся в водах, влияние их на долговечность бетона различно.

С разрушающим действием морской воды на цементный бетон исследователи и строители-практики столкнулись впервые в 70—80-х гг. прошлого века. Тогда были начаты исследования стойкости бетона в различных средах. Особенно интенсивно проводились они в нашей стране такими учеными, как А. Р. Шуляченко, В. И. Чарномский, П. А. Белелюбский, А. А. Байков, С. И. Дружинин, В. А. Кинд, В. Н. Юнг, В. В. Кинд. В настоящее время основные работы по коррозии бетона проводятся под руководством В. М. Москвина в НИИЖБ.

В. М. Москвин разделяет коррозионные процессы, которые возникают в цементных бетонах под действием водной среды, на три группы: первая группа — коррозия, которая возникает вследствие растворения составляющих цементного камня под действием вод с малой временной жесткостью;

вторая группа — коррозия под действием вод, содержащих вещества, которые вступают во взаимодействие с составляющими цементного камня и образуют легкорастворимые вымываемые водой соединения либо аморфные массы;

третья группа — коррозия, при которой в порах и капиллярах цементного камня за счет обменной реакции с его составляющими кристаллизуются определенные вещества, вызывающие внутренние напряжения и разрушения.

Хотя в большинстве случаев на цементный камень действует несколько факторов, однако одни из них являются доминирующими. Чаще всего разрушение происходит под действием коррозии II группы.

По строительным нормам СН 249—63 («Признаки и нормы агрессивности воды-среды») предусматривается следующая классификация агрессивного действия природных вод по видам агрессивности: выщелачивающая, общеокислотная, углекислая, сульфатная, магниезиальная.

В. В. Кинд подразделяет сульфатную агрессию на сульфоалюминатную, сульфоалюминатно-гипсовую и гипсовую, а магниезиальную — на собственно магниезиальную и магниезиально-сульфатную.

В условиях службы бетона в промышленных и сельскохозяйственных сооружениях коррозия может происходить и под влиянием других веществ: щелочей, жиров, углеводов, фенолов и др.

Коррозия выщелачивания происходит под действием мягких вод. Как известно, одним из продуктов гидратации портландцемента является $\text{Ca}(\text{OH})_2$, растворимость которого достигает 1,3 г/л. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне составляет в зависимости от продолжительности твердения 10—18% (в пересчете на CaO). В результате выщелачивания содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне понижается. При этом, если его концентрация снизится ниже определенных величин, начинают разлагаться и другие гидратные соединения. Так, при содержании CaO ниже 1,1 г/л начинается разложение высокоосновных гидросиликатов кальция. При концентрации CaO ниже 1,08 г/л гидролизует $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем снижении концентрации CaO до 0,56 г/л начинается гидролиз $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и переход его в C_4AH_7 , который в свою очередь гидролизует при понижении концентрации CaO ниже 0,36 г/л. Наиболее устойчивым из всех гидратных новообразований является $\text{CSH}(\text{B})$, разлагающийся лишь при содержании CaO в растворе ниже 0,06—0,08 г/л.

На практике понижение прочности бетона происходит уже тогда, когда вымывается только часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Так, по данным В. М. Москвина, выщелачивание 15—30% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (от общего ее содержания в цементе) приводит к потере 40—50% прочности.

Коррозия выщелачивания особенно интенсивно происходит тогда, когда вода в бетоне фильтруется под определенным напором. При этом на поверхности бетона появляются белые налеты, которые называются «белой смертью» бетона.

В мягких водах, по составу близких к дистиллированной, коррозия усиливается. Если же в воде содержатся гидрокарбонаты кальция и магния, растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается. Поэтому по СН 249—63

предусматривают минимальные величины гидрокарбонатной щелочности 1,5—2 мг-экв/л, ниже которых вода считается агрессивной. Поверхностная карбонизация уменьшает выщелачивание. NaCl и Na₂SO₄, повышающие растворимость Ca(OH)₂, усиливают агрессивность воды.

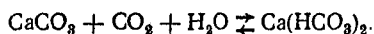
Чтобы придать устойчивость против выщелачивания в пресных водах, в цемент вводят гидравлические добавки, которые, реагируя с Ca(OH)₂, дают малорастворимый CSH(B).

Кислотная коррозия. Отходы промышленных вод, богатые минеральными и органическими кислотами, вызывают кислотную коррозию бетона. В зависимости от концентрации кислоты и pH среды она может проходить более или менее интенсивно. В первую очередь разрушаются поверхностные карбонизированные слои бетона. При взаимодействии кислот получаются их кальциевые соли и аморфные массы: SiO₂ · n H₂O, Al(OH)₃, Fe(OH)₃. В сильнокислой среде могут образоваться соли алюминия и железа. Растворимые продукты уносятся водой, происходит потеря прочности и наступает полное разрушение.

Кислотная коррозия происходит и в силосных ямах, где при брожении силоса образуются уксусная, молочная и другие кислоты. Уже при pH=5 цементный камень начинает разрушаться. Разрушение наблюдается не только под действием кислот, но и под действием кислых солей, а также солей сильных кислот и слабых оснований, которые гидролизуются с выделением кислот.

Поскольку предохранить бетон от кислотной коррозии практически невозможно, сооружения, подвергающиеся этой агрессии, возводят на специальных кислотостойких цементах.

Углекислая коррозия. Хотя раствор CO₂ в воде является кислотой, воздействие его на бетон отличается от обычной кислотной коррозии. В первый период действия на бетон воды, содержащей CO₂, происходит реакция между Ca(OH)₂ и CO₂ с образованием нерастворимого CaCO₃, который, отлагаясь в порах цементного камня, уплотняет бетон. В дальнейшем на карбонат кальция воздействуют новые порции CO₂ и образуется гидрокарбонат, который вымывается водой:



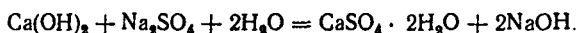
Поэтому при длительной фильтрации воды, содержащей CO₂, через массивный бетон последний разрушается послойно. В то время как в более глубоких слоях происходит уплотнение, в наружном слое начинается разрушение. Не вся углекислота, присутствующая в воде, является агрессивной. В воде всегда есть какое-то количество гидрокарбонатов кальция или магния, для удержания которых необходимо определенное количество углекислоты. Эта углекислота является равновесной и не оказывает разрушающего действия. Углекислота, содержащаяся сверх этого количества, реагирует с CaCO₃ по обратимой реакции и вызывает выщелачивание известня. Прореагировавшая часть CO₂ называется агрессивной. Для стабилизации образовавшегося Ca(HCO₃)₂ необходима равновесная кислота. Чем больше временная

жесткость воды, тем больше равновесной CO_2 может быть в растворе и тем меньше агрессивной углекислоты.

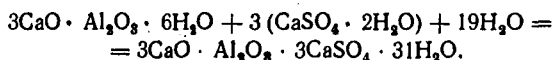
Количество в растворе свободной CO_2 , необходимое для стабилизации гидрокарбоната кальция, увеличивается в присутствии других солей кальция и уменьшается в присутствии солей натрия. Количество агрессивной углекислоты определяется по специальным графикам или экспериментально. Как правило, агрессивная углекислота присутствует лишь в чистых водах.

Скорость агрессивного действия, по данным И. Е. Орлова, увеличивается пропорционально квадрату содержания агрессивной углекислоты. Для предотвращения углекислотной коррозии вокруг бетонной конструкции устраивают засыпки из карбонатных пород, способствующие смягчению агрессивности воды при ее фильтрации через эти материалы.

Сульфатная коррозия происходит в цементном камне под действием ионов SO_4^{2-} , связанных с такими катионами, как Na^+ и Ca^{2+} . Разновидностями сульфатной коррозии являются сульфоалюминатная и гипсовая. Сульфоалюминатная коррозия возникает в водах, содержащих более 250 мг/л ионов SO_4^{2-} . При этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагирует с SO_4^{2-} с образованием гипса:



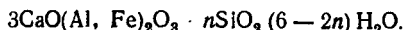
Образующийся гипс в свою очередь вступает во взаимодействие с высокоосновными алюминатами кальция в твердой фазе:



В результате образования малорастворимого этtringита из твердого C_3AH_6 первоначальный объем увеличивается примерно в 2,5 раза, появляются внутренние напряжения, что вызывает трещины и разрушения. Этtringит образуется в твердой фазе только при концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ более 0,46 г/л (в пересчете на CaO), то есть когда алюминаты существуют в виде четырех и трехкальциевого алюмината. Если же концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе незначительна, что наблюдается при введении гидравлических добавок, то реакция между сульфатами и низкоосновными гидроалюминатами либо не происходит, либо происходит через раствор, не вызывая разрушающих напряжений. Поэтому пуццолановый портландцемент является более устойчивым в сульфатных водах, чем обычный портландцемент. В присутствии ионов Cl^- сульфатная агрессия происходит в несколько меньшей степени. Поэтому допустимую концентрацию ионов SO_4^{2-} для бетонов на портландцементе рассчитывают по формуле: $100 + 0,15 \text{ Cl}^-$ (при содержании Cl^- более 1000 мг/л).

При содержании в воде более 1000 мг/л ионов SO_4^{2-} протекает преимущественно гипсовая коррозия в результате отложения гипса в капиллярах цементного камня. Сульфаты щелочей не разрушают в сколько-нибудь заметной степени гидросиликаты кальция. Сульфатостой-

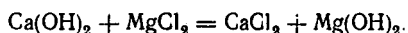
кость резко возрастает при автоклавной обработке изделий из бетона, так как в этом случае образуются малорастворимые гидросиликаты $\text{CSH}(\text{B})$ и характеризующиеся высокой сульфатостойкостью гидрогранаты:



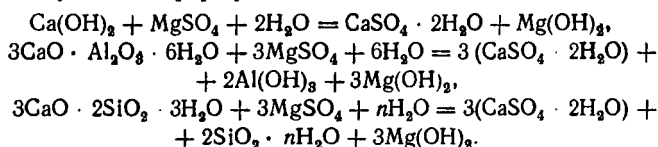
Эффективной мерой предотвращения сульфатоалюминатной и гипсовой коррозии является направленное изменение минералогического состава цемента, снижение в его составе содержания C_3S и C_3A при умеренном содержании C_4AF . Если бетоны не подвергаются попеременному замораживанию и оттаиванию, лучше применять пуццолановые и шлаковые цементы.

Магнезиальная и магнезиально-сульфатная коррозия. Морская вода кроме поваренной соли содержит и ряд других солей. По Дитмару, в воде мирового океана содержится в среднем: NaCl — 27,2 г/л; MgCl_2 — 3,8; MgSO_4 — 1,7; CaSO_4 — 1,2 г/л. Магнезиальные соли есть также в грунтовых водах, в частности на территории Средней Азии и Казахстана.

Действие магнезиальных солей на бетон зависит не только от катионов, но и от анионов. Если в воде растворена какая-нибудь соль магния, кроме сульфата, то наступает магнезиальная коррозия. При этом магнезиальная соль вступает во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в результате чего образуется растворимая кальциевая соль, вымываемая водой и плохо растворимый $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который отлагается в виде рыхлой массы:



Магнезиальные растворы агрессивны, если в них содержится более 500 мг/л ионов Mg^{2+} . Однако наиболее сильное воздействие на цемент оказывают сульфаты магния. В отличие от сульфатов натрия они реагируют не только с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидроалюминатами, но и с гидросиликатами. Причиной последней реакции является очень низкая растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а следовательно, и низкое значение pH (10,5). При таком pH гидроалюминаты и гидросиликаты начинают разлагаться, выделяя в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который вступает во взаимодействие с MgSO_4 . Снова образуется $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и начинается дальнейшее растворение гидросиликатов. Реакции между MgSO_4 и гидратированными соединениями цемента могут быть схематически (по В. Н. Юнгу) изображены следующими формулами:



Магнезиально-сульфатная агрессия значительно сильнее чисто сульфатной или чисто магнезиальной. Поэтому при одновременном присутствии ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} их предельно допустимые концентрации снижаются.

Кроме сульфата магния, аналогичное агрессивное воздействие оказывают и сульфаты таких металлов, как Al^{3+} , Zn^{2+} . Еще более сильное разрушающее воздействие на бетон оказывает сульфат аммония. Это связано с тем, что $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, отлагаясь в порах цементного камня, закупоривают капилляры и замедляют дальнейшее проникновение агрессивных растворов. NH_4OH хорошо растворяется в воде, хотя и слабо диссоциирует, поэтому он сам вымывается, но резко снижает pH. Так, если бетоны на сульфатно-шлаковом цементе достаточно стойки против действия 2%-ных растворов $MgSO_4$, то их разрушение происходит уже под действием 0,5%-ного раствора $(NH_4)_2SO_4$.

Изменение минералогического состава цемента мало сказывается на стойкости бетонов в магниезальных и сульфатно-магниезальных водах.

Действие на цементный камень других веществ. Такие соли, как $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, не оказывают существенного влияния на цементный камень при нормальных условиях твердения. Но $CaCl_2$ высокой концентрации агрессивен. Разрушение происходит и тогда, когда на цементный камень одновременно действуют растворы этих солей и мороз. Кроме того, хлориды, проникая в железобетонные изделия, оказывают корродирующее действие на арматуру.

Нефть, минеральные масла, нефтяные дистилляты не воздействуют агрессивно на затвердевший бетон, но могут отрицательно влиять на твердение свежееуложенного бетона. Однако хранить нефтепродукты, особенно легкие их фракции, в бетонных и железобетонных емкостях трудно, так как они могут проникать через бетон. Агрессивное воздействие могут оказывать продукты перегонки каменноугольных смол, содержащие фенолы, крезолы и другие соединения.

Органические высокомолекулярные кислоты и кислоты жирного ряда оказывают ярко выраженное агрессивное действие, которое возрастает с увеличением молекулярной массы. Растительные и животные масла также разрушающе действуют на цементный камень. При соприкосновении масел с бетоном $Ca(OH)_2$ омыляет жиры, образуя кальциевую соль жирной кислоты и многоатомный спирт. Последний, в свою очередь, взаимодействует с известью. Если в маслах присутствуют свободные кислоты, то образуются кальциевые соли этих кислот. Степень разрушения зависит от вязкости масел, а также усугубляется при их окислении.

Растворы глицерина тоже действуют разрушающе. Особенно агрессивными по отношению к цементному бетону являются растворы сахара. При воздействии глицерина или сахара образуются соответственно глицераты или сахараты кальция, которые хорошо растворяются в воде.

Некоторые удобрения, в частности аммонийная селитра и содержащие ее комбинированные удобрения, разрушают портландцементный камень при концентрации 0,5%. Более стойким ко всем этим агрессивным веществам является глиноземистый цемент.

Стойкость цемента в той или иной среде определяется испытаниями на прочность образцов из раствора, хранящихся определенное время

в агрессивной среде. При сульфатной агрессии показательно также расширение образцов.

Цемент оценивают по коэффициенту стойкости KC_8 , который представляет собой отношение прочности образцов, хранившихся в агрессивном растворе, к прочности образцов-близнецов, которые хранились в водопроводной воде в течение шести месяцев. Если KC_8 будет выше 0,85, цемент является стойким.

При определении агрессивности воды-среды учитывается не только наличие в ней тех или иных примесей, но и скорость фильтрации, толщина конструкции и другие условия эксплуатации (попеременное высыхание и насыщение, циклическое замораживание и др.). К числу мероприятий по защите от агрессии, кроме выбора цемента соответствующего минералогического состава, относятся получение и применение плотных бетонов, нанесение защитных покрытий.

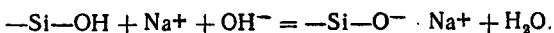
Коррозия, вызываемая щелочами цемента. В течение длительного времени изучалось действие различных агрессивных сред на портландцементный камень и бетон. Но в 40-х годах был обнаружен особый вид коррозии бетона — в неагрессивной среде. Деструктивные процессы при этом развивались не только в наружных, но и во внутренних слоях бетона через некоторое время после возведения сооружения. Вскоре было установлено, что причиной коррозии являются щелочи, содержащиеся в цементе. Эти щелочи с течением времени вступают во взаимодействие с активным кремнеземом заполнителя.

К активным разновидностям кремнезема относятся опал, халцедон, тридимит, кристобалит, вулканическое стекло, трепел, опока. Они встречаются чаще всего в осадочных и метаморфических породах, таких как гравий, галька, кварциты, некоторые разновидности сланцев, доломитизированные известняки, а также в таких излившихся породах, как андезиты и реолиты.

В мировой практике строительства наибольшее количество случаев разрушения бетона под действием щелочей зарегистрировано в США и Канаде. Здесь наблюдалось разрушение дорог, мостов, плотин и других сооружений. Во всех случаях применялся цемент, содержащий значительное количество щелочей, и заполнители с включениями реакционноспособного кремнезема. Разрушение начиналось с расширения бетона, столь значительного, что вначале закрывались температурные швы, затем появлялись трещины и наступало полное разрушение. Исследования разрушенных сооружений показали, что во всех случаях вокруг реакционноспособного заполнителя образовалась каемка геля. Наружная поверхность заполнителя была размягчена, хотя внутренние слои оставались твердыми.

Детально изучали этот вид коррозии и выясняли его химизм Х. Стейнер, Т. Пауэрс, а в Советском Союзе В. М. Москвин и Г. С. Рояк.

Известно, что в водной среде поверхность кремнезема слабокислая. Под действием щелочей она нейтрализуется:



При более высокой концентрации щелочей разрываются связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, что ведет к диспергированию кремнезема. При опре-

деленной концентрации щелочей создаются условия для образования гидросиликатов щелочных металлов. В порах и во внутренних слоях бетона вблизи реакционноспособных заполнителей появляются студнеобразные отложения, а затем и трещины. Расширение, по Г. С. Рояку, происходит в результате давления, возникающего в контактных зонах заполнителя и цементного камня. Вызывается оно набуханием продуктов реакции и осмотическими явлениями, которые возникают из-за полупроницаемости цементного камня по отношению к продуктам реакции.

Для предупреждения этого вида коррозии необходимо ограничивать количество щелочей в бетоне, вводить тонкомолотые добавки, которые вступают в реакцию со щелочами еще на начальной стадии твердения, а также воздухововлекающие и некоторые гидрофобизирующие вещества (в частности ГКЖ-94). Наибольший эффект дает исключение реакционноспособного кремнезема из заполнителей.

§ 11. РАЗНОВИДНОСТИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

В настоящее время, кроме рядового портландцемента, содержащего основные клинкерные минералы в пределах C_3S — 45—55%, C_2S — 25%, C_3A — 8—13% и C_4AF — 12—18%, выпускается целый ряд специальных портландцементов с особыми свойствами, предопределяющими их применение в специфических условиях службы. Эти цементы характеризуются либо особым минералогическим составом, либо наличием тех или иных добавок. Технология производства таких цементов несколько отличается от технологии производства рядовых портландцементов. В ряде случаев особые требования предъявляются и к сырью.

Быстротвердеющие и высокопрочные цементы

Быстротвердеющий цемент (БТЦ) отличается от обычных портландцементов темпами нарастания прочности в ранние сроки твердения. Согласно ГОСТ 10178—62* он должен иметь в возрасте трех суток при стандартных испытаниях предел прочности при сжатии не менее 250 кгс/см^2 , а при изгибе — не менее 40 кгс/см^2 . В возрасте 28 суток такой цемент характеризуется маркой 400. Быстротвердеющий цемент в нашей стране начали выпускать в начале 60-х годов и ныне его вырабатывают больше 30 заводов. Доля быстротвердеющего цемента в годовом выпуске составляет около 8% общего количества цемента.

Наряду с БТЦ освоен также выпуск особо быстротвердеющих (ОБТЦ) и высокопрочных цементов марок 700—800 и выше. Научные основы получения таких цементов заложены трудами советских ученых В. Н. Юнга, П. П. Будникова, Ю. М. Бутта, С. Д. Огорокова, М. И. Стрелкова, Л. Д. Ершова, которые установили общие направления получения цементов высокой прочности. НИИЦементом (И. В. Кравченко, М. Т. Власова, Б. Э. Юдович) исследованы многие факторы, которые влияют на прочность цемента, установлена их взаимосвязь и полнее показано влияние каждого из факторов на активность

цемента. Большие заслуги в освоении промышленного выпуска ОБТЦ и высокопрочных цемента принадлежат работникам Здолбуновского цементного комбината, где впервые выпущена партия цемента марки 900. Прочностные показатели в различные сроки твердения особо быстротвердеющих и высокопрочных цемента некоторых заводов СССР приведены в табл. 56.

Прочность цемента определяется многими факторами, в частности фазовым составом и микроструктурой клинкера, тонкостью помола, наличием добавок. Хотя наибольшую абсолютную прочность в ранние сроки твердения дает алит, получить цементы с содержанием этого минерала в количестве 75—85% технологически трудно. Высокоалитовые клинкера относятся к трудноспекающимся клинкерам, следовательно, требуют более высокой температуры обжига, что в свою очередь снижает стойкость огнеупоров, уменьшает производительность печей. Лишь в некоторых странах, в частности в Польской Народной Республике, где встречается исключительно высокорекреационноспособное сырье, можно без трудностей наладить выпуск клинкера с содержанием алита 75—80%. Однако на другом сырье получить такие цементы не удастся.

Согласно рекомендациям НИИЦемент количество алита в клинкере целесообразно ограничить 55—65%. Для обеспечения интенсивного роста прочности в ранние сроки твердения клинкер должен содержать и C_3A , однако чрезмерное увеличение его количества нецелесообразно в связи с пониженной стойкостью продуктов его гидратации к физической и химической агрессии. Поэтому количество C_3A устанавливается примерно 8%.

Микроструктура клинкера должна быть равномерно зернистой, мелкокристаллической. Оптимальными по гидравлической активности являются клинкера, в которых средний размер кристаллов алита составляет 20—40 мкм. Повышенная гидравлическая активность мелкокристаллического клинкера объясняется тем, что крупные и совершенные кристаллы менее реакционноспособны. При тонком помоле клинкера (до удельной поверхности выше 5000 см²/г) разница в прочности клинкеров с крупной и мелкой кристаллизацией минералов стирается, так как происходит измельчение кристаллов.

Для получения клинкера заданного минералогического состава и микроструктуры НИИЦемент рекомендует следующие технологические мероприятия: коэффициент насыщения смеси должен быть в пределах 0,90—0,92; тщательно подобрано сырье и ограничено содержание щелочей (до 0,5%) и MgO (до 4%). Для облегчения реакций силикатообразования и, следовательно, получения равномерной структуры необходим тонкий помол сырьевой смеси, причем остатка на сите № 02 не должно быть, а на сите № 008 он должен составлять не более 2—3%. Обжигать высокопрочный цемент лучше в относительно коротких печах. При обжиге в современных длинных печах необходимо укоротить зону спекания и максимально приблизить ее к головке печи. Обжиг желательно вести на газообразном или жидком топливе. При этом клинкер охлаждается более резко, что положительно сказывается на свойствах цемента, предотвращает резорбцию (распад)

Таблица 56

Прочностные показатели высокопрочных и особо быстротвердеющих цементов

Цемент	Добавка, %	Удельная пористость, см ³ /г	Нормальная прочность теста, %	Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , образцов жесткой консистенции через								Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , образцов пластической консистенции через							
				сушки	3 суток	7 суток	28 суток	3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев	сушки	3 суток	7 суток	28 суток	3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев
Марки 700 завода «Октябрь»	8	4970	27	255	517	602	703	720	728	—	767	139	376	459	502	571	597	—	612
Марки 800 завода «Октябрь»	3	5010	25,25	352	513	650	837	860	—	881	894	145	304	487	592	567	594	614	703
ОБТЦ марки 700 завода «Октябрь»	—	4780	25,9	425	616	650	750	845	855	—	—	212	371	375	558	742	804	—	—
Марки 700 Здобуновского завода	—	3670	24	266	478	532	737	693	702	—	714	100	307	412	528	580	591	—	619
Марки 800 Здобуновского завода, открытый цикл	—	4890	34,3	251	456	598	871	898	869	900	950	161	447	619	690	699	694	789	820
Марки 800 Здобуновского завода, закрытый цикл	—	6000	30,6	471	604	718	879	1042	1057	—	960	225	394	527	673	704	752	—	881
Марки 900 Здобуновского завода	—	5810	25	415	609	770	900	941	—	—	—	237	392	544	726	—	—	—	—
ОБТЦ Здобуновского завода	—	4500	26,8	362	526	644	762	—	—	—	—	150	327	451	554	—	—	—	—

алита и возникновение вторичного белита, способствует фиксированию значительного количества C_3A , C_4AF , C_2S в стекловидной фазе. Кроме того, в результате термического удара клинкерные зерна получают микротрещины, что облегчает дальнейший помол клинкера.

Как уже указывалось, прочность цемента зависит от его удельной поверхности и фракционного состава. Такая зависимость неоднозначна. Чем выше содержание алита в клинкере, тем меньше может быть частиц фракции 5—30 μm для получения цемента определенной активности.

НИИЦемент дает рекомендации по удельной поверхности и зерновому составу быстротвердеющих и высокопрочных цементов (табл. 57). При этом указывается, что при благоприятном составе сырья (высоко-реакционноспособные мергели) и оптимальной структуре клинкера требования к гранулометрии могут быть несколько снижены.

Таблица 57

**Гранулометрический состав особо быстротвердеющих (ОБТЦ)
и высокопрочных (ВПЦ) цементов**

Цемент марки	Удельная поверхность, cm^2/g	Процентное содержание частиц (размер частиц в μm)			
		<5	5—30	30	>60
600	около 3000	5—12	30—50	30—45	5
ОБТЦ 700	3700—4000	20—28	45—70	11—25	6
ВПЦ 700	3200—4000	15—25	45—70	20—35	10
ВПЦ 800	около 6000	15—30	55—75	3—25	1

Помол по удельной поверхности свыше 6000 cm^2/g не рекомендуется, так как, по данным А. Е. Шейкина, С. М. Рояка и других, он отрицательно влияет на строительно-технические свойства (морозостойкость, деформативность, сульфатостойкость, водопотребность).

Введение активных минеральных добавок в состав цемента определяется тем, какой цемент необходимо получить. Для БТЦ допускается до 10% активных минеральных добавок или до 15% доменных гранулированных шлаков. В ОБТЦ введение добавок не разрешается, так как они снижают прочность в ранние сроки твердения. В высокопрочные цементы желательно вводить 5—8% активной гидравлической добавки, которая увеличивает скорость гидролиза и гидратации, создает резерв гидросиликатов и обеспечивает равномерное нарастание прочности.

Количество гипса, который вводят при помоле в высокопрочные цементы, зависит от фазового состава клинкера и дисперсности цемента. В связи с большой дисперсностью ОБТЦ и ВПЦ индукционный период структурообразования клинкерных минералов, особенно алюминатов и алюмоферритов, сокращается; сокращаются и сроки схватывания. Придать процессу схватывания тонкомолотого цемента та-

кой характер, какой имеет схватывание обычного, можно максимально увеличив допустимое количество гипса до 4 % (по SO_3).

Быстротвердеющие и высокопрочные цементы в настоящее время широко применяются в промышленности. Они повышают марку бетона, что приводит к уменьшению массы изделий и экономии бетона на 8—30%, стали — до 15% и снижает стоимость изделий — на 3—15%. Особенно эффективно применение высокопрочных цементов в армоцементных и керамзитобетонных, а также в предварительно напряженных конструкциях. При использовании ОБТЦ появляется реальная возможность сократить производственный цикл, увеличить оборачиваемость форм.

Изделия из БТЦ, ОБТЦ и ВПЦ рекомендуется пропаривать при температурах не выше 80°С. Цикл пропаривания сокращается до 4—5 ч вместо 8—10 ч при бетонах на обычных цементах.

В ряде случаев применение ОБТЦ и ВПЦ дает возможность полностью отказаться от пропаривания, заменив его предварительным твердением в течение 1—1,5 суток в помещении цеха, что резко улучшает водонепроницаемость и морозостойкость изделий.

При применении быстротвердеющих и высокопрочных цементов следует учитывать их высокую чувствительность к перевозкам и длительному хранению. В технических условиях на ОБТЦ установлен нормативный срок хранения 25 суток со дня отгрузки заводом. Высокопрочные тонкодисперсные цементы марки 800 и выше целесообразно использовать в течение трех недель после их изготовления.

Цементы с поверхностно-активными добавками

Цементы с ПАВ по своему минералогическому составу не отличаются от обычных портландцементов. Вводимые в их состав поверхностно-активные добавки играют роль модификаторов и придают им свойства гидрофильности или гидрофобности.

Введение гидрофильных ПАВ обеспечивает повышенную подвижность, а гидрофобных ПАВ предотвращает комкование и слеживание цементов при их транспортировке и хранении.

В нашей стране теоретические основы применения ПАВ разработали П. А. Ребиндер, М. И. Хигерович, Ю. М. Бутт, С. В. Шестоперов и др.

Пластифицированный портландцемент предложил С. В. Шестоперов. От обычного портландцемента он отличается тем, что при помоле вводят гидрофильную добавку, чаще концентраты сульфитно-спиртовой барды или сульфитно-дрожжевой бражки в количестве 0,15—0,25% в пересчете на сухое вещество.

Сульфитно-спиртовая барда и сульфитно-дрожжевая бражка являются отходами производства целлюлозы по сульфитному методу. В состав ССБ и СДБ входят кальциевые или натриево-аммонийные соли лигносульфоновых кислот, редуцирующие минеральные вещества и вода. В зависимости от содержания сухого вещества различают следующие концентраты СДБ: жидкие, твердые и порошкообразные. Свойства СДБ определены МРТУ 13-04-35-66 «Концентраты сульфитно-

дрожжевой бражки» Министерства бумажной промышленности СССР. К редуцирующим веществам относятся древесные сахара, скипидар, фурфурол и другие соединения, обладающие восстановительными свойствами.

Поверхностно-активными свойствами обладает основной компонент СДБ (лигносульфонаты в виде коллоидного раствора), который по степени дисперсности приближается к молекулярному. Если добавить СДБ к цементу, на поверхности зерен образуется пленка лигносульфоната, которая удерживает толстый слой воды, связанный с поверхностью молекулярными силами и силами адсорбции. Эти водяные оболочки препятствуют слипанию гидратирующихся зерен цемента в хлопья и увеличивают подвижность цементного теста. Таким образом, слой воды является как бы гидродинамической смазкой. Но эти пленки затрудняют диффузию воды к поверхности цементного зерна, что тормозит гидратацию клинкерных минералов.

Растворимые сахара также адсорбируются на поверхности цемента и усиливают пластифицирующий эффект. Исследованиями НИИЦе-мента доказано, что если бы в составе СДБ было до 15% редуцирующих веществ (чего на практике не бывает), то и тогда при дозировке СДБ 0,3% отрицательного влияния они не оказывали бы.

Пластифицированный цемент согласно ГОСТ 10178—62* имеет те же марки, что и обычный портландцемент: 300, 400, 500. Раствор из пластифицированного цемента при В/Ц равном 0,4 должен иметь такую подвижность, чтобы расплав конуса при стандартном испытании составлял не менее 185 мм против 110 мм для обычного цемента.

Установлено, что ССБ и СДБ снижают предельное напряжение сдвига в несколько раз. Пластическая вязкость снижается при этом в значительно меньшей степени. ССБ и СДБ оказывают пептизирующее влияние. После затворения водой удельная поверхность новообразований увеличивается. Возникает большое количество зародышей, однако рост их замедляется. Поэтому кристаллы получаются более мелкими. Они модифицируются, причем изменяются не только размеры, но и форма отдельных кристаллов. Так, гидроалюминаты выкристаллизовываются не в виде гексагональных пластинок, а в виде игл. В первые сроки твердения темпы роста прочности пластифицированного цемента замедляются, но к 28 суткам он, как правило, достигает одинаковых показателей с бездобавочным цементом.

Пластифицированный портландцемент также обладает замедленными сроками схватывания. Поэтому при малой выдержке изделий до пропаривания на верхней грани бетона может образоваться пористый, легко отделяемый слой. При правильном выборе режима предварительного твердения и пропаривания этих отрицательных явлений не бывает, но все же пластифицированный цемент желательно применять при монолитном бетонировании, а не в заводском производстве железобетонных конструкций. Пластифицирующие добавки дают возможность получить бетоны заданной удобоукладываемости и прочности при снижении расхода цемента на 8—10%, либо при заданной прочности и расходе цемента снизить водоцементное отношение. Во втором случае бетон получается более плотным и имеет повышенную морозо-

стойкость. Это обусловлено также воздухововлекающим действием СДБ, в результате которого образуются замкнутые поры.

Применение пластифицированного цемента в бетоне способствует уменьшению объемных изменений, несколько замедляет скорость понижения температуры в результате экзотермии, уменьшает термические деформации. Возрастает водонепроницаемость бетона, что ведет к повышению сульфатостойкости. Превышение дозировки пластификатора может вызвать значительное замедление твердения, поэтому точность дозировки должна тщательно контролироваться.

Как правило, на цементных заводах пластификатор вводят в цементные мельницы через специальные форсунки.

Однако при строительстве крупных гидротехнических сооружений СДБ можно вводить и непосредственно в бетономешалку. По мнению некоторых исследователей, это дает возможность бетонным лабораториям устанавливать оптимальную дозировку ПАВ в зависимости от свойств материалов для бетона.

Наиболее широко применяются пластифицированные цементы и бетоны в гидротехническом и дорожном строительстве.

Гидрофобный портландцемент. Портландцементы, особенно тонкомолотые БТЦ и ВПЦ, из-за своей гидрофильности теряют активность при длительном хранении во влажных условиях и при перевозках водным транспортом.

В 1947—1949 гг. М. И. Хигерович разработал метод получения гидрофобного цемента, по которому при помоле предлагалось вводить 0,1—0,12% асидола, 0,2—0,25% мылонафта, 0,06—0,1% окисленного петролатума или 0,08—0,1% олеиновой кислоты. Эти органические добавки (гидрофобизаторы) предотвращают снижение активности цемента при длительном хранении и одновременно улучшают условия помола, увеличивая удельную поверхность цемента.

Мылонафт (мазеообразное вещество) является отходом, который образуется при щелочной очистке высококипящих дистиллятов нефти и содержит преимущественно натриевые соли нафтеновых кислот.

Асидол (густая жидкость) — смесь технических нафтеновых кислот $C_nH_{2n-1}COOH$, которые получают из мылонафта.

Асидол-мылонафт (мазеообразное вещество) — смесь нафтеновых кислот и их натриевых солей.

В последующие годы благодаря работам В. Г. Батракова, А. А. Пашенко, Л. В. Мышляевой к гидрофобизаторам добавились кремнийорганические жидкости ГКЖ-94, ГКЖ-10 и др.

ГКЖ-94 — полиэтилгидросилоксан $(C_2H_5SiHO)_n$ — бесцветная вязкая жидкость без запаха, в воде не растворяется. ГКЖ-10 — это 30%-ный раствор этилсиликоната натрия $(C_2H_5Si(OH)_2ONa)_n$ в воде.

Сущность гидрофобизации заключается в том, что на поверхности цементных зерен образуются мономолекулярные адсорбционные пленки из ориентированных асимметрично-полярных молекул, обращенных углеводородными радикалами наружу. Углеводородные радикалы, являясь гидрофобными, придают цементу водоотталкивающие свойства.

Исследования показали, что при применении органических добавок они взаимодействуют с цементными минералами, образуя водонерастворимые олеаты или наftenаты кальция.

При гидрофобизации кремнийорганическими жидкостями атомы кислорода силоксановых связей ориентируются к гидрофильной поверхности цемента, а органические радикалы, связанные с атомами кремния, — в противоположную сторону. В процессе твердения полиэтиленгидросилоксаны и составляющие цемента (в частности $\text{Ca}(\text{OH})_2$) взаимодействуют, выделяя водород и образуя кальцийорганилсилоксаны.

Гидрофобизаторы не только устраняют слеживаемость цемента, но и повышают его объемную массу, действуют как пластификаторы, главным образом, вследствие адсорбционно-смазочных свойств, благоприятно влияющих на многие свойства бетона.

Органические гидрофобизаторы, как и кремнийорганические, несколько замедляют процессы схватывания и твердения. Но последние не снижают прочность цемента в возрасте 3 и 7 суток, а в некоторых случаях даже повышают ее.

Гидрофобные цементы значительно повышают морозостойкость бетонов, в том числе и тех, которые подвергались пропариванию.

Экспериментальную партию бетонов с добавками ГКЖ-94, ГКЖ-10 и без них опробовали на испытательном стенде НИИЖБа в условиях Баренцева моря. Наиболее стойкими оказались бетоны с добавкой ГКЖ-94, которые после девяти лет испытаний (1550 циклов) в зоне переменного уровня воды не имели признаков разрушения и склонности к потерям массы. Результаты опыта имеют большое значение для работы приливных гидроэлектростанций и других гидротехнических сооружений на Крайнем Севере и Дальнем Востоке.

Повышается также водонепроницаемость бетонов, вследствие чего увеличивается их стойкость в агрессивных средах.

Повышение долговечности и, в первую очередь, морозостойкости объясняется образованием мелкопористой структуры цементного камня (за счет воздухововлечения или выделения водорода) и мозаичной гидрофобизацией внутренней поверхности пор и капилляров. Гидрофобизирующие добавки должны строго дозироваться, так как при превышении их оптимального количества может снизиться прочность не только в ранние сроки твердения, но и в 28-суточном возрасте. При чрезмерном количестве ПАВ, мелкая равномерно распределенная пористость переходит в систему сообщающихся капилляров, что снижает долговечность бетона.

Промышленность выпускает гидрофобный цемент марок 300 и 400. Иногда гидрофобизирующие добавки вводятся непосредственно в бетонную смесь. Однако они менее эффективны, так как тонкость помола при этом не увеличивается.

Гидрофобный цемент целесообразно применять при изготовлении бетонов для гидротехнического, дорожного, аэродромного и других видов строительства, где используются его специфические свойства (повышенная водонепроницаемость, морозостойкость и др.). Хорошо зарекомендовал себя гидрофобный цемент и при штукатурно-отделочных работах, где он уменьшает высолообразование.

Сульфатостойкий портландцемент

Сульфатостойкий портландцемент отличается от обычного строго регламентированным минералогическим составом клинкера. В нем содержится не более 5% C_3A и не более 50% C_3S . Общая сумма минералов-плавней не должна превышать 22%. Активные и инертные минеральные добавки могут вводиться в сульфатостойкий цемент лишь по договоренности с потребителями.

Такие требования к составу сульфатостойкого портландцемента установлены в результате длительных испытаний бетонов на цементах различного минералогического состава в естественных и лабораторных условиях. Высокое содержание трехкальцевого алюмината в цементе приводит к гидросульфатоалюминатной коррозии, которая проходит особенно интенсивно, если в составе цемента есть большое количество трехкальцевого силиката, что создает высокую концентрацию $Ca(OH)_2$ при твердении. Цементы с пониженным содержанием C_3A , но с повышенным содержанием C_3S также проявляют низкую стойкость в сульфатных водах, так как они подвергаются гипсовой коррозии. Чтобы снизить количество свободного $Ca(OH)_2$, в цемент можно было бы вводить гидравлические добавки. Но такой метод рекомендуется не для всех случаев сульфатной агрессии, так как цементы с повышенным содержанием гидравлических добавок обладают пониженной морозостойкостью и стойкостью к попеременному увлажнению и высушиванию. В минерализованных и морских водах морозостойкость снижается еще более резко. Так, по данным С. М. Рояка, образцы из раствора 1 : 3, выдержавшие в пресной воде 200 циклов попеременного замораживания и оттаивания, в морской воде разрушались после 30 таких циклов. Поэтому, хотя по сульфатостойкости пуццолановые портландцементы и шлаковые портландцементы, изготовленные из клинкера нормированного состава, превосходят сульфатостойкий портландцемент, их применение ограничивается сооружениями, которые не подвергаются попеременному увлажнению и высушиванию, циклическому замораживанию.

Наряду с высокой стойкостью к сульфатной агрессии сульфатостойкий цемент обладает пониженной экзотермией благодаря ограничению количества таких высокоэкзотермичных минералов, как C_3S и C_3A .

При пониженной экзотермии уменьшаются термические напряжения при массивном бетонировании, а следовательно, плотность бетона повышается.

К технологическим процессам, которые повышают сульфатостойкость, относятся следующие: быстрое охлаждение клинкера, увеличивающее количество стекловидной фазы за счет снижения количества кристаллического C_3A ; относительно невысокая удельная поверхность (не более $3000 \text{ см}^2/\text{г}$), что способствует повышению плотности и водонепроницаемости бетона; введение в цемент (либо в бетон) гидрофобизирующих добавок, особенно кремнийорганических (ГКЖ-94); длительное предварительное твердение во влажных условиях.

Пропаривание, а особенно автоклавирование, также повышает сульфатостойкость, но одновременно и снижает морозостойкость и водонепроницаемость.

Положительное влияние автоклавирования на сульфатостойкость объясняется тем, что при повышенных температурах кристаллизуются более стойкие в сульфатных водах гидросиликаты, а также гидрогранаты. Скорость твердения сульфатостойкого портландцемента невелика. Согласно ГОСТ 10178—62* он выпускается марки 400.

При производстве такого цемента в качестве глинистого компонента желательно применять трепел или опоку; они обеспечивают высокий силикатный модуль при низком глиноземистом модуле.

Сульфатостойкий портландцемент предназначается для бетонных и железобетонных конструкций, гидротехнических сооружений, подвергающихся действию сульфатных вод в условиях попеременного увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания. Если же конструкции работают в подводных и подземных частях сооружений, подвергающихся сульфатной агрессии, целесообразно применять сульфатостойкий пуццолановый портландцемент. Сульфатостойкий портландцемент из-за относительно низких темпов нарастания прочности нецелесообразно применять там, где его специальные свойства не требуются.

Портландцемент для бетонных покрытий автомобильных дорог

Наряду с асфальтобетоном для дорожных покрытий автомобильных дорог широко применяется цементный бетон.

Дорожный бетон находится в сложных условиях эксплуатации: он подвергается попеременно действующим нагрузкам от движущегося транспорта, в нем возникают деформации от солнечного нагрева и действия выхлопных газов, попеременного замораживания и оттаивания, увлажнения и высыхания.

Поэтому бетон для дорог должен обладать по сравнению с обычным более высокой морозостойкостью, стойкостью против истирающих и ударных воздействий, малой усадкой, повышенной прочностью при растяжении и изгибе.

Так как большинство факторов, воздействующих на бетон, многократно повторяется, большое значение приобретает выносливость бетона (то есть предел усталости). Зависит он от структуры и содержания цементного камня. Исследованиями установлено, что предел усталости цементного бетона составляет 50—55% предела прочности при сжатии и 30—70% предела прочности при изгибе, то есть если многократная нагрузка превысит $0,5\text{--}0,55 R_{сж}$, материал разрушается. Чтобы увеличить выносливость бетона, повышают однородность цементного камня, применяют цементы с повышенным содержанием алюмоферритов, используют ПАВ (СДБ, ГКЖ-11 и другие), увеличивают расход цемента на 1 м^3 бетона. Снижают выносливость бетона пропаривание, добавление таких ускорителей твердения, как хлорид кальция, повышенное содержание C_3A .

Цемент для дорог должен содержать повышенное количество C_3S и C_4AF , не более 10% C_3A . В цемент не разрешается вводить инертные или активные минеральные добавки, за исключением доменного гранулированного шлака. При помоле в дорожный цемент добавляют пластифицирующие или гидрофобно-пластифицирующие добавки, которые повышают морозостойкость, выносливость, снижают водоцементное отношение. Начало схватывания цемента должно наступать не ранее, чем через два часа после его затворения. Такое требование связано с тем, что при строительстве дорог бетонную смесь перевозят на значительные расстояния. Марка дорожного цемента для однослойных и двухслойных покрытий по ГОСТ 10178—62* должна быть не менее 400.

Портландцемент для производства асбестоцементных изделий

Для изготовления асбестоцементных изделий применяют асбестоцементные суспензии, с невысоким содержанием твердой фазы. Отношение $T : Ж$ в суспензии равно 0,06—0,2. Асбестоцементная суспензия должна обладать хорошей фильтруемостью, для чего цемент должен иметь невысокую дисперсность. Но в то же время частички цемента должны быть настолько тонкими, чтобы достаточно быстро гидратироваться и хорошо удерживаться волокнами асбеста. Поэтому в цементе ограничивается количество тонких (менее 5 μm) и крупных (60—80 μm) фракций. По ГОСТ 9835—66 тонкость помола этого цемента характеризуется остатком на сите № 008 не более 12 и не менее 7%.

Процесс фильтрации асбестоцементной суспензии зависит и от минералогического состава цемента. Цементы, содержащие большое количество C_3A , обладают плохими фильтрационными свойствами вследствие образования высокодисперсных гидроалюминатов. Достаточное количество гипса способствует образованию крупнокристаллического гидросульфалюмината кальция. Высокое содержание C_3S повышает адгезию цемента к асбесту, что ускоряет процесс обезвоживания и увеличивает плотность полуфабриката. Поэтому стандарт предусматривает следующие требования к минералогическому составу цемента: C_3A — не более 8%, C_3S — не менее 50%, свободной извести не более 1%. В цементе не должно быть минеральных активных или инертных добавок. Только по договоренности с потребителем можно ввести не более 3% добавок, улучшающих его свойства.

Начало схватывания цемента должно наступать не ранее, чем через 1 ч 30 мин от начала затворения. Цемент для асбестоцементных изделий выпускается двух марок: 400 и 500.

Тампонажные цементы

Тампонажные цементы применяют в разведочном и эксплуатационном бурении нефтяных и газовых скважин для того, чтобы отделить нефте- и газоносные слои от водоносных. В скважину опускается

колонна труб меньшего диаметра, чем диаметр скважины. Образованное затрубное пространство сначала промывают глинистым раствором, который вытесняется цементным.

В связи с тем, что скважины резко отличаются по условиям эксплуатации, к цементам, которые применяются для тампонирувания, предъявляют различные требования. Общее требование к тампонажным цементам — хорошая текучесть при минимальном количестве воды. Растекаемость цементного теста с 50% воды должна быть не менее 180 мм. Начало схватывания тампонажных цементов должно наступать не ранее закачки его в скважину. Интервал между началом и концом схватывания должен быть минимальным. Через 48 ч после тампонирувания вскрывают нефтеносный слой и цемент к этому времени должен набрать определенную прочность (считают, что не менее 35 кгс/см²). Тампонажные цементы должны быть стойкими к солевой агрессии, так как пластовые воды в ряде месторождений характеризуются высокой концентрацией хлоридов, сульфатов, сульфидов и должны обладать достаточной пластичностью, чтобы при перфорации отверстий в них не образовалось трещин. Они должны быть газо- и водонепроницаемыми.

Большое значение для тампонирувания имеет плотность раствора, которая должна быть такой, чтобы цементный раствор легко вытеснял глинистый раствор из скважин. Но при бурении сверхглубоких скважин, когда цементный раствор поднимается на 1500—2000 м, она должна быть как можно ниже. Тампонажные цементы работают в различных температурных условиях. Различают «холодные» скважины с температурой до 40°, «горячие» — 40—75° С и «сверхгорячие» скважины — более 75° С. Высокие температуры в скважинах сопровождаются сверхвысокими давлениями: в скважинах глубиной до 7000 м развивается температура свыше 200° С и давление свыше 1000 ат.

В настоящее время промышленность осваивает и выпускает следующие виды тампонажных цементов (ГОСТ 1521—63):

1. Тампонажный портландцемент для «холодных» скважин. В этом цементе содержится повышенное количество C_3S и C_3A (до 60%). Начало схватывания наступает не ранее 2 ч, а конец — не позднее 10 ч от начала затворения. Предел прочности при изгибе образцов цементного теста с $B/C=0,5$ через двое суток должен быть не менее 27 кгс/см².

2. Тампонажный портландцемент для «горячих» скважин содержит пониженное количество C_3A (3—4%). Испытания этого цемента проводят при температуре $75 \pm 3^\circ \text{C}$. Начало схватывания его наступает не ранее 1 ч 45 мин, а конец — не позднее 4 ч 30 мин от начала затворения. Предел прочности при изгибе через 28 суток должен быть не менее 62 кгс/см². Для регулирования схватывания в цемент для «горячих» скважин вводят СБД, хромпик, карбоксиметилцеллюлозу. Для ускорения схватывания вводят соду. Чтобы снизить гигроскопичность тампонажных цементов, применяют триэтаноламин.

Кроме этих цементов, предусмотренных стандартом, в небольших количествах выпускаются другие тампонажные цементы. С 1959 г.

для тампонирования нефтяных скважин с температурами 100° С и выше применяют шлаковые, шлако-песчаные и шлакоглинистые цементы из тонкомолотых шлаков без активизаторов.

Белитокремнеземистый цемент (состоит из белитового шлама и молотого кварцевого песка) также применяется для высокотемпературных скважин. В тех же условиях используют портландцемент тампонажный песчанистый — продукт совместного помола клинкера и кварцевого песка (25—45%), в который вводится 40—60% материалов высокой плотности (гематит, магнетит и др.). Плотность его раствора 2—2,5 г/см³.

Для тампонирования скважин в трещиноватых породах применяют волокнистый тампонажный портландцемент. В него вводят 2—3% асбеста или другие волокнистые добавки. Волокна при тампонировании задерживаются у трещин и создают слой, который препятствует прониканию цементного раствора в трещины.

Гельцемент получают при совместном помоле тампонажного портландцемента и 3—7% бентонитовой глины. Этот цемент обладает повышенной пластичностью; водоотделение в нем уменьшается, увеличивается трещиностойкость.

Облегченный тампонажный портландцемент для бурения скважин глубиной более 3000 м получают при совместном помоле (или тщательном смешивании) тампонажного цемента и облегчающей добавки, в качестве которой используют пемзу, диатомит, трепел, опоку, перлит.

В расширяющийся тампонажный цемент для газовых скважин вводят до 15% каустического магнезита, гидратация которого увеличивает объем цементного камня на 0,1—0,2%.

Белый и цветные портландцементы

В условиях современного индустриального строительства остро стоит проблема отделочных работ, ибо цветовое оформление при типовом строительстве в сборном домостроении приобретает особенное значение.

Индустриализировать отделочные работы в сборном домостроении можно тогда, когда отделочные материалы по своей природе и свойствам близки к конструктивному бетону, что дает возможность использовать однотипные технологические процессы и оборудование. В этом отношении наиболее эффективными являются белый и цветные цементы. В виде растворов и бетонов на белых и цветных заполнителях они применяются для облицовки панелей и блоков, для наружной и внутренней отделки зданий и сооружений различного назначения. Потребность в белых и цветных цементах быстро растет.

Белый цемент. Обычный портландцемент имеет серую окраску, в основном из-за оксидов железа, содержащихся в шихте. На цвет цемента отрицательно влияют и оксиды марганца. Особенно заметно это при уменьшении содержания железа в клинкере. В лучших образцах белого портландцемента содержится не более 0,25—0,35% Fe₂O₃ и 0,005—0,0015% Mn₂O₃, хотя в ряде случаев цемент

достаточно высокой белизны получается, даже если в нем содержится до 0,7% Fe_2O_3 .

Белый цемент впервые был выпущен еще в 1910 г. В нашей стране в настоящее время производство белого и цветных декоративных цемента организовано на трех заводах: Щуровском, Таузском и Сасс-Тюбинском.

В качестве сырьевых компонентов для белого цемента применяются маложелезистые карбонатные породы, содержащие для класса А не более 0,15% и для класса Б не более 0,25% Fe_2O_3 . Такие карбонатные породы встречаются во многих районах Советского Союза: в Подмосковье, Среднем Поволжье, Казахстане, Армении, Азербайджане, Грузии, на Украине.

Более дефицитны глинистые компоненты, содержащие не более 1% оксидов железа. В производстве белого портландцемента для промышленных целей могут использоваться каолин первичный, отходы обогащения каолина, полукислые огнеупорные глины, туфогенные породы. Чтобы повысить силикатный модуль глинистых материалов, применяют тонкозернистые белые кварцевые пески, отходы кварцевого песка, которые получают при обогащении каолинов, и т. п. Как правило, песчано-глинистое сырье привозное.

Применять обогащенные каолины нерационально, так как для повышения силикатного модуля необходимо было бы вводить кварцевый песок в соотношении 1 : 1, то есть примерно в таком же количестве, в каком он содержится в первичном каолине. Мокрые отходы от обогащения каолина, в которых содержится меньше Fe_2O_3 и TiO_2 , чем в обогащенном каолине, по химическому составу вполне пригодны для белого цемента. Основной их недостаток — высокая влажность, поэтому они используются только летом. Сухие отходы обогащения содержат больше SiO_2 , и их необходимо было бы корректировать обогащенным каолином, что нерационально.

Из полукислых глин, менее огнеупорных, чем глины с повышенным содержанием Al_2O_3 , без корректировки могут применяться латненские.

Силикатный модуль белого портландцемента обычно колеблется в пределах 3,2—4,0, иногда подымаясь до 4,5. Коэффициент насыщения равен 0,85—0,88.

При меньшем коэффициенте насыщения снижается белизна, так как белит растворяет оксиды железа в большей степени, чем алит, а повышение КН затрудняет обжиг.

Глиноземистый модуль белого цемента колеблется в пределах 15—20, то есть в 10—20 раз выше, чем у обычного цемента.

Технологический процесс получения белого цемента имеет свои особенности.

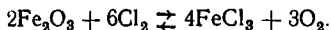
Как правило, исходные компоненты для производства белого цемента предварительно обогащают и сортируют. Если помол сырья осуществлять в обычных мельницах, футерованных стальными плитами и загруженных металлическими мелющими телами, то произойдет присадка железа и содержание Fe_2O_3 в клинкере повысится на 0,2—0,3%. Резко (примерно в три раза) увеличится и содержание марганца. Поэтому сырьевые мельницы футеруют особо прочным

и износостойким песчаником, а помол ведут с применением высокоглиноземистых уралитовых шаров.

Определенные трудности возникают и при обжиге клинкера. В связи с тем, что жидкая фаза клинкера состоит преимущественно из C_3A , содержание C_4AF не превышает 1—1,5% при малом количестве других плавней, расплав образуется лишь при температуре 1425—1450° С вместо обычных 1280—1300° С. Жидкая фаза характеризуется повышенной вязкостью и коротким интервалом температур между плавлением и застыванием. Поэтому обжиг приходится вести при температурах до 1600° С. Чтобы облегчить обжиг и увеличить количество жидкой фазы, необходимо вводить в шихту минерализаторы (лучше CaF_2 , Na_2SiF_6 и фосфогипс). Они понижают температуру образования жидкой фазы до обычных для цементных клинкеров пределов, ускоряют реакции в твердой фазе, улучшают условия кристаллизации алита, снижают длительность пребывания клинкера в зоне высоких температур. При этом уменьшается растворимость оксидов железа в белите и тем самым повышается белизна клинкера. Na_2SiF_6 способствует фиксации ионов железа в шестерной координации и, по данным Новочеркасского политехнического института, увеличивает белизну на 5%. Он также способствует более мелкой кристаллизации алита, что положительно сказывается на белизне. Обжиг необходимо производить на газообразном или жидком топливе, так как на твердом топливе присадка золы резко снизила бы белизну клинкера.

Вращающиеся печи нельзя футеровать хромомagneзитовыми или магнезитохромитовыми огнеупорами, содержащими такой интенсивный хромофор, как Cr_2O_3 . Поэтому печи футеруются только магнезитовым кирпичом, стойкостью которого равна 100 суткам.

Все же клинкер, выходящий из печи, имеет зеленоватый оттенок, и его надо отбеливать. Одним из способов отбеливания является введение в шихту галонидных соединений, которые удаляют часть железа в виде летучих хлоридов:



Этот способ предложил И. Я. Слободяник, но проверка его в производственных условиях не дала желаемых результатов. Это объясняется тем, что при наличии кислорода в газовой среде вращающейся печи эта реакция обратима.

Другой способ отбеливания — это перевод Fe_2O_3 и Mn_2O_3 в FeO и MnO , которые дают менее интенсивную окраску.

Установлено, что при 1500° С и выше происходит термическая диссоциация Fe_2O_3 и Mn_2O_3 с переходом их в Fe_3O_4 и Mn_3O_4 . Однако снижение температуры вызывает почти мгновенный обратный переход последних в соединения с более высокой валентностью.

Для того чтобы предотвратить обратный переход, был предложен способ «закалки» с помощью водяного отбеливания, который теперь применяется на Щуровском заводе и заключается в том, что клинкер непосредственно из зоны спекания через специальные отверстия попадает в водяной бассейн. Из бассейна клинкер цепным разгрузателем

выгружается на транспортер, которым подается в сушильный барабан. При этом в клинкере остается повышенное количество свободной извести, происходит также частичная гидратация. Белизна клинкера существенно повышается, но в крупных зернах наблюдается зональная окраска.

Перевод оксидов железа и марганца в соединения с более низкой валентностью может быть произведен также и восстановлением под действием СО при температуре 900—1100° С. Этот способ, разработанный С. С. Череповским и О. К. Алешиной, предусматривает отбеливание в газовой среде, которую получают, сжигая генераторный газ в специальной камере, откуда он подается в герметически закрытый с выгрузочного конца барабанный холодильник. Газ содержит менее 0,2% кислорода и более 5% СО.

Экспериментально проверен двухступенчатый способ отбеливания, предложенный А. Н. Грачьевым и А. П. Калашниковым. Он оказался очень эффективным. По этому способу клинкер с температурой 1400° С в течение 1—2 мин охлаждается в конвертированном газе, а затем окончательно охлаждается в воде. Водород и оксид углерода, выделяющиеся в процессе конверсии газа с водяным паром, в момент образования обладают высокой активностью и обуславливают переход железа из четверной в шестерную координацию. При этом белизна клинкера на 5% выше, чем при одном водяном отбеливании. Увеличивается белизна и при охлаждении клинкера в омагниченной воде.

Помол клинкера осуществляют уралитовыми шарами или шарами из хромоникелевой стали. Для интенсификации помола вводят ПАВ. В процессе помола добавляют гипс и белый диатомит (до 6%). Диатомит в процессе твердения связывает Ca(OH)_2 , предотвращая таким образом выцветообразование. Можно вводить до 10% белой инертной добавки.

Согласно ГОСТ 965—66, белый цемент выпускается трех сортов: высшего, БЦ-I и БЦ-II с коэффициентом яркости соответственно 80, 76, 72%. Коэффициент яркости определяется по отношению к белизне молочного стекла типа МС-14. Предусмотрены три марки белого цемента: 300, 400 и 500.

Цветные цементы. Основными способами изготовления цветных цемента являются следующие: 1) совместный помол белого или цветного клинкера с некоторыми щелочустойчивыми пигментами и природными красковыми рудами в количестве 0,5—10%; 2) помол цветных клинкеров, цвет которых является результатом введения в сырьевую смесь хромофоров.

Чтобы получить цветные цементы по первому способу, применяют такие щелочестойкие пигменты: охра — для желтого, сурик железный — для красного, железистоокисные пигменты — для желтого, коричневого, красного, оксид хрома — для зеленого, пиролюзит — для коричневого и черного, сажу — для черного, ультрамарин — для голубых тонов.

Из органических пигментов стойкими в щелочной среде являются голубой и зеленый фталоцианиновые, но из-за высокой стоимости применяются они очень редко.

Наиболее рационально использовать для цветных пигментов красковые руды — охру, бурый железняк, сурик-руды и марганцевые руды Чиатурского месторождения.

Большой эффект дает красный железооксидный пигмент — редоксайд, введение которого в количестве от 0,5 до 8% дает возможность получить широкую гамму цементов от розового до красного и терракотового. Даже дешевые и доступные природные пигменты, благодаря высокому расходу их на единицу веса цемента, обусловленному малой интенсивностью их цвета, увеличивают стоимость цемента и, как правило, снижают механическую прочность. Поэтому более перспективный способ получения окрашенного клинкера.

С. С. Череповский и О. К. Алешина установили, что термическая обработка порландцементного клинкера, содержащего 1,5—3% Fe_2O_3 , окрашивает цементы в кремовый цвет и цвет охры, по цвету соответствующие тем, которые получают при введении 3—7% охры-руды к белому цементу.

П. И. Боженков и Л. И. Холопова разработали способ окрашивания самих клинкерных минералов введением малых количеств хромофоров (от 0,5 до 1,5%). В качестве хромофоров они использовали хром, никель, марганец, кобальт. Была установлена высокая восприимчивость к окраске клинкеров белитового состава. Трехкальциевый силикат воспринимает окраску только в отдельных случаях, в частности при введении соединений кобальта. Носителем окраски, особенно в быстро охлаждающихся клинкерах, является и клинкерное стекло. Если добавить оксид хрома, получим зеленый, пероксид марганца — голубой, оксид кобальта — желтый цвет. Небольшие количества оксидов не только не снижают физико-механические свойства цементов, но и являются легирующими добавками.

Цветостойкость цементов из цветных клинкеров зависит от их минералогического состава. Поскольку при гидратации цементных минералов на поверхности зерен образуется гелевидная фаза и субмикроструктурные частицы гидратированных соединений, то происходит посветление. Особенно заметно это посветление в алитовых высокоалюминатных цементах. Для повышения цветостойкости затвердевшего цемента можно вводить при помоле клинкера небольшое количество (0,5—3%) соответствующих по цвету щелочестойких пигментов, мелкодисперсные частицы которых, адсорбируясь на поверхности цементных зерен, окрашивают гидратированные продукты.

Вместо оксидов хрома и марганца можно вводить бой хромомagneзитового кирпича и марганцевую руду. Перспективным является также и использование шлаков ферросплавных производств, содержащих хром, марганец. На основе феррохромового шлака электроплавкой получают белые или слегка зеленоватые цементы. Это связано с тем, что в электродуговых печах железо, хром и даже магний восстанавливаются до металлов. При грануляции такой расплава цементы имеют коэффициент яркости до 72%. Опытные партии таких цементов выпускались на некоторых заводах.

По ГОСТ 15825—70 предусмотрен выпуск цветных цементов: желтых, розовых, красных, коричневых, голубых, зеленых и черных.

В цветные цементы разрешается вводить стеарат кальция в количестве не более 1% массы цемента или до 2% CaCl_2 . Эти соединения придают декоративному слою цемента постоянную влажность и тем самым способствуют стабилизации цвета. Белый и цветные цементы обладают пониженной морозостойкостью, повышенными деформациями усадки, пониженной коррозионной стойкостью, что объясняется их минералогическим составом.

Портландцемент с умеренной экзотермией¹

Портландцемент с умеренной экзотермией так же, как и сульфатостойкий, изготавливается из клинкера строго нормируемого состава. Содержание высокоэкзотермичных минералов в нем ограничивается: C_3S — не более 50%, C_3A — не более 8%. От обыкновенного портландцемента он отличается замедленной интенсивностью твердения в первоначальные сроки. Однако это свойство не вызывает осложнений при строительстве, так как он применяется для возведения массивных гидротехнических сооружений, которые обычно вводятся в эксплуатацию через 2—3 года после начала строительства. Поэтому для таких сооружений нормируется не 28-суточная, а шестимесячная прочность бетона, которая превышает 28-суточную в 1,4—1,5 раза.

Стандартом на материалы для гидротехнического бетона предусмотрено, что тепловыделение цементов, предназначенных для массивных гидротехнических сооружений, должно быть не более 50 кал/г через трое суток и 60 кал/г через семь суток.

Снижения тепловыделения можно добиться не только применяя цемент с низкой экзотермией, но и уменьшая расход цемента в бетоне. Однако, по данным В. В. Стольникова, чтобы снизить тепловыделение на 10 кал/г, необходимо уменьшить расход цемента в среднем на 50 кг/м³, что приводит к снижению морозостойкости и водонепроницаемости.

В связи с тем, что цемент с умеренной экзотермией обладает повышенной сульфатостойкостью, он может применяться в водах со слабой минерализацией.

Магнезиальный портландцемент

Поскольку медленный прогресс гидратации периклаза вызывает значительные деформации и неравномерность изменения объема цементного камня, количество MgO в клинкере ограничивается 5%.

Однако еще в 30-е годы В. В. Серов доказал, что можно получить цемент, который содержит 8—10% MgO . При этом используют свойство алюмоферритов растворять MgO в количестве до 3%. При резком охлаждении клинкера от 1300° С часть MgO остается в виде стекла. Чтобы повысить количество стекловидной фазы в клинкере, рекомендуется во время обжига вводить пиритные огарки, а также минерализаторы CaF_2 или Na_2SiF_6 , которые меняют вязкость расплава и

¹ В настоящее время этот цемент исключен из ГОСТ 10178—62*.

способствуют выделению очень мелких кристаллов периклаза, которые не вызывают при гидратации неравномерности изменения объема.

Исследованиями установлено, что даже спустя 10—11 лет в магнезиальном цементе остаются зерна непрореагировавшего периклаза. В шлаковом магнезиальном портландцементе при длительном твердении обнаруживаются гидросиликаты магнезия.

В настоящее время на базе магнезиального клинкера выпускают только шлаковый магнезиальный цемент, содержащий от 30 до 50% гранулированного шлака. Шлаковый магнезиальный портландцемент обладает замедленным темпом нарастания прочности и пониженным пределом прочности при изгибе. Поэтому его не рекомендуется применять для конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по сопротивлению при изгибе и растяжении.

При низких положительных температурах твердение шлакового магнезиального цемента резко замедляется. Поэтому уже при температурах ниже 10°С необходимо производить искусственный подогрев.

По ГОСТ 310—60 испытание на равномерность изменения объема магнезиальных цементов надо производить в автоклавах при 21 ат в течение 3 ч.

Цементы с микронаполнителями

Производить смешанные портландцементы начали еще в 90-х годах XIX столетия. Как инертную добавку в такой цемент при помол вводили некоторое количество песка. Цемент применялся в основном для изготовления растворов.

Возможность применения тонкомолотых добавок к цементу объясняется тем, что цементные зерна размером более 40—60 мкм, обычно не гидратируются полностью и остаются как бы микронаполнителями в цементном камне. Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что эти зерна можно заменить измельченными горными породами или негранулированным доменным шлаком без существенного снижения прочности цемента. К микронаполнителям предъявляются определенные требования: они должны обладать высокой прочностью и плотностью, не иметь вредных примесей (SO_3 , органических веществ). При использовании рыхлых, малопрочных пород происходит более существенное снижение прочности.

Решающее влияние на свойства смешанных цементов оказывает способ их изготовления. Существует три схемы получения цементов с микронаполнителями: 1) совместный помол клинкера, гипса и микронаполнителя; 2) раздельный помол и последующее смешение; 3) двухступенчатый помол, при котором сначала размалывают клинкер с гипсом, а затем полученный цемент подвергается вторичному помолу с добавкой.

Хотя на практике чаще всего применяют первую схему как наиболее простую, лучшие результаты дает третья схема. Это объясняется тем, что твердый наполнитель оказывает сильное абразивное действие и повышает дисперсность цементных зерен. Поэтому при таком способе изготовления потеря прочности от введения микронаполнителя

будет в значительной мере компенсироваться большей активностью цементных зерен (табл. 58).

Таблица 58

Влияние способов изготовления смешанных цементов (30% микронаполнителя) на прочность растворов состава 1:3 (В/Ц = 0,43)
(по А. В. Волженскому и Л. Н. Попову)

Компоненты цементов	Способ изготовления	Удельная поверхность, см²/г	Предел прочности, кгс/см²				Автоклавная сработка при сжатии
			Нормальное твердение				
			7 суток		28 суток		
			изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	
Цемент чистый	—	2700	30	108	43	155	364
Цемент + песок	Простое смешение	2800	24	81	38	130	398
Клинкер + песок	Совместный помол	3400	40	111	52	160	382
Цемент + песок	Двухстадийный помол	3100	38	112	56	200	443
Цемент + известняк	Простое смешение	3400	21	58	31	102	340
Клинкер + известняк	Совместный помол	3000	24	71	39	107	401
Цемент + известняк	Двухстадийный помол	3500	30	132	48	204	443

Микронаполнители не являются инертными добавками. Они принимают некоторое участие в формировании структуры цементного камня: раздвигают зерна гидратирующего цемента и тем самым ускоряют гидратацию. На их поверхности выделяются гидратные новообразования высокой степени дисперсности. Такие микронаполнители, как известняки и доломиты, вступают во взаимодействие с алюминатными составляющими цемента. Как установлено исследованиями В. М. Колбасова, при нормальной температуре возникают карбоалюминаты: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. При пропаривании эти соединения распадаются, прочность при этом снижается. Кварцевый песок в нормальных условиях почти не взаимодействует с клинкерными материалами. Однако при автоклавной обработке он взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуя $\text{CSH}(\text{B})$ и гидрогранаты, которые обладают высокой прочностью и стойкостью. В связи с этим прочность цементов автоклавного твердения с кварцевым микронаполнителем значительно выше прочности исходных цементов.

Исследования взаимодействия отдельных клинкерных минералов с песком при автоклавной обработке показали, что прочность C_3S и C_2S при этом увеличивается, а прочность C_4AF снижается. Что касается C_3A , то он в чистом виде при автоклавной обработке дает нулевую прочность, а в присутствии песка прочность достигает 100 кгс/см^2 благодаря образованию гидрогранатов. Поэтому при автоклавной обработке желательно использовать в цементах с микронаполнителями клинкер с высоким содержанием минералов-силикатов и ограниченным содержанием минералов-плавней.

Влияние автоклавной обработки на прочностные показатели цемента с различными микронаполнителями показано в табл. 59. Для цемента автоклавного твердения наиболее целесообразно применять песчаный портландцемент, применять карбонатный портландцемент в этих условиях нерационально.

Таблица 59

Влияние автоклавной обработки на прочность цементного камня
с различными микронаполнителями ($B/C = 0,26$)
(по С. А. Мионову и др.)

Добавка	Содержание добавки, %	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²	
		Запаривание при 9 ат (3+6+3 ч)	28 суток нормального твердения
Кварц	0	675	648
	25	1171	590
	50	1105	365
	75	620	210
Известняк	0	675	648
	25	663	614
	50	523	408
	75	251	158
Шлак Каширской ГЭС	0	675	648
	25	600	586
	50	665	313
	75	668	152
Гранит	0	675	648
	25	664	572
	50	781	379
	75	445	208

В настоящее время песчаный портландцемент с 40% кварцевого песка выпускается на Акмянском цементном заводе и используется для производства асбестоцементных листов с применением автоклавной обработки. Если же в качестве добавок используются карбонатные наполнители (известняки, доломиты), желательно применять высокоалюминатные клинкеры. Такие цементы должны использоваться при нормальных условиях твердения. Цементы с микронаполнителями обладают меньшим тепловыделением, меньшими объемными деформациями, чем исходные портландцементы. Карбонатный портландцемент, кроме того, имеет более высокую пластичность и повышенную стойкость в условиях углекислой агрессии.

Цементы для строительных растворов

Для строительных растворов не рационально применять обычные портландцементы, обладающие высокой прочностью. Такие цементы обычно недостаточно пластичны, неудобноукладываемы. Они быстро загустевают, потому что кирпич отсасывает воду, не дают хорошего сцепления, образуют микротрещины, уменьшая влагонепроницаемость кладки. Поэтому наряду с цементом в строительные растворы вводится гашеная известь, глина или поверхностно-активные добавки, являющиеся пластификаторами и гидрофобизаторами.

В ряде стран выпускаются специальные кладочные цементы, содержащие клинкер и известь или доменный гранулированный шлак, а также воздухововлекающие добавки.

В настоящее время техническими условиями (МРТУ 21-19-69П) предусмотрен выпуск кладочных цементов и в нашей стране. Эти цементы выпускаются с максимальным использованием местных добавок (активных минеральных, доменного шлака, малощелочной пыли электрофильтров цементнообжигательных печей, микронаполнителей).

Предусмотрено четыре разновидности таких цементов: 1) не менее 30% клинкера и не более 70% известняка; 2) не менее 30% клинкера и не более 25% активной минеральной добавки и 45% известняка или кварцевого песка; 3) не менее 20% клинкера и не более 50% гранулированного доменного шлака и 30% активной минеральной добавки; 4) не менее 30% клинкера и не более 30% пыли клинкерообжигательных печей и 40% трепела.

Марка кладочных цементов — 150. Начало схватывания должно наступать не ранее 45 мин, конец схватывания — не позднее 18 ч. В такие цементы желательно вводить пластифицирующие ПАВ. Кладочные цементы применяются для строительных растворов и бетонов низких марок.

Цементы для защиты от радиационных излучений

Бетон и железобетон, которые применяют для защиты от радиационных излучений (γ -лучей и нейтронного излучения), должны обладать высокой плотностью, иметь повышенную объемную массу, высокое содержание связанной воды в цементном камне, а также иметь достаточную огнеупорность, так как при поглощении излучений температура в защитном бетоне поднимается до 700° С.

Цементы, которые применяют для защиты от ядерных излучений, должны иметь такой химико-минералогический состав, чтобы при твердении возникали новообразования с большим количеством связанной воды. К таким вяжущим относятся магнезиальный цемент (цемент Сореля), в котором при твердении образуются комплексные соли $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, сульфатно-шлаковые цементы, при твердении которых образуются гидросульфаталюминаты $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, глиноземистые цементы, дающие C_2AH_7 .

В состав портландцементов желателно вводить соединения бария, которые дают моноалюминат бария, повышающий одновременно и огнеупорность бетона.

В качестве заполнителей в таких бетонах применяют вещества с высокой объемной массой — железные руды (лимонит, магнезит), баритовую руду, металлический скрап, позволяющие получить бетон с объемной массой 4000—5000 кг/м³. Особенно желателно вводить лимонит, так как он состоит из гидроксида железа и тем самым повышает содержание химически связанной воды в бетоне. Очень хороши для биологической защиты и борсодержащие бетоны. Так как введение значительного количества бора резко снижает прочность цемента, водонерастворимые борсодержащие руды (датолит, колеманит) нужно вводить как заполнители или добавки в состав глины, обжигаемой на шамот.

Глава X

ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

§ 1. АКТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ

Активными минеральными добавками называют естественные породы вулканического или осадочного происхождения, а также искусственные силикатные материалы, которые в тонкоизмельченном виде при затворении водой самостоятельно не твердеют, но способны вступать во взаимодействие с воздушной известью при нормальной температуре, образуя вяжущие вещества. По своему составу эти добавки относятся к кислым.

Активные минеральные добавки вводят в известковые вяжущие и цементы, чтобы повысить их водостойкость и придать им специальные качества. Активные минеральные добавки делятся на природные и искусственные. Природные добавки, в свою очередь, подразделяются на вулканические и осадочные.

К добавкам вулканического происхождения относятся вулканический пепел, вулканический туф, трасс, пемза. Вулканический пепел образуется при извержении вулканов, когда мельчайшие пылеобразные частицы лавы относятся в виде туч и выпадают на землю, образуя обломочно-рыхлую породу. Пепел содержит более 60% пылеватых частиц, а также пемзовидный песок и щебень. В результате вторичных процессов пепел может уплотняться, образуя туф — пористую камневидную породу с объемной массой в куске 1200—1500 кг/м³. Сильно метаморфизированные уплотненные туфы называются трассами. Объемная масса трассов — 1800—2000 кг/м³. Поризованная газами, выделяющимися при извержении, лава образует пемзу — легкую породу с объемной массой около 500 кг/м³. Добавки вулканического происхождения часто называют пуццоланами.

По химическому составу добавки вулканического происхождения являются алюмосиликатами. Содержание SiO₂ в них колеблется от 45 до 70%, Al₂O₃ — от 10 до 20%. В них присутствуют щелочно-

земельные (2—6) и щелочные оксиды (3—8%), а также гидратная вода. Состоят вулканические добавки из видоизмененного стекла и кристаллических составляющих (алюмосиликатов цеолитового характера, полевого шпата, авгита). Стекло по своему составу сходно с полевошпатным.

Так как расплавленная магма распыляется газами, которые выделяются при взрыве, затвердевшие стекловидные частицы обладают высокой внутренней поверхностью. Наибольшей известностью пользуются итальянские пуццоланы и рейнский трасс. В нашей стране породы вулканического происхождения распространены в Крыму, на Кавказе и Дальнем Востоке. В цементной промышленности наиболее широко используется карадагский трасс.

К добавкам осадочного происхождения относятся диатомит, трепел, опока, глиежи. Диатомит представляет собой легкую малопрочную породу светло-серого или желтоватого цвета. Эта порода органического происхождения и состоит преимущественно из мельчайших панцирей диатомитовых водорослей, представляющих собой водный кремнезем — опал. В наиболее чистых диатомитах содержится до 94% кремнезема, а также примеси (глинистые вещества, кристобалит, карбонаты, песок).

Трепел по внешнему виду мало отличается от диатомита. Считают, что трепелы образовались из диатомитов в результате метаморфизма, при котором растворились панцири и выделились шарики вторичного опала и халцедона. Как правило, трепелы содержат 3—10% глинозема, различное количество карбонатов и до 6—8% воды.

Опоки — это более тяжелые и плотные, чем трепелы, породы, сцементированные кремнистым веществом. По составу они близки к трепелам.

Объемная масса перечисленных пород в куске в зависимости от степени уплотнения и количества примесей колеблется от 400 до 1600 кг/м³, причем наименьшей объемной массой обладают диатомиты, наибольшей — опоки. Природная влажность диатомитов и трепелов в осенне-весенний период достигает 40—50%, снижаясь летом до 15—25%. Сухие диатомиты и трепелы отличаются повышенной гигроскопичностью. В воде они легко распускаются. Эти породы широко распространены в Советском Союзе.

Глиежи — это обожженные глинистые породы, образовавшиеся при самовозгорании угольных пластов. По составу и свойствам они весьма неоднородны. Активной составляющей в глиеже является метакаолинит. Прочность глиежей в зависимости от условий, в которых они образовались, колеблется от 200 до 600 кгс/см². В глиежах может находиться вредная примесь — несгоревший уголь. В нашей стране глиежи распространены в Узбекистане и Кузбассе.

К активным минеральным добавкам искусственного происхождения относятся глины, активные кремнеземистые отходы, горелые породы, кислые золы и топливные шлаки, зола-унос.

Глины — это обожженные глинистые материалы. Еще во время Киевской Руси как активная гидравлическая добавка применялся бой гончарных изделий и кирпича (так называемая цемянка). Однако

гидравлическая активность цемянок невысока. Значительно большей активностью обладают специально обожженные при температуре 600—800° С глины, так называемые глины. Если обжигаются мергелистые глины, то температура обжига должна быть несколько выше, чем при обжиге некарбонизированных глин. Глины, полученные из мергелистых глин, иногда обладают и некоторой гидравлической активностью.

Активные кремнеземистые отходы получают при производстве сульфата или хлорида алюминия путем обработки дегидратированной глины серной или соляной кислотой. Глинозем при этом растворяется, а кремнезем остается. В кремнеземистых отходах, которые иногда называют сиштофами, содержится неразложившаяся глина, сульфат или хлорид алюминия. В отходах содержится 80—90% активного кремнезема. Недостаток отходов — непостоянный состав и большое количество серного ангидрида.

Горелые породы — это обожженные глины, которые остались после самовозгорания терриконов. Они неоднородны по составу, поэтому применять их нужно с осторожностью.

Топливные золы и шлаки являются минеральными отходами от сжигания каменного и бурого угля, сланцев и торфа. Шлаки — это спекшиеся отходы размером более 0,3—0,5 мм. Рыхлые дисперсные материалы с частицами менее 0,3 мм называются золами. Химический и фазовый состав зол и шлаков зависит от вида угля, способа шлакозолоудаления, типа топок.

При сжигании каменных углей и антрацитов получают золы и шлаки, в которых содержится большое количество Fe_2O_3 и обожженных глинистых минералов. При сжигании бурых углей железа содержится меньше. Эти две разновидности шлаков и являются активными минеральными добавками.

При сжигании сланцев с высоким содержанием мергелей (Эстония) получают золы и шлаки с повышенным содержанием CaO (от 10 до 40%), способные к самостоятельному твердению. Зола-унос образуется после сжигания пылевидного топлива и улавливается электрофильтрами. В ее составе преобладают SiO_2 и Al_2O_3 . Вследствие высокой дисперсности золу-унос не надо молоть. Она обладает низкой водопотребностью. Однако ее гидравлическая активность значительно ниже, чем активность других добавок. Химический состав некоторых активных добавок приведен в табл. 60.

По ГОСТ 6269—63 минеральные добавки считаются активными, если они обеспечивают конец схватывания теста, приготовленного на основе добавки и извести-пушонки, не позднее семи суток после затворения, а образцы из этого теста будут водостойкими не позднее трех суток после конца схватывания.

Количество извести, поглощенное добавкой из известкового раствора в течение 30 суток, должно быть для диатомитов, трепелов и опок не менее 150, глинежей — не менее 30, пеплов, туфов, пемз — не менее 50 и трассов — не менее 60 мг CaO на 1 г добавки.

Добавки не должны содержать более 3% сульфатных и сульфидных соединений в пересчете на серный ангидрид. Однако поглощение

Химический состав и активность минеральных добавок

Наименование добавки	Химический состав, %								Актив-ность, мг СаО на 1 г добавки
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Щелочи	Потери при про-каливании	
Природные вулканиче-ского проис-хождения									
Карадагский трасс	71,4	11,1	1,4	2,8	—	3,9	11,8	120	
Душанбинский туф	55,29	10,98	4,82	14,20	1,71	1,17	—	11,84	50—60
Нальчикский пепел	70,4	12,1	1,7	5,3	—	3,2	6,9	50—90	
Природные осадочного происхождения									
Брянский трепел	74,19	8,97	2,17	2,52	0,79	0,35	—	7,96	300
Вольская опока	81,40	7,69	4,08	0,87	1,19	0,24	—	3,15	300
Киситибский диатомит	91,73	1,55	1,09	0,83	0,56	0,57	—	3,94	300
Глиеж	75,2	13,2	4,7	1,4	0,9	0,7	—	2,5	30—50
Искусствен-ные									
Сиштоф	79	3,7	—	—	2,0	—	13,7	380	
Глинит	69,4	14,4	7,9	2,6	1,9	1,3	2,3	70—80	
Зола-унос	45	20—38	5—20	3—6	05—3	1—3	—	3—10	50—70

известно не может однозначно свидетельствовать об активности добавки. Существует еще ряд методов определения активности — по растворимому SiO₂, по прочности на изгиб и сжатие образцов, состоящих из 80% добавки и 20% извести-пушонки (к этой смеси добавляется 3% гипса сверх 100%). Кроме активности существенным показателем, влияющим на качество пуццолановых цементов, является водопотребность добавок. Чем ниже водопотребность, тем выше и воздухостойкость цементов на их основе.

§ 2. ПРИРОДА АКТИВНОСТИ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Природа и причины активности гидравлических добавок зависят от их фазового состава. По виду вещества, определяющего механизм связывания СаО, добавки можно разделить на три группы.

К первой группе относятся добавки, активность которых определяется наличием аморфного кремнезема (трепела, опоки, диатомиты, сиштофы).

Кремнезем в этих добавках находится в водной, наиболее активной форме. Строение поверхностного слоя в этих добавках характери-

зается расположением тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, только частично связанных с объемной структурой. Свободные углы этих тетраэдров, выходящие

на поверхность, представляют собой гидроксильные группы $-\overset{\textstyle |}{\text{Si}}-\text{OH}$.

Поэтому вопреки существовавшему ранее мнению об адсорбционных связях между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и поверхностью добавок происходит химическое взаимодействие, что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований. Реакция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с пуццоланами начинается с поверхности зерен и постепенно идет вглубь. Поэтому чем больше дисперсность добавки, тем больше извести она может связать. В результате реакции образуются гидросиликаты тоберморитовой группы, по химическому составу близкие к $(0,8-1) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Одно-

временно за счет разрыва связей $-\overset{\textstyle |}{\text{Si}}-\overset{\textstyle \cdot}{\text{O}}-\overset{\textstyle |}{\text{Si}}-\text{O}-$ в тетраэдрах кремнезема вследствие гидролиза образуются новые группы $-\overset{\textstyle |}{\text{Si}}-\text{OH}$,

которые обеспечивают дальнейшее протекание реакции. Гидросиликаты образуются в виде гелевидных продуктов с размером первичных кристаллов 100—250 Å. Они имеют ясно выраженное пластинчатое или волокнистое строение.

Следует отметить, что не только водный кремнезем проявляет активность по отношению к CaO . Тонкоизмельченный песок, поверхность которого в результате деформаций аморфизирована, также способен взаимодействовать с известью, особенно при повышенных температурах.

Ко второй группе относятся добавки, содержащие продукты обжига глинистых веществ (глиниты, горелые породы, глиежи, золы-уноса). В результате обжига при температурах 600—800° С в глинах образуются активные SiO_2 и Al_2O_3 или метакеолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Метакеолинит вступает в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуя гидрогеленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также гидросиликат кальция типа CSH(B). При повышении температуры обжига происходит перестройка метакеолинита с частичным отщеплением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а потом кристаллизация муллита и крестобалита, которые являются малоактивными. В золах и шлаках, в зависимости от температуры сжигания топлива, наряду с аморфизированным глинистым веществом, муллитом и $\beta\text{-SiO}_2$ образуются также кремнеземисто-глиноземистое или железистое стекло. Так как золы содержат значительное количество малоактивных веществ, их гидравлическая активность обычно невысока. Лишь в условиях автоклавной обработки они проявляют достаточную активность.

К третьей группе относятся добавки, представляющие собой быстроохлажденную магму (пеплы, туфы, пемзы, трассы). Природа гидравлической активности этих добавок еще окончательно не установлена. Некоторые зарубежные ученые связывают активность этих добавок с содержанием в них воды. Однако вода может входить в состав видоизмененного стекла в виде кристаллизационной и

адсорбционно-связанной. Такая вода не может обусловить активность. Только вода, входящая в кристаллиты стекла в виде групп OH^- , может определять гидравлическую активность, так как она расщатывает кристаллиты и делает их податливыми к взаимодействию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при этом образуется $\text{CSH}(\text{B})$. Исследованиями также установлено, что цеолиты, входящие в состав вулканических пород, способны к обмену щелочей на ионы Ca^{2+} . Однако при этом решетка цеолита сохраняется, и поэтому нарастание прочности этими реакциями объяснить нельзя.

Наряду с гидратированным стеклом в вулканических породах содержится и негидратированное стекло. Это стекло реагирует с известью аналогично реакциям, происходящим при щелочной активизации шлаков. При этом в зависимости от концентрации извести и количества глинозема в стекле могут образовываться гидроалюминаты кальция C_4AH_x , гидрат геленита C_2ASH_8 или гидрогранаты $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{8-2x}$. Таким образом, активность вулканических стекол связывается не с цеолитами, а с гидратированным и негидратированным стеклом. Кристаллические составляющие, в том числе и гидратированные, на активность вулканических добавок существенно не влияют.

§ 3. ПУЦЦОЛАНОВЫЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Пуццолановым портландцементом называется вяжущее, получаемое при совместном помоле (или раздельном с последующим смешением) портландцементного клинкера, кислой активной минеральной добавки и необходимого количества гипса.

В зависимости от вида добавки ее содержание в пуццолановом цементе будет различным. Чем активнее добавка, тем меньше ее вводится. Согласно ГОСТ 10178—62* добавки осадочного происхождения вводятся в количестве от 20 до 30%, а добавки вулканического происхождения, глинисты, глиежи и золы — от 25 до 40%.

Наиболее рационально использовать высокоактивные добавки, так как большое количество малоактивной добавки, необходимое для полного связывания извести, значительно снижает прочность цемента.

Процесс производства пуццоланового портландцемента состоит из сушки активной добавки и дозирования ее для подачи в цементные мельницы для одновременного помола. Сушка добавки производится в сушильных барабанах. Если такие добавки, как трепела и опоки, содержат большое количество глинистых веществ, их можно дегидратировать при температуре 600—700° С, что повышает их активность. Рациональная температура сушки вулканических добавок устанавливается экспериментально. При использовании добавок осадочного происхождения производительность мельниц возрастает на 5—10%, а при использовании добавок вулканического происхождения (туфов и особенно трассов) — остается неизменной.

Использование местных добавок снижает себестоимость цемента на 0,2—0,8% на каждый процент добавки.

Обычно применяют открытый цикл помола. Однако, если добавка по размалываемости мало отличается от клинкера, можно применять

сепараторные мельницы. Трепел и диатомит можно вводить и непосредственно в бетонную смесь. Для этого добавки распускают в воде, получая трепельное или диатомовое молоко, которое вводят в бетонную смесь вместо воды затворения.

Можно производить также мокрый помол клинкера с добавкой и гипсом. Получаемый цементный шлам влажностью 35—40% направляя в бассейны, снабженные пневматическими или механическими перемешивающими устройствами. Из этих бассейнов шлам перекачивают прямо в бетономешалки. Недостаток этого способа в том, что шлам необходимо использовать в течение 3—4 ч.

Твердение пуццоланового цемента происходит в результате совокупности процессов гидратации минералов цементного клинкера и взаимодействия новообразований с активными компонентами добавок. В начальный период твердения происходит в основном гидратация клинкерных минералов. Скорость гидролиза и гидратации клинкерных минералов в пуццолановом цементе выше, чем в обычном цементе из того же клинкера, так как активная добавка, связывая известь, снижает ее концентрацию в жидкой фазе. Кроме того, содержание воды в тесте из пуццоланового портландцемента на весовую единицу клинкера больше, чем в тесте из обычного портландцемента, что также способствует более быстрой гидратации.

Снижение концентрации извести в жидкой фазе приводит к понижению основности гидратированных соединений. Вместо высокоосновных гидросиликатов типа C_2SH_2 образуются низкоосновные типа $CSH(B)$. Неустойчивыми являются и высокоосновные гидроалюминаты, вместо которых образуются гидроалюминаты типа $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$.

В результате взаимодействия между новообразованиями и активными добавками в первую очередь образуется $CSH(B)$, а в зависимости от характера добавки — гидрогеленит и гидрогранаты (при тепло-влажностной обработке). Если вводить такие добавки, как туфы, глиежи, глины, то может образоваться и дополнительное количество гидроалюминатов и гидросульфалюминатов, что необходимо учитывать при изготовлении сульфатостойкого пуццоланового портландцемента.

Возникшие новообразования, как правило, выделяются в субмикроструктурном состоянии. Новообразований с ярко выраженной кристаллической структурой в твердеющем пуццолановом портландцементе почти не содержится. Это влияет на деформативные свойства цемента. Даже самые активные гидравлические добавки не связывают известь полностью. Поэтому в цементном камне из пуццоланового портландцемента даже через 6—12 месяцев твердения содержится 2—5% несвязанного $Ca(OH)_2$.

Поскольку реакции пуццоланизации происходят только во влажной среде, воздушное твердение пуццолановых цементов, особенно в первые сроки, противопоказано.

Свойства пуццолановых портландцементов. Пуццолановые портландцементы по своим свойствам несколько отличаются от обычных портландцементов. Некоторые их свойства

зависят от вида активной добавки, поэтому в паспорте на пуццолановые портландцементы обязательно указывается вид добавки.

Плотность пуццолановых портландцементов несколько ниже плотности рядовых портландцементов и равна $2,7\text{--}2,9\text{ г/см}^3$. Объемная масса в рыхлом состоянии равна $800\text{--}1100\text{ кг/м}^3$ и в уплотненном состоянии — $1200\text{--}1500\text{ кг/м}^3$, причем для цементов с добавками осадочного происхождения она ниже, чем для цементов с добавками вулканического происхождения.

Водопотребность пуццолановых портландцементов с добавками осадочного происхождения значительно выше (до 35%), а цементов с добавками вулканического происхождения мало отличается от водопотребности обычных портландцементов. Высокая водопотребность трепельных и диатомитовых портландцементов приводит или к увеличению дозировки воды, или к увеличению расхода цемента для сохранения нужной подвижности бетонных смесей. В первом случае снижается прочность бетона, во втором — увеличиваются усадочные деформации и тепловыделение, а также стоимость бетона.

Водоотделение у пуццолановых цементов ниже, чем у портландцемента. По срокам схватывания они не отличаются от портландцемента. Установлено, что клинкера с повышенным содержанием свободной извести дают пуццолановые портландцементы, которые характеризуются равномерностью изменения объема. Это объясняется тем, что при твердении такого цемента активные добавки связывают извесь в гидросиликаты кальция.

Бетоны на пуццолановых портландцементах характеризуются повышенной усадкой и набуханием. Это обусловлено, во-первых, тем, что в цементном камне содержится повышенное количество гелевидной составляющей, и, во-вторых, тем, что количество разветвленных капиллярных пор в нем также значительно больше из-за повышенной водопотребности. Поэтому во время твердения происходит усадка гелевидной составляющей и испарение воды из капилляров, что вызывает стягивающие напряжения. Особенно большая усадка у трепельного портландцемента, у трассового и зольного портландцементов она такая же, как и у портландцемента.

Пуццолановые цементы имеют марки 200, 300 и 400. По темпу нарастания прочности они отстают (особенно в ранние сроки) от портландцемента. В дальнейшем при твердении в воде прочность пуццоланового цемента повышается и нередко превосходит прочность исходного портландцемента не только на изгиб, но и на сжатие. Пластичные бетонные смеси на пуццолановых цементах по прочности отстают от бетонов на портландцементе той же марки. При твердении на воздухе рост прочности резко замедляется. В сухом, жарком климате пуццолановые цементы применять не рекомендуется. Тепловлажностная обработка оказывает более сильное интенсифицирующее действие на пуццолановые цементы, чем на портландцемент, так как реакция пуццоланизации ускоряется. При пониженных температурах твердение практически прекращается, поэтому зимой применять их не рекомендуется.

К отрицательным свойствам пуццолановых портландцементов

относятся также их относительно низкая морозостойкость, низкая стойкость к переменному увлажнению и высушиванию. При использовании пуццолановых портландцементов, содержащих плотные добавки, снижение морозостойкости становится менее заметным.

Пуццолановый портландцемент характеризуется меньшим тепловыделением, чем обычный портландцемент. Однако уменьшение тепловыделения не пропорционально количеству введенной добавки. Это объясняется тем, что, во-первых, реакции пуццоланизации также являются экзотермическими, а, во-вторых, клинкерная часть цемента с добавками гидратируется намного быстрее. Поэтому тепловыделение пуццолановых цементов нельзя даже ориентировочно определить расчетом, его определяют только экспериментально. Вследствие пониженного тепловыделения этот цемент используют в массивном гидротехническом бетоне.

Бетоны на пуццолановых портландцементов имеют повышенную водонепроницаемость благодаря набуханию гелевидных составляющих, к тому же при одинаковой с обычным портландцементом весовой дозировке объем цементного теста будет примерно на 10% большим.

Высокая водонепроницаемость и связывание значительного количества извести в низкоосновные гидросиликаты обеспечивает повышенную стойкость пуццолановых портландцементов в мягких водах.

Более стойким оказывается пуццолановый портландцемент и в сульфатных водах, так как в нем мало $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и высокоосновных гидроалюминатов, которые, реагируя с гипсом, образуют этtringит. Однако при получении сульфатостойкого цемента необходимо учитывать, что введение вулканических добавок, глинистых, содержащих повышенное количество активного глинозема, вызывает образование дополнительного количества гидроалюминатов и, как следствие, гидросульфалюминатов. Поэтому для получения сульфатостойкого пуццоланового портландцемента ограничивают и круг минеральных добавок, причем в составе клинкера должно быть не более 8% C_3A . Для получения такого цемента могут применяться кремнеземистые добавки и добавки, в которых содержится не более 2% растворимого глинозема.

Детальные исследования по изучению сульфатостойкости пуццолановых цементов с добавками глинистых и глиежа проведены в Узбекистане (И. С. Канцельский, Ю. Т. Ташпулатов). В результате этих исследований установлено, что для снижения количества активного глинозема необходимо повышать температуру обжига каолиновых глиня до 900°C . В настоящее время в среднеазиатских республиках выпускается глиежпортландцемент, стойкий в сульфатных и пресных водах.

Органические минеральные кислоты и угольная кислота разрушают пуццолановый портландцемент так же, как и обычный.

Пуццолановый портландцемент рекомендуется применять для бетонных и железобетонных конструкций подводных и подземных частей сооружений, особенно тогда, когда необходима повышенная стойкость против мягких вод и водонепроницаемость. Желательно применять пуццолановый цемент для наземных конструкций, которые

находятся в условиях повышенной влажности, но не подвергаются частому замораживанию. Можно использовать пуццолановые портландцементы в сборных конструкциях, которые подвергаются пропариванию и автоклавированию.

Пуццолановый портландцемент используют также в подводных и подземных сооружениях, если требуется повышенная сульфатостойкость. В этом случае он служит лучше сульфатостойкого цемента. Но если сооружение находится в зоне с переменным уровнем агрессивных вод, применять можно только сульфатостойкий портландцемент.

Не рекомендуется применять пуццолановый портландцемент в районах с сухим климатом, в цехах с пониженной влажностью воздуха, сооружениях, подвергающихся систематическому замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию, а также использовать при пониженных температурах (ниже 10°C) без искусственного обогрева.

§ 4. ИЗВЕСТКОВО-ПУЦЦОЛАНОВЫЕ, ИЗВЕСТКОВО-ГЛИНИТНЫЕ И ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Известково-пуццолановые, известково-глинитные и известково-зольные цементы относятся к местным бесклинкерным вяжущим. Они характеризуются относительно низкой прочностью и невысокой морозостойкостью. Согласно СНиП I-B, 2—69 эти цементы испытываются в растворах жесткой консистенции и делятся на марки 25,50, 100 и 150.

К известково-пуццолановым цементам относятся цементы, которые получают при совместном помоле извести и активной минеральной добавки осадочного или вулканического происхождения (за исключением глинежа).

К известково-глинитным относятся цементы, получаемые совместным помолом обожженной глины (глинита) или глинежа и извести.

К известково-зольным относятся цементы, получаемые при совместном помоле сухой золы с известью или тщательном смешении тех же компонентов, но помолотых раздельно.

Содержание извести в этих цементах колеблется в широких пределах и определяется активностью минеральной добавки, а также условиями, в которых будет служить цемент. Чем активнее добавка и чем выше требования к воздухостойкости, тем больше извести должно быть в цементе. Чаще всего извести содержится 15—30%. Однако, чтобы повысить воздухостойкость, рекомендуется вводить до 50% извести. Желательно использовать негашеную молотую известь вместо гидратной, так как это улучшает прочность и другие свойства вяжущих материалов. Все эти вяжущие обладают подобными свойствами.

В процессе твердения вяжущих возникают низкоосновные гидросиликаты с основностью 0,8—1,5, а также гидрогелениты (особенно в условиях пропаривания). В глинит-цементах из мергелистых глин и зольных цементах, кроме реакций пуццоланизации, протекают также реакции гидратации алюминатов, силикатов и алюмоферритов, которые в небольших количествах входят в их состав. Так как реак-

ция образования гидросиликата происходит только во влажной среде, на воздухе с относительной влажностью 50—60% твердение практически прекращается. В сухой среде прочность может снижаться. Низкая воздухоустойчивость объясняется тем, что новообразования, которые возникают в гелевидном состоянии, при высыхании дают большую усадку, в результате чего образуются микротрещины и ослабляется сцепление между цементным камнем и заполнителем. Кроме того, вследствие карбонизации коллоидных гидросиликатов образуются порошкообразные CaCO_3 и кремнезем, что еще больше нарушает связь между частицами.

Особенно низкой воздухоустойчивостью обладают цементы на основе добавок осадочного происхождения.

Для повышения воздухоустойчивости рекомендуется введение в цемент гипса, добавок-ускорителей (CaCl_2) в количестве 1—2% от веса вяжущего, добавление 15—25% портландцемента, повышенная дозировка извести.

При повышенной дозировке извести образуются гидросиликаты с основностью 1,5—2,0. Они более стойки к высушиванию и карбонизации. Кроме того, в цементах с повышенным количеством извести карбонизации в первую очередь подвергается свободная известь, которая образует CaCO_3 , предохраняющий гидросиликаты от преждевременного разложения углекислотой.

Резко повышает воздухоустойчивость и прочность, пропаривание и особенно автоклавная обработка. При тепловлажностной обработке происходит кристаллизация части гелевидных образований и усадочные деформации при высыхании уменьшаются.

Морозостойкость известково-пущолоановых вяжущих и бетонов на их основе также невелика и характеризуется 10—20 циклами.

Известково-пущолоановые, глинитные и зольные цементы характеризуются замедленным темпом роста прочности при пониженной температуре, медленным схватыванием. Водостойкость этих цементов высокая. Мягкие и сульфатные воды, действуя на них, почти не вызывают коррозии. В кислых водах и водах, содержащих углекислый газ, эти цементы нестойки.

При хранении на складе активность вяжущих резко снижается, поэтому их рекомендуется использовать в течение 2—4 недель после изготовления. С экономической точки зрения наиболее рационально производить известково-пущолоановые и зольные цементы. Организация же производства глинит-цементов более сложна, так как для этого требуется специальный обжиг глин. При изготовлении зольных цементов следует учитывать большое разнообразие зол и разные свойства их. Чаще всего сырьем служат золы, которые образуются после сжигания многозольных видов топлива — бурых углей, торфа.

При сжигании твердых видов топлива в пылевидном состоянии при температурах 1400—1600° С активность зол снижается. Кроме того, если в золе есть CaO , он при этой температуре пережигается, а это вызывает неравномерность изменения объема. Вредные деформации могут возникать и в том случае, когда в золах содержится повышенное количество сульфида кальция.

Хорошие вяжущие материалы получают из сланцевых зол Эстонской ССР. Минеральная часть этих сланцев содержит наряду с глиной значительное количество карбоната кальция, поэтому после сжигания сланцев образуется повышенное количество однокальцевого алюмината и двухкальцевого силиката. Из этих сланцев получают сланцезольные вяжущие — кукурмиты.

При сжигании сланцев на колосниковых решетках получается кукурмит обыкновенный с прочностью в растворе жесткой консистенции 25—50 кгс/см^2 , а при добавке к нему 20% трепела или 30% глини — кукурмит обыкновенный улучшенный с прочностью 50—100 кгс/см^2 .

При сжигании сланцев в пылевидном состоянии при температуре 1200—1300° С получается кукурмит гидравлический с активностью 100—200 кгс/см^2 , при добавке к нему трепела или глини — кукурмит гидравлический улучшенный с активностью 200—300 кгс/см^2 .

Известково-пуццолановые, глинистые и зольные цементы рекомендуется применять для кладки стен подвальных помещений, возведения неотчетственных подводных сооружений, а также для изготовления стеновых блоков с обязательной тепловлажностной обработкой.

Глава XI

ШЛАКИ И ШЛАКОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Шлаки — это отходы, образующиеся в условиях высоких температур в результате физико-химического взаимодействия компонентов исходных твердых материалов (топлива, руды, плавней) и газовой среды. Среди промышленных отходов шлаки занимают одно из первых мест, уступая по объему лишь отходам горнодобывающей промышленности.

В год выпускается более 50 млн. *т* доменных, около 20 млн. *т* сталеплавильных, свыше 4 млн. *т* ферросплавных и примерно 90 млн. *т* топливных шлаков и зол. В зависимости от происхождения шлаки делятся на две большие группы: металлургические и топливные.

Хотя примеси, присутствующие в рудах, и неорганическая часть топлива по своему минералогическому составу схожи и состоят, в основном, из кварца, глинистых минералов, полевых шпатов, карбонатов, сульфатов и сульфидов, однако соотношение между отдельными компонентами варьирует в широких пределах. Поэтому шлаки различных производств резко отличаются друг от друга по химическому составу. В зависимости от температурных условий и состава сырьевых материалов могут быть выделены следующие процессы образования шлаков и зол:

1) без появления расплава — в результате реакций в твердой фазе. В таких условиях образуются пылевидные золы и шлаки при сжигании малокалорийных видов топлива с низким содержанием соединений железа и шлаки алюмотермических процессов;

2) в присутствии расплава — в результате взаимодействия расплава с твердыми фазами. Так образуется большинство топливных отходов (от сжигания торфа, сланцев, каменного или бурого угля), а также высокоосновные мартеновские шлаки.

Общее для обеих групп шлаков то, что их образование происходит обычно в слабоокислительной среде, поэтому они содержат трехвалентное железо и марганец, а также сульфаты. Состав этих шлаков неоднороден;

3) при полном расплавлении исходных компонентов. В таких условиях образуются большинство металлургических шлаков, топливные шлаки при удалении их в виде расплавов, фосфорные шлаки.

Большая часть этих шлаков образуется в восстановительной среде и поэтому в их составе преобладают закисные соединения железа, марганца и сульфиды. Эти шлаки однородны по химическому составу. В зависимости от режима охлаждения и химического состава жидкие шлаки при застывании имеют различную степень кристаллизации. При быстром охлаждении водой, воздухом или паром образуются гранулированные, преимущественно стекловидные шлаки, при медленном охлаждении они кристаллизуются, но и тогда содержат определенное количество стекловидной фазы.

К числу наиболее изученных и применяемых в промышленности относятся металлургические шлаки. Топливные шлаки и золы используются значительно меньше.

§ 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ШЛАКОВ

Металлургические шлаки делятся на шлаки черной и цветной металлургии. К первым относятся доменные, сталеплавильные, шлаки ферросплавов, ко вторым — медеплавильные, никелевые, полиметаллические.

Доменные шлаки. Среди шлаков наибольшее значение имеют доменные. Выход шлака на 1 т чугуна составляет в настоящее время 0,4—0,6 т.

Для удаления примесей, содержащихся в руде, и золы топлива в шихту вносят флюсы — известняки, доломиты и марганцевую руду. Образующийся расплав регулирует также содержание в чугуне полезных компонентов — кремния и марганца и частично освобождает его от серы и фосфора. Для того чтобы расплав легко удалялся из домны, его вязкость в температурном интервале 1400—1600° С должна быть в пределах 2—6 пз.

Наиболее благоприятным составом расплава является такой, в котором содержание основных оксидов ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}$) составляет 42—52%, а кислых оксидов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) — 46—55%. Чем больше в коксе серы, тем больше CaO должно быть в расплаве. Четыре оксида CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и MgO составляют около 95% валового состава шлака. MnO содержится от 2 до 4%, оксидов железа — не более 1%.

В зависимости от химического состава руды и кокса составы шлаков для заводов южных, центральных и восточных районов страны

различны. На заводах южных и центральных районов страны используются шлаки с относительно низким (6—10%) содержанием Al_2O_3 , MgO (до 5%) и повышенным содержанием CaO и сульфидной серы. Для шлаков Урало-Кузнецкого бассейна, работающих на богатых глиноземом рудах и малосернистом кузнецком или карагандинском топливе, характерно повышенное содержание Al_2O_3 (до 14—20%) и низкое содержание MnO и сульфидной серы.

Намечается постепенное изменение состава шлаков, связанное с освоением новых месторождений железных руд, широким внедрением кислородного дутья, применением офлюсованного агломерата, отказом от дорогостоящего плавня — марганцевой руды. Уменьшится также выход шлака до 250—300 кг на тонну чугуна.

Одно из главных изменений в составе доменных шлаков — это увеличение содержания MgO и снижение содержания CaO . На многих заводах Донбасса и Приднепровья количество MgO в шлаке повысится с 2—3 до 5—7%, центральных районов — до 9—14%, Урала и Сибири — до 12—18%.

Различные оксиды, входящие в состав шлака, по-разному влияют на его свойства.

CaO в количестве от 30 до 55% повышает гидравлическую активность шлаков и снижает вязкость расплава. Но если количество CaO превышает 49—50%, шлаки рассыпаются из-за перехода $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$ при охлаждении.

Al_2O_3 содержится в количестве 6—15%, он также способствует повышению активности шлаков, особенно в присутствии CaO .

MgO входит в те же соединения, что и CaO . По данным НИИЦе-мента и Южгипроцемента, MgO в количестве до 10% повышает гидравлические свойства шлаков. При увеличении содержания MgO до 18% происходит заметное снижение активности. Если MgO содержится свыше 18%, может возникнуть явление неравномерности изменения объема цемента.

SiO_2 (28—38%) является необходимым компонентом шлака для образования силикатных и алюмосиликатных соединений. Если содержится много SiO_2 , гидравлические свойства шлака резко ухудшаются, а вязкость расплава повышается. Высококремнеземистые шлаки даже при медленном остывании сохраняют стекловидную структуру.

MnO снижает вязкость расплава и повышает его кристаллизационную способность. В небольшом количестве (до 2—3%) он почти не влияет на гидравлическую активность. Если MnO содержится свыше 4%, заметно ухудшаются гидравлические свойства, что объясняется повышением устойчивости шлаковых стекол в щелочной среде. Однако, как показали исследования, при горячем ходе доменной печи и повышении содержания глинозема можно получить шлаки с хорошей гидравлической активностью и относительно высоким содержанием MnO (ферромарганцевый шлак, шлак зеркального чугуна).

Железо обычно присутствует в виде FeO в количестве 1—3%, на гидравлические свойства не влияет, но снижает температуру появления расплава и его вязкость.

С е р а, как правило, находится в виде сульфидов кальция, железа, марганца. Присутствие сульфида кальция положительно влияет на гидравлические свойства. Большое количество сульфидов железа и марганца может вызвать саморассыпание.

TiO_2 обычно содержится в незначительных количествах и на свойства шлаков не влияет. Только на Нижне-Тагильском и Чусовском металлургических заводах в шлаке ванадиевого чугуна содержится до 10% TiO_2 , а в шлаках передельных чугунов — до 3,5—4,0. Исследование высокотитанистых шлаков показало, что они характеризуются пониженной гидравлической активностью, шлакопортландцемент на этих шлаках имеет прочность на 20—85% меньшую, чем шлакопортландцемент на обычном шлаке, а после пропаривания набирает лишь 47—64% марочной прочности при норме 70%.

В зависимости от соотношения основных и кислых оксидов шлаки делятся на основные и кислые. К основным относятся шлаки, имеющие модуль основности больше единицы, к кислым — шлаки с модулем основности меньше единицы.

$$M_o = \frac{CaO\% + MgO\%}{SiO_2\% + Al_2O_3\%}.$$

Минералогический состав шлака зависит от условий охлаждения и химического состава. Исходный шлаковый расплав имеет ионное строение. В расплаве в зависимости от температуры и химического состава могут присутствовать простые ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}), анионы кислорода и серы, а также комплексные анионы, содержащие кислород, кремний и алюминий. Катионы и комплексные анионы дают группировки, причем, чем выше температура, тем проще строение комплексных анионов и группировок. При максимальном перегреве возникают более простые группировки (SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$), которые соответствуют силикатам и алюмосиликатам островной структуры (ортосиликатам кальция, магния, ранкиниту, мелилитам).

При снижении температуры происходит усложнение группировок, появляются комплексные ионы с замкнутыми группами $[Si_3O_9]^{6-}$, соответствующие кольцевым метасиликатам, бесконечная вязь $[SiO_2]_n$, которая соответствует каркасным силикатам (анортиту, нефелину).

При медленном охлаждении сначала выделяются сульфиды кальция и марганца. В дальнейшем ход кристаллизации расплава определяется химическим составом, исходной температурой и скоростью охлаждения. При равновесной кристаллизации конечными продуктами будут следующие фазы: ортосиликат кальция, ранкинит (C_3S_2), псевдоволластонит (CS), геленит (C_2AS), анортит (CAS_2) и тридимит. На практике равновесные условия не достигаются даже при медленном охлаждении.

При резком охлаждении в шлаке содержится преимущественно стекловидная фаза. Но и тогда в шлаках содержится определенное количество кристаллической фазы, которая представлена дендритными или точечными выделениями ольдгамита — CaS .

В основных шлаках южных и центральных районов СССР обычно присутствуют также двухкальциевый силикат в β -форме, мелилиты и ранкинит. Мелилиты являются изоморфным рядом твердых растворов, конечными фазами которого являются геленит C_2AS и окерманит C_2MS_2 . Кристаллизуются они обычно в виде табличек. В кислых шлаках Урала и Востока часто выделяются окерматит, псевдоволластонит, а если содержание Al_2O_3 велико, то и анортит. Если же MgO содержится больше 8%, могут встречаться и другие силикаты кальция и магния: мервинит C_3MS_2 и монтичеллит CMS , а иногда и диопсид CMS_2 . В титанистых шлаках Урала содержится перовскит ($CaTiO_3$).

Сталеплавыльные шлаки. Хотя объем выпуска стали несколько превышает объем выпуска чугуна, сталеплавыльные шлаки используют меньше, так как их выход составляет лишь 7—10% веса стали.

При мартеновском способе плавки стали шлак формируется за счет окисления примесей шихты специально вводимыми раскислителями и растворения флюса. В процессе плавки состав шлака изменяется. Шлаки, выпускаемые в начале плавки, имеют малую основность и содержат до 20—30% FeO и не более 25—30% CaO . Шлаки, выпускаемые в середине и в конце плавки, характеризуются высокой основностью и меньшим содержанием FeO .

Мартеновские шлаки не гранулируются, а сливаются в отвал. Средние пробы шлаков из отвалов характеризуются высоким модулем основности (от 1,2 до 2,4), низким содержанием SiO_2 (15—30%) и Al_2O_3 (2—10%), повышенным количеством RO -фазы (суммы $MgO + FeO + MnO$). Высокоосновные мартеновские шлаки полностью кристаллизуются и не содержат стекла. Состав кристаллической фазы мартеновских шлаков сложнее, чем у доменных шлаков. В наиболее высокоосновных шлаках может содержаться C_3S , а также β - C_2S , периклаз, в менее основных — α' - и β - C_2S , мервинит, RO -фаза (твердый раствор FeO , MnO , MgO , Fe_2O_3 в периклазе), алюмоферриты кальция, монтичеллит и низкоосновные силикаты кальция и магния.

Ваграночные шлаки резко отличаются от мартеновских. В них больше SiO_2 и меньше CaO и MgO . Модуль основности их колеблется от 0,8 до 0,15. Они хорошо гранулируются, но даже при медленном охлаждении содержат большое количество стекловидной фазы. Кристаллическая фаза шлаков состоит из пироксенов, анортита, а иногда и сульфидов железа и марганца.

Шлаки ферросплавов в зависимости от выплавляемого продукта могут иметь разный состав. Шлаки феррохрома и феррованадия высокоосновные, содержат мало Al_2O_3 и по фазовому составу состоят преимущественно из γ - C_2S . При охлаждении такие шлаки распадаются.

Шлаки ферробора имеют модуль основности, близкий к 1, содержат много SiO_2 и CaO . Основной кристаллической фазой в них является псевдоволластонит. Шлаки ферромолибдена наиболее кислые, модуль основности их составляет 0,1—0,06, содержание SiO_2 в них превышает 60%. При охлаждении они почти полностью застывают в стекло.

Шлаки цветной металлургии. К шлакам цветной металлургии относятся шлаки, полученные при выплавке меди, никеля и других цветных металлов. Их выход обычно превышает выход металла в 10—25 раз. Шлаки цветной металлургии — это крупная потенциальная сырьевая база промышленности строительных материалов, особенно районов Алтая и Казахстана.

Шлаки цветной металлургии содержат от 30 до 45% SiO_2 , от 14 до 47% FeO и 5—23% CaO . Их обычно гранулируют, чтобы хоть частично утилизировать тепло расплава. Гранулированные шлаки состоят преимущественно из стекла. В отвальных шлаках содержится 20—40% стекла, а кристаллическая фаза представлена в основном пироксенами, а также магнетитом и сульфидами.

Шлаки электротермического производства фосфора, хотя и относятся к шлакам химического производства, но по своему составу очень близки к доменным шлакам. Это основные или нейтральные шлаки, характеризующиеся высоким содержанием CaO и SiO_2 при незначительном (до 3,5%) содержании Al_2O_3 . Гранулированные фосфорные шлаки, кроме стекла, содержат некоторое количество псевдоволластонита. Отвальные, кроме псевдоволластонита, содержат ранкинит, флюорит (CaF_2) и силикофосфаты.

Топливные шлаки и золы, как уже указывалось ранее, по своему составу очень разнообразны, что зависит как от вида топлива, так и от способа его сжигания. При жидком удалении золы топлива получают гранулированные шлаки, в которых наблюдается восстановление соединений трехвалентного железа до двухвалентного. В пылевидных золах и кусковых шлаках, как правило, преобладает оксидная форма железа и сохраняется несгоревшее топливо. Буроугольные золы содержат больше Al_2O_3 , а торфяные и сланцевые — CaO . По фазовому составу гранулированные шлаки содержат железистое стекло, а пылевидные очень разнообразны и могут содержать дегидратированное глинистое вещество, капельки стекла, муллит, несгоревший уголь, сланцевые золы — оксид кальция, сульфаты кальция и калия, силикаты, алюминаты и алюмоферриты.

Химический состав металлургических и топливных шлаков некоторых заводов Советского Союза приведен в табл. 61.

§ 2. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛАКОВ

О том, что некоторые доменные гранулированные шлаки в тонкоизмельченном состоянии способны при затворении водой медленно схватываться и с течением времени твердеть, давая камень невысокой прочности, знали еще в XIX в. В конце XIX и начале XX в. молотые шлаки стали добавлять к портландцементу, получая таким образом шлакопортландцемент. Тогда же стали применять как активизаторы твердения шлаков известь и гипс. В настоящее время шлакопортландцемент выпускается в Советском Союзе и в большинстве стран мира. Количество шлака в нем по различным стандартам колеблется от 25 до 85%. В мировом производстве цемента доля шлакопортландцемента

Таблица 61

Химический состав металлургических шлаков

Завод	Шлак	Содержание оксидов, %										M ₀	Содержание стекла, %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	SO ₃	S	P ₂ O ₅	CaF ₂	
1. Доменные шлаки Центра и Юга «Азовсталь»	Латейный, гранулированный	37,15	8,95	—	0,40	43,88	5,04	0,47	4,40	—	—	—	1,08
	Передельный	38,98	6,92	—	0,57	44,72	3,89	2,06	3,68	—	—	—	1,08
	Гранулированный	36,49	8,42	0,19	0,63	49,32	1,3	2,28	2,06	—	—	—	1,13
	Отвальный	37,80	9,42	0,29	—	47,10	1,46	0,58	3,8	—	—	—	1,03
Востока и Урала Челябинский Ново-Кузнецкий	Гранулированный	37,87	11,02	0,35	0,51	39,89	5,88	1,75	1,01	0,59	—	—	0,93
	»	36,47	12,57	—	3,73	39,01	4,87	2,74	0,76	0,45	—	—	0,89
	Отвальный	36,37	11,92	0,64	2,3	38,73	4,56	3,02	1,15	0,32	—	—	0,90
2. Сталеплавильные «Серп и Молот» «Станколит»	Мартеновский, отвальный	22,74	1,48	2,95	12,36	39,07	12,28	8,5	0,63	0,23	—	—	2,12
	Отвальный, ваграночный	39,45	10,71	1,05	6,3	35,12	1,6	4,51	0,67	—	—	—	0,73
	Ваграночный, гранулированный	42,70	13,53	0,35	5,1	32,14	0,77	5,42	0,09	0,32	—	—	0,58
3. Шлаки ферросплавов	Шлаковая мука	25,67	7,57	0,56	1,30	48,66	7,37	1,73	0,38	0,05	—	—	1,68
	Производство феррохрома	35,00	1,87	0,63	0,82	52,71	6,90	0,08	—	—	—	—	1,62
Производство феррованадия	Шлаковая мука	35,00	1,87	0,63	0,82	52,71	6,90	0,08	—	—	—	—	1,62
	Шлаковая мука	35,00	1,87	0,63	0,82	52,71	6,90	0,08	—	—	—	—	1,62

Производство ферро- романа	Отвалный	68,48	13,79	—	12,25	2,50	2,90	—	—	—	—	—	0,06	—
4. Шлаки цветной металлургии														
Печенганикель	Гранулированный	40,36	10,25	1,78	32,18	4,62	8,69	—	1,31	0,51	—	—	—	45
Южураникель	»	43,15	9,09	1,16	14,58	23,34	8,10	0,58	0,43	0,24	—	—	—	99
Карабашский ме- деллавильный	»	35,26	6,28	нет	47,70	6,59	0,89	—	2,42	0,61	—	—	—	98
Балхашский меде- плавильный	Отвалный	40,76	9,53	5,46	28,16	12,76	1,19	—	1,25	0,35	—	—	—	25
5. Шлаки электро- термического про- изводства фосфора														
Волгоградский	Гранулированный	37,51	2,38	0,24	0,39	48,76	2,26	—	0,85	—	3,57	2,28	1,28	
химкомбинат														
Чимкентский фос- форный	»	42,67	3,02	0,30	0,27	44,72	2,90	—	0,60	—	1,03	3,64	1,04	
6. Топливные шла- ки														
Шлаки и зола Донецкого антрацита	»	47,36	23,52	нет	18,12	4,45	1,75	—	0,34	—	—	—	—	
Печорского	Пылевидный	41,72	21,63	10,58	2,84	3,36	1,20	—	0,81	—	—	—	—	
антрацита	Гранулированный	60,40	22,88	нет	8,96	4,08	2,82	—	0,87	—	—	—	—	
Кузнецкого	»	58,09	29,69	0,26	7,01	3,11	0,94	—	0,21	—	—	—	—	
Угля														
Зола торфя- ная	Пылевидная	67,14	8,74	9,00	—	87,8	1,13	—	сл.	—	—	—	—	
Шатурской ГЭС														
Вильнюсской ГЭС	»	36,43	6,88	8,50	—	36,33	2,61	—	1,95	—	—	—	—	
Зола сланцевая Прибалтийской ГЭС	»	29,26	7,68	5,82	—	45,18	4,15	—	3,90	—	—	—	—	

составляет около 20%. Выпускаются также, но в значительно меньших количествах, и другие шлаковые вяжущие (известково-шлаковые, сульфатно-шлаковые). Однако для всех этих вяжущих материалов используют в основном доменные гранулированные шлаки. Шлаки других производств используют очень редко.

Активность шлаков зависит от многих причин. Подавляющее большинство шлаков при нормальных температурных условиях почти не проявляет активности при взаимодействии с водой. При пропаривании и особенно автоклавировании часть из них начинает проявлять гидравлические свойства.

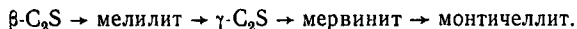
Как правило, стекловидная часть шлаков более активна. Однако это правило не распространяется на все шлаки. Например, как показали исследования Н. А. Торопова и Б. В. Волконского, высокоглиноземистые шлаки, которые при медленном охлаждении дают низкоосновные алюминаты кальция, в стекловидном состоянии обладают значительно меньшей активностью, чем в кристаллическом. Доменные шлаки Юга при относительно меньшем количестве стекловидной фазы способны к самостоятельному твердению в то время, как состоящие почти на 100% из стекла кислые шлаки Урала и Востока проявляют гидравлическую активность лишь в присутствии активизаторов. Следовательно, гидравлическая активность шлаков зависит не только от соотношения стекловидной и кристаллической фаз, но также и от их состава.

Из кристаллических минералов, содержащихся в шлаках, гидравлической активностью в чистом виде обладает лишь β - C_2S . Другие минералы либо совсем не гидратируются, либо гидратируются в нормальных условиях лишь с поверхности и практически не твердеют. Однако при тепловой обработке и особенно в присутствии активизаторов большинство из них проявляет вяжущие свойства.

γ - C_2S , не твердеющий в нормальных условиях, начинает проявлять гидравлические свойства при автоклавной обработке, при этом образуется $C_2SH(A)$ или $C_2SH(C)$. Добавка молотого песка увеличивает прочность, способствуя кристаллизации $CSH(B)$. Ранкинит $3CaO \cdot 2SiO_2$ при очень тонком измельчении медленно гидролизуются и при нормальных условиях. В условиях автоклавной обработки при давлении 15—40 атм и особенно при одновременном введении $Ca(OH)_2$ и молотого песка он твердеет. При этом образуется $C_2SH(A)$ и $CSH(B)$. Геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, практически инертный при обычных температурах, в присутствии $Ca(OH)_2$ гидратируется и в обычных условиях дает гелевидные новообразования в виде гидрата геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$, а при автоклавной обработке — гидрогранаты. Окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, также инертный в обычных условиях, под воздействием оксида кальция и особенно в автоклаве дает гидросиликаты типа C_2SH_2 и гидросиликаты магнезия. Псевдоволластонит и анортит в присутствии $Ca(OH)_2$ также обнаруживают способность к твердению.

По данным Б. Н. Виноградова, систематизировавшего результаты собственных исследований и данные других авторов, гидравлическая активность шлаковых минералов (явная или потенциальная, прояв-

ляющаяся при введении активизаторов и в условиях тепловой обработки) убывает в следующем ряду:



Однако шлаковые минералы составляют лишь незначительную часть гранулированных шлаков. Основой шлака является шлаковое стекло. Шлаковые стекла, за исключением некоторых основных стекол, в нормальных условиях гидратируются весьма слабо. Введение в шлаковые стекла небольших количеств щелочей или сульфатов возбуждает их скрытые гидравлические свойства.

Различают щелочную, сульфатную и смешанную активизацию шлаков. В качестве щелочных активизаторов используют известь, портландцементный клинкер, отщепляющий известь в процессе твердения. В последние десятилетия внедряются в производство вяжущих материалов и такие щелочные активизаторы, как сода, растворимое стекло, щелочесодержащие отходы химических производств. В качестве сульфатных активизаторов применяют гипс или ангидрит. При смешанной активизации известь и гипс вводят одновременно.

Гидравлическая активность синтетических стекол исследовалась многими учеными. Больше всего исследовались стекла в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, изучалась также система $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и часть четверной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$, содержащая 5% MgO . При этом применялись как щелочные ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ и портландцемент), так и сульфатные ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) активизаторы.

Стекла в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ можно получить лишь при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ менее 1,2:1. Такие стекла дают невысокую прочность даже в присутствии активизаторов и при тепловлажностной обработке. Переход к тройной системе существенно увеличивает гидравлическую активность как в условиях нормального твердения, так и при тепловлажностной обработке.

Максимальную прочность по данным многочисленных исследователей имеет стекло следующего состава $\text{CaO} - 50\%$, $\text{SiO}_2 - 31\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 19\%$. На тройной диаграмме выделены три области, в которых находятся стекла, дающие при щелочной и сульфатной активизации максимальную прочность. Содержание CaO во всех стеклах колеблется от 45 до 50%. Первая область *A* (рис. 58) характеризуется отношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ от 15 до 8 и попадает в поле кристаллизации моноалюмината кальция. Для шлаковых цементов эта область значения не имеет, так как на основе высокоглиноземистых шлаков, выпускаемых в незначительном количестве, производится лишь глиноземистый цемент.

Вторая область *B* соответствует отношению $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ от 1,5 до 2,7 и попадает в нижнюю часть поля кристаллизации геленита. При твердении стекол таких составов возникает кристаллический сросток из гидрогеленита, являющегося основным продуктом гидратации.

Третья область *C*, расположенная на границе полей кристаллизации геленита и двухкальциевого силиката с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ от 0,3 до 0,9, наиболее близка к реальным составам промышленных шлаков. Высокая прочность, присущая стеклам этой области, объяс-

няется в первую очередь гидролизом и гидратацией кристаллитов состава ортосиликата и возникновением цементирующего вещества с преобладанием субмикросталлических гидросиликатов кальция.

При сульфатной активизации обычно преобладают новообразования в виде гидросульфоалюминатов кальция. При автоклавной обработке область наиболее активных стекол смещается в поле кристаллизации ранкинита и двухкальциевого силиката, захватывая лишь небольшой участок поля кристаллизации геленита. В этих условиях полезно ограничение содержания Al_2O_3 в пределах 5—12%.

Активность стекол, содержащих небольшое количество MgO , не ниже, а в ряде случаев даже несколько выше активности стекол, не содержащих его. Это объясняется тем, что MgO увеличивает скорость гидролиза и гидратации. Однако введение значительного количества MgO снижает гидравлическую активность.

В связи с тем, что состав шлака зависит в первую очередь от вида сырья и технологических особенностей получения того или иного металла, а вяжущие

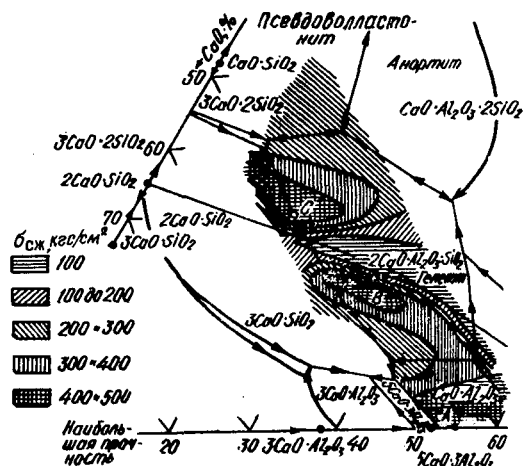


Рис. 58. Показатели прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ стекол тройной системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, активизированных портландцементным клинкером (возраст 28 суток).

свойства шлаков для металлургов имеют второстепенное значение, при использовании шлаков приходится для каждого из них подбирать оптимальные условия активизации и твердения.

Между процессом гидратации шлаковых стекол и процессами коррозии стекла есть некоторые общие черты. Как известно, согласно современным воззрениям стекло содержит ионные группировки $[SiO_4]^{4-}$; $[AlO_4]^{5-}$ и др. К этим группировкам примыкают обычно ионы-модификаторы, связанные значительно слабее. Под действием воды на активные участки шлакового стекла происходит обмен ионов-модификаторов на ионы водорода, и на поверхности стекла образуется пленка из гидратированного кремнезема. В воду переходит некоторое количество ионов Ca^{2+} , однако даже при гидратации в течение нескольких месяцев концентрация $Ca(OH)_2$ в растворе не превышает 0,06—0,08 г/л, что явно недостаточно для стабилизации даже наиболее низкоосновных гидратированных соединений. Пленка из гидратированного кремнезема предотвращает поступление воды в глубинные области стекла. Если же в воду ввести $Ca(OH)_2$, то между гидратированным кремнеземом и $Ca(OH)_2$ происходит взаимодействие с образованием гидросиликатов кальция. Кроме кристаллитной части стекло

содержит и аморфную часть, состоящую преимущественно из кремнезема и глинозема. Под действием активизаторов происходит перестройка этой части. При этом образуются гидроалюмосиликаты. Образование устойчивых гидросиликатов и гидроалюмосиликатов сопровождается разрушением пленки гидратированного кремнезема. Обнажаются глубинные участки стекла, и гидратация продолжается.

При введении в качестве активизатора соды вначале образуются растворимые гидросиликаты натрия, а потом уже гидросиликаты кальция. При сульфатной активизации сульфат кальция взаимодействует с глиноземом, известью и водой с образованием гидросульфалюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, способствующих твердению шлаковых цементов.

Введение небольших количеств активизаторов создает своеобразный толчок, нарушающий термодинамически неустойчивое состояние шлакового стекла, и в дальнейшем происходит самопроизвольная перестройка компонентов стекла с образованием гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция, обуславливающих схватывание и твердение всей системы. Этим твердение шлаков отличается от твердения кислых активных гидравлических добавок, в которых новообразования возникают лишь в результате прямого взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с активным кремнеземом и глиноземом гидравлической добавки.

При щелочной активизации доменных шлаков под влиянием небольших количеств извести или портландцемента при обычных температурах создаются такие условия, когда могут возникнуть лишь низкоосновные гидросиликаты кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$ и гидрат геленита C_2ASH_8 . Если же в доменный шлак ввести значительное количество извести (25—40%) или портландцемента (50—60%), то возникают условия для образования более высокоосновных гидросиликатов.

Исследованиями А. В. Волженского, В. П. Виноградова и других ученых установлено, что на основные и нейтральные шлаки при нормальном твердении лучшее активизирующее действие оказывает увеличенная дозировка гипса при малой добавке щелочного активизатора. При тепловлажностной обработке желательное увеличенное количество извести при небольшой добавке гипса.

Для кислых гранулированных шлаков с повышенным количеством глинозема, твердение которых происходит по гидрогранатно-гидросиликатной схеме, оптимальной является известково-гипсовая активизация с преобладанием извести. При автоклавной обработке таких шлаков желательно вводить молотый песок, что способствует образованию большего количества низкоосновных гидросиликатов.

Мартеновские шлаки и шлаки феррохрома и феррованадия при обычных температурах не твердеют. В отсутствие активизаторов при автоклавной обработке они дают новообразования в виде гидросиликатов типа $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и гидрогранатов. Введение извести и гипса снижает прочность при автоклавировании. Однако совместное введение извести, гипса и молотого песка увеличивает прочность вследствие образования тонкодисперсных гидросиликатов. Мартеновские шлаки, содержащие белит или некоторое количество алита и алюмоферрита, способны к самостоятельному твердению.

§ 3. ГРАНУЛЯЦИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Грануляция доменных шлаков должна предотвратить образование инертных соединений и зафиксировать активное состояние минералов, находящихся в расплаве. Как уже указывалось ранее, в стекловидном состоянии доменные шлаки обладают повышенной активностью, кроме того, как показали исследования С. Д. Огорокова, при грануляции основных шлаков двухкальциевый силикат стабилизируется в β -форме, что также повышает активность шлака.

Очень важным фактором, влияющим на гидравлическую активность доменных шлаков, является также и температура расплава в момент грануляции. По данным П. Н. Семеновкера и М. Г. Кашперского, если температура расплава ниже $1380\text{--}1400^\circ\text{C}$, шлаки обладают низкой активностью. Грануляция при температуре расплава $1420\text{--}1460^\circ\text{C}$ резко повышает активность, повышение же температуры расплава до 1600°C снова вызывает некоторое снижение активности. По данным Л. Блондио снижение температуры расплава с 1538 до 1479°C снизило активность шлака на 40% . Следовательно, для каждого шлака в зависимости от его химического состава и способа грануляции существует оптимальная температура расплава.

На металлургических заводах Советского Союза в настоящее время применяются мокрый способ грануляции в бассейнах и полусухой способ грануляции на барабанных, гидроударных или гидрожелобных установках. На большинстве заводов работают установки внедоменной грануляции, то есть установки, к которым шлак подвозится в шлаковозных ковшах. При этом он успевает охладиться до $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$. На Криворожском металлургическом заводе работает установка придоменной грануляции, где огненно-жидкий шлак поступает на грануляцию непосредственно из печи. В этом случае температура расплава достигает $1480\text{--}1500^\circ\text{C}$.

При мокром способе грануляции шлак из ковшей выливается в бассейны, где происходит резкое охлаждение расплавленной струи водой. На 1 т шлака при этом расходуется $2\text{--}2,5\text{ м}^3$ воды. Недостаток способа — высокая влажность гранулята (более 20%), что затрудняет перевозки (особенно в зимнее время), хранение в открытых складах, а также вызывает дополнительный расход тепла на сушку.

При барабанном способе грануляции жидкий шлак из шлаковозного ковша сливается в приемную ванну, из которой поступает на наклонный грануляционный желоб, в который через специальные сопла подается вода под давлением до 6 ат . Охлажденный шлак с водой попадает на грануляционный барабан, разбивается лопастями барабана и отбрасывается на приемную площадку склада. При полете происходит дальнейшее охлаждение шлака. Влажность шлака при барабанном способе колеблется от 5 до $10\text{--}15\%$. Недостатком способа является то, что при полете шлака происходит интенсивное нитеобразование.

Значительно большее распространение получил гидрожелобный способ грануляции, при котором шлак из приемной ванны попадает в наклонный грануляционный желоб длиной до 10 м , к верху которого подводится вода под давлением $8\text{--}10\text{ ат}$. Чтобы получить силь-

ные струи воды, используют специальные сопла либо трубы со шелевидными отверстиями. Расплав подхватывается мощными струями воды, разбивается ими на гранулы и попадает на приемную площадку. При этом способе грануляции отсутствует нитеобразование. Влажность шлака составляет при этом от 4 до 12%.

В установке придоменной грануляции шлак непосредственно из домны по шлаковому желобу поступает в грануляционный желоб, куда подается вода под давлением 7—8 ат через специальную много-сопловую насадку. Из желоба гранулированный шлак выносится водой в пульпоприемник, откуда пульпонасосом подается по трубопроводам на склад. Влажность шлака составляет 8—12%.

Способ грануляции влияет и на активность шлака. Шлаки мокрой и полусухой грануляции более активны, чем шлаки сухой грануляции. От способа грануляции зависит и такой важный технологический показатель, как размалываемость. Шлаки мокрой грануляции, имеющие меньшую объемную массу, размалываются лучше, чем шлаки полусухой грануляции. Шлаки придоменной грануляции размалываются лучше, чем шлаки внедоменной грануляции. Зависимость некоторых свойств шлаков от способа грануляции видна из табл. 62.

Таблица 62

Свойства гранулированных шлаков в зависимости от способа грануляции

Грануляционные установки	Способ грануляции	Температура расплава, °С	Влажность шлака, %	Объемная масса, кг/м³
Кузнецкая	Барабанный	1200—1350	5—6	1200—1300
Макеевская	Бассейновый	1350	18—25	900—1000
»	Гидрожелобный	1300	3—6	1000—1100
Криворожская	»	1250—1350	8—12	1200—1250
»	Придоменный	1470—1500	8—12	900—1100

§ 4. ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Шлакопортландцементом называется гидравлическое вяжущее, получаемое путем совместного тонкого измельчения портландцементного клинкера и гранулированного доменного шлака с добавлением небольшого количества гипса. Количество шлака в шлакопортландцементе должно быть не более 60%. Количество гипса в пересчете на SO_3 не должно превышать 3,5%.

Кроме рядового шлакопортландцемента выпускается быстротвердеющий шлакопортландцемент, количество шлака в котором должно быть в пределах 30—50%, а также магнезиальный шлакопортландцемент, в котором применяется магнезиальный портландцементный клинкер и то же количество шлака.

Качество гранулированных шлаков, применяемых для производства шлакопортландцемента, регламентируется ГОСТ 3476—60. Основные требования к шлакам приведены в табл. 63.

Технические требования к доменным гранулированным шлакам

Показатели	Основные шлаки			Кислые шлаки		
	I сорт	II сорт	III сорт	I сорт	II сорт	
					I группа	II группа
Модуль основности $\frac{\text{CaO}\% + \text{MgO}\%}{\text{SiO}_2\% + \text{Al}_2\text{O}_3\%}$, не менее	1	1	1	0,9	0,7	0,6
Модуль активности $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3\%}{\text{SiO}_2\%}$, не менее	0,25	0,20	0,12	0,40	0,30	0,50
Содержание MnO, %, не более	2	4	3	2	4	2

Главной характеристикой шлаков служит модуль основности и модуль активности. Однако такая характеристика не отражает роли отдельных оксидов в проявлении активности шлаков. Поэтому в настоящее время НИИЦементом и Южипроцементом разрабатывается новый стандарт, в котором вместо модульной характеристики шлаков применяется коэффициент качества, более точно отражающий роль отдельных оксидов. В зависимости от содержания MgO коэффициент качества определяется по разным формулам.

При содержании MgO менее 10% коэффициент качества определяется по формуле

$$K = \frac{\text{CaO}\% + \text{Al}_2\text{O}_3\% + \text{MgO}\%}{\text{SiO}_2\% + \text{TiO}_2\%},$$

а при содержании MgO более 10% по формуле

$$K = \frac{\text{CaO}\% + \text{Al}_2\text{O}_3\% + 10}{\text{SiO}_2\% + \text{TiO}_2\% + (\text{MgO}\% - 10)}.$$

Таким образом, в числителе коэффициента качества стоят оксиды, повышающие гидравлическую активность, а в знаменателе — снижающие ее. Учитывается также и то, что при содержании MgO до 10% он оказывает положительное, а при большем содержании — отрицательное влияние. Величина коэффициента качества должна быть для шлаков I, II и III сорта соответственно не ниже 1,65; 1,5; 1,2. Содержание Al_2O_3 в шлаках I и II сорта должно быть не ниже 8%, в шлаке III сорта содержание Al_2O_3 не нормируется.

Помимо требований к доменным гранулированным шлакам в стандарт включаются также требования к электротермофосфорным гранулированным шлакам, которые уже в настоящее время применяются в качестве добавки в портландцемент на заводах Казахстана и Сред-

ней Азии. В связи с тем, что эти шлаки содержат незначительное количество Al_2O_3 и MgO и они не оказывают влияния на активность шлаков, коэффициент качества для характеристики этих шлаков не применяется. Оценка качества этих шлаков производится по содержанию CaO (не менее 43%) и SiO_2 (не менее 40%).

На свойства шлакопортландцемента оказывает влияние и минералогический состав клинкера. По мнению В. И. Сатарина, О. П. Мchedлова-Петросяна и Н. И. Кочара, для получения шлакопортландцемента лучше всего применять слабоспеченный клинкер с повышенным содержанием (до 5—7%) свободной извести. По данным В. А. Кинда и С. Д. Огорокова, желателен клинкер с повышенным содержанием минералов-силикатов и высоким КН.

Исследования, проведенные в НИИЦементе и Южгипроцементе, показали, что для интенсивного роста прочности шлакопортландцемента в ранние сроки при использовании основного шлака желателен клинкер, содержащий 50—60% C_3S и 8—10% C_2A , а при использовании кислых шлаков — клинкер, содержащий более 60% C_3S .

Технологический процесс производства шлакопортландцемента включает изготовление цементного клинкера, подготовку гранулированного шлака, совместный помол клинкера, шлака и гипса. Шлакопортландцемент может выпускаться также и на помольных установках.

Гранулированный шлак предварительно должен подвергаться сушке до остаточной влажности, не превышающей 1—2%. Сушка шлака производится либо в сушильных барабанах, либо в установках кипящего слоя. Сушка шлака должна происходить при температурах, исключающих его рекристаллизацию, то есть не выше 700° С. Однако, по данным М. И. Стрелкова, малоактивные шлаки можно сушить и при более высокой температуре, что повышает их активность.

Наиболее существенное влияние на прочность шлакопортландцемента оказывает тонкость помола, а также применяемая схема помола. По размалываемости основные шлаки, особенно мокрой грануляции, близки к клинкеру. Кислые шлаки, характеризующиеся плотной стекловидной структурой, размалываются значительно труднее клинкера, поэтому при совместном помоле клинкера и шлака при использовании основных шлаков, шлаком обогащаются тончайшие фракции, а при использовании кислых шлаков в цементе остаются крупные зерна шлака. И то, и другое нежелательно, так как ведет к снижению прочности особенно в ранние сроки твердения. Для получения качественного шлакопортландцемента желательно, чтобы клинкерная составляющая цемента была измельчена более тонко, чем шлаковая.

По данным Южгипроцементе, при помоле шлакопортландцемента до 4000 $см^2/г$ увеличение удельной поверхности шлака с 3000 до 6000 $см^2/г$ влияет на конечную прочность шлакопортландцемента в несколько раз меньше, чем такое же увеличение тонкости помола клинкера (рис. 59).

При использовании основных шлаков центральных и южных районов СССР оптимальным является двухступенчатый помол, когда на

первой стадии измельчается клинкер, а затем происходит совместный помол измельченного клинкера со шлаком. Такие схемы помола при производстве быстротвердеющего шлакопортландцемента применяются на ряде заводов Украины.

При использовании кислых шлаков желателен совместный помол, при котором более твердый шлак будет оказывать абразивное действие на клинкер. Но в этом случае, если требуется получить быстротвердеющий шлакопортландцемент, производительность мельниц снижается на 15—20%. Обыкновенный шлакопортландцемент измельчается в настоящее время до остатка на сите № 008 в количестве 7—9%, что соответствует удельной поверхности около $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Повышение удельной поверхности до $4000—4500 \text{ см}^2/\text{г}$ при дозировке шлака не более 50% позволяет получить быстротвердеющий шлакопортландцемент с прочностью через три суток не менее $200 \text{ кгс}/\text{см}^2$.

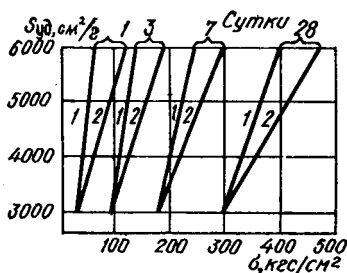


Рис. 59. Зависимость прочности шлакопортландцемента от тонкости помола его компонентов:

1 — шлак; 2 — клинкер.

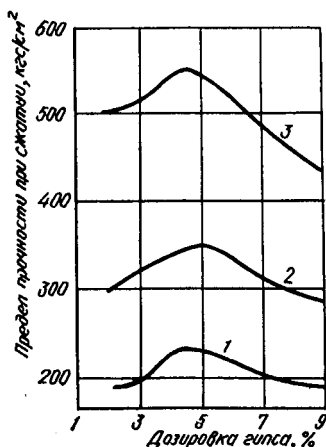


Рис. 60. Влияние дозировки на активность быстротвердеющего шлакопортландцемента:

1 — 3 суток; 2 — 7 суток; 3 — 28 суток.

Гипс в шлакопортландцементе служит не только регулятором сроков схватывания, но и активизатором твердения шлака. Замедляя схватывание клинкера, он ускоряет в то же время схватывание шлака. Увеличение дозировки гипса с 2 до 4—5% вызывает рост прочности шлакопортландцемента во все сроки твердения (рис. 60). Поэтому в шлакопортландцементы, а особенно в быстротвердеющие, необходимо вводить около 5% гипса.

Твердение шлакопортландцемента является более сложным процессом, чем твердение портландцемента, так как в реакциях участвуют оба компонента. Вначале происходит гидратация клинкера. Раствор насыщается ионами Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , что создает условия для щелочной и сульфатной активизации шлакового стекла. Так как часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поглощается шлаком, концентрация ее снижается, что способствует переходу возникших при гидратации клинкера высокоосновных соединений в низкоосновные. В составе новообразований

рентгенографически обнаруживаются гидросиликаты CSH(B) , гидросульфоалюминаты низко- и высокосульфатной формы. При израсходовании всего гипса могут возникнуть также низкоосновные метастабильные гидроалюминаты C_2AH_8 и гидрогеленит C_2ASH_8 . Содержание Ca(OH)_2 значительно ниже, чем в портландцементе.

Преобладание низкоосновных гидросиликатов в высокодисперсном гелевидном состоянии, с одной стороны, способствует тому, что шлакопортландцемент не проявляет тенденции к снижению прочности в результате внутренних напряжений, возникающих при твердении, но, с другой стороны, отражается на таких технических свойствах, как деформативность, стойкость к попеременному увлажнению и высушиванию.

При пропаривании состав новообразований не меняется. Если же твердение происходит в автоклавах, то возникают наряду с CSH(B) и гидросиликаты типа $\text{C}_2\text{SH(A)}$, а также и гидрогранаты. При твердении в течение 28 суток шлакопортландцемент связывает около 15% воды. Контракция шлакопортландцемента несколько меньше, чем портландцемента.

Свойства шлакопортландцемента. Плотность шлакопортландцемента колеблется в пределах $2,8\text{--}3,0 \text{ г/см}^3$, уменьшаясь по мере увеличения дозировки шлака. Объемная масса в рыхло-насыпанном состоянии $900\text{--}1200 \text{ кг/м}^3$, а в уплотненном состоянии — $1400\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$. Водопотребность шлакопортландцемента несколько меньше, чем у портландцемента, а водоотделение — несколько больше. С увеличением удельной поверхности водоотделение уменьшается.

По срокам схватывания к шлакопортландцементу предъявляют те же требования, что и к портландцементу. Однако, как правило, шлакопортландцемент схватывается несколько медленнее, чем портландцемент.

По ГОСТ 10178—62* шлакопортландцемент разделяется на марки 200, 300, 400 и 500. Быстротвердеющий шлакопортландцемент через трое суток должен иметь предел прочности при изгибе не менее 35, а при сжатии — не менее 200 кгс/см^2 . Через 28 суток предел прочности при сжатии быстротвердеющего шлакопортландцемента должен быть не ниже 400 кгс/см^2 .

Рядовой шлакопортландцемент характеризуется относительно медленным нарастанием прочности в ранние сроки. Но в более отдаленные сроки твердения, когда в реакцию вступает основная масса шлака, прочность его возрастает и даже превосходит прочность портландцемента той же марки. Быстротвердеющий шлакопортландцемент по прочностным показателям существенно не отличается от портландцемента соответствующих марок, а иногда даже превышает требования стандарта к быстротвердеющему портландцементу. Об этом свидетельствуют данные испытаний образцов быстротвердеющего шлакопортландцемента ряда заводов, проведенные Южгипроцементом (табл. 64).

Для шлакопортландцемента характерен высокий темп нарастания прочности при тепловлажностной обработке, причем в отличие от портландцемента прочность пропаренных образцов превышает в 28-су-

Сравнение прочности быстротвердеющих шлакопортландцементов, портландцемента марки 500 и быстротвердеющего портландцемента (испытание в пластичных растворах 1:3 при В/Ц = 0,4)

Виды цемента и заводы-изготовители	Предел прочности, кгс/см ²			
	при сжатии через		при изгибе через	
	3 суток	28 суток	3 суток	28 суток
Портландцемент Краматорского завода	180	401	32,5	58,1
БТЦ Краматорского завода	220	443	37,5	67,0
Быстротвердеющий шлакопортландцемент заводов:				
Харьковского	158—232	412—471	33—43	65—76
Киевского	153	528	33	75
Криворожского	178—310	440—505	30—48	67—70
Руставского	199—251	401—502	35,9—45,5	44,5—67,7

точном возрасте прочность образцов естественного твердения в 1,5—2 раза. При пониженных температурах (2—7° С) рядовой шлакопортландцемент твердеет значительно медленнее, чем портландцемент. Быстротвердеющий шлакопортландцемент при этих условиях равноценен портландцементу марок 300—400.

В связи с тем, что быстротвердеющий шлакопортландцемент обладает высокой удельной поверхностью, хранить его свыше двух недель не рекомендуется, так как активность, особенно в ранние сроки твердения, снижается очень сильно. Введение шлака в портландцементный клинкер с повышенным содержанием свободного СаО устраняет явление неравномерности изменения объема. Шлакопортландцемент менее чувствителен и к повышенным дозировкам гипса.

Усадочные деформации шлакопортландцемента примерно такие же, как и рядового портландцемента, и зависят, в основном, от минералогического состава клинкера. Быстротвердеющий шлакопортландцемент характеризуется высокими усадочными деформациями и поэтому не должен применяться там, где предъявляются требования к усадке. Величина тепловыделения рядового шлакопортландцемента значительно меньше, а быстротвердеющего шлакопортландцемента такая же, как и портландцемента. Шлакопортландцемент при твердении выделяет малое количество Са(ОН)₂ и поэтому характеризуется повышенной жаростойкостью. Он может выдержать длительное нагревание при 600—800° С.

По морозостойкости шлакопортландцемент уступает портландцементу. Он обычно выдерживает до 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания, поэтому его не следует применять в зоне переменного увлажнения. Быстротвердеющий портландцемент по морозостойкости не уступает портландцементу. Особенностью шлако-

портландцемента является то, что пропаренные изделия на его основе имеют более высокую морозостойкость, чем непропаренные.

Шлакопортландцемент отличается повышенной стойкостью во многих агрессивных средах и, в частности, в мягких и сульфатных водах. Здесь он значительно превосходит портландцемент.

Исследования, проведенные Южгипроцементом, показали, что сульфатостойкость шлакопортландцемента зависит от минералогического состава клинкера, дозировки шлака и количества глинозема в нем. Разработан проект технических условий на быстротвердеющий шлакопортландцемент повышенной сульфатостойкости, согласно которому содержание шлака должно составлять $40 \pm 5\%$. Содержание Al_2O_3 в нем не должно превышать 6% ; в клинкере должно быть не более $55\% C_3S$ и $8\% C_2S$. На сульфатостойкость быстротвердеющего шлакопортландцемента влияют условия твердения. Пропаривание снижает сульфатостойкость быстротвердеющего и повышает сульфатостойкость рядового шлакопортландцемента.

Шлакопортландцемент более универсальный вяжущий материал, чем пуццолановый портландцемент, его можно использовать для бетонных и железобетонных конструкций, наземных, подводных и подземных сооружений. Особенно эффективно его применение в гидротехническом строительстве (морском и речном). Так, на шлакопортландцементе возведены такие крупнейшие ГЭС, как Днепровская, Каховская и др.

Не рекомендуется применять шлакопортландцемент в зоне переменного уровня воды, а также в строительстве при низких температурах.

Во всех областях применения шлакопортландцемент экономичнее пуццоланового портландцемента и портландцемента тех же марок.

§ 5. СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Теоретической основой получения сульфатно-шлаковых цемента является то, что при наличии щелочной среды сульфат кальция обладает способностью возбуждать гидравлические свойства доменных гранулированных шлаков.

Разработка сульфатно-шлаковых цемента связана с именем П. П. Будникова. Им предложен шлаковый бесклинкерный цемент, получаемый совместным помолом шлака с сульфатом кальция и обожженным доломитом, а также гипсо-шлаковый цемент, в состав которого входят гипс и известь либо цементный клинкер.

Исследованиями установлено, что наиболее интенсивное твердение сульфатно-шлаковых цемента происходит при определенной концентрации CaO . Для основных шлаков эта концентрация составляет $0,2$ г/л, для кислых — до $0,4—0,5$ г/л. При повышенном содержании CaO возможно так называемое «гипсовое» разбухание из-за запоздлого образования гидросульфата алюмината кальция. Поэтому в шлаковом бесклинкерном цементе на основных шлаках в качестве щелочного возбуждателя применяют доломит, обожженный при температуре $300—900^\circ C$, то есть с частичным разложением $CaCO_3$, на кислых шла-

ках — обожженный при 1000—1100° С, то есть с полным разложением CaCO_3 .

В гипсо-шлаковом цементе на основных шлаках дозировка извести не должна превышать 1%, а на кислых шлаках может быть введено до 2% извести. Вместо извести лучше использовать цементный клинкер в количестве до 5% при основных и до 10% при кислых шлаках.

Из всех разновидностей гипса наилучшее действие оказывает ангидрит, обожженный при 600—800° С. По мнению С. М. Рояка и Г. С. Рояка, это связано с тем, что, во-первых, ангидрит не налипает во время помола на шарах и бронеплитах мельницы, как это происходит при применении двуводного гипса, а, во-вторых, двуводный гипс в процессе помола может частично дегидратироваться, создавая различную концентрацию SO_4^{2-} в жидкой фазе при твердении.

Шлаки, используемые в гипсо-шлаковых цементах, должны содержать повышенное (до 20%) количество Al_2O_3 и пониженное количество MnO .

Оптимальным составом для гипсо-шлаковых цементов является 80—85% шлака, 10—15% ангидрита и до 5% клинкера. Шлаковый бесклинкерный цемент содержит 85—90% шлака, 5—8% ангидрита и 5—8% доломита.

Твердение сульфатно-шлаковых цементов связано в первую очередь с взаимодействием глинозема с сульфатом кальция. Сульфат кальция связывается очень быстро и исчезает из жидкой фазы через 24—48 ч при содержании 20% глинозема, а через 72—144 ч при содержании 10% глинозема. Поверхность шлака корродируется, и в контактной зоне образуются гидросульфалюминат и гидросиликаты кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$. По мнению некоторых исследователей, в первый период появляется высокосульфатная форма гидросульфалюмината, которая в дальнейшем переходит в низкосульфатную. Не исключается также возможность возникновения метастабильного гидроалюмината C_2AH_8 .

Образование гидросульфалюмината способствует созданию кристаллического сростка высокой прочности. Однако при твердении на воздухе при повышенной температуре гидросульфалюминат кальция может разлагаться, что проявляется в виде поверхностного шелушения изделия. Сульфатно-шлаковые цементы при твердении связывают повышенное количество воды, поэтому прочность их в пластичных образцах, как правило, не ниже прочности в трамбованных, а бетоны на этих цементах должны изготавливаться при В/Ц не ниже 0,5. Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 30 мин, а конец схватывания не позднее 12 ч с момента затворения.

Прочность сульфатно-шлаковых цементов составляет 300—400 кгс/см² в образцах из раствора жесткой консистенции. Пропаривание, а тем более запаривание в автоклаве приводит к значительному снижению прочности.

Наиболее благоприятными являются влажные условия твердения, особенно в ранние сроки.

Сульфатно-шлаковые цементы обладают повышенной стойкостью в мягких и сульфатных водах. В этом они превосходят и шлакопорт-

ландцемент. Установлена высокая стойкость цемента в морской воде, растворах: Mo_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, молочной и гуминовой кислотах, льняном масле.

Сульфатно-шлаковые цементы отличаются относительно низким тепловыделением. Экзотермия на седьмые сутки составляет 24—25 кал/г, в связи с чем их можно использовать в массивных сооружениях.

Сульфатно-шлаковые цементы рекомендуется использовать в подводных и подземных сооружениях, массивных конструкциях, особенно там, где они подвергаются действию агрессивных вод или выщелачиванию. При использовании сульфатно-шлаковых цемента в наземных сооружениях их необходимо увлажнять в течение 2—3 недель.

Не следует применять сульфатно-шлаковый цемент в зоне попеременного увлажнения и высушивания, а также при низких температурах.

§ 6. ИЗВЕСТКОВО-ШЛАКОВЫЙ ЦЕМЕНТ

Известково-шлаковый цемент получают совместным помолом гранулированного доменного шлака и извести. Для улучшения свойств вяжущего в него вводят до 5% гипса.

Содержание извести в цементе составляет 10—30%. Лучше всего применять негашеную известь. Цементы на гидратной извести обладают более низкими прочностными свойствами. Благоприятно сказывается на свойствах вяжущего введение до 10% цемента.

Шлаки предпочтительнее применять основные или слабокислые. Для основных шлаков Украины, содержащих небольшое количество глинозема, по данным Г. В. Пухальского, оптимальной является добавка 15% извести и 5% гипса.

При твердении известково-шлакового цемента образуются низкоосновные гидросиликаты типа $\text{CSH}(\text{B})$, а также некоторое количество гидросульфатоалюминатов кальция. Так как преобладают гелевидные новообразования, цемент отличается повышенной усадкой.

Известково-шлаковый цемент характеризуется относительно высокой водопотребностью, сроки схватывания его не регламентируются. Прочность известково-шлакового цемента определяется по СНиП 1-В, 2—69 в образцах из раствора 1 : 3 жесткой консистенции и составляет 50, 100, 150 и 200 кгс/см² в возрасте 28 суток. Особенно благоприятными для твердения являются тепловлажностная и автоклавная обработка.

Известково-шлаковый цемент не рекомендуется хранить на складе более 2—3 недель, так как вследствие гашения и карбонизации извести резко снижается его прочность.

Цемент характеризуется повышенной стойкостью в мягких и морских водах. Морозостойкость его ниже морозостойкости шлакопортландцемента, но выше морозостойкости известково-пуццолановых цемента и составляет обычно 25—50 циклов замораживания и оттаивания. Известково-шлаковый цемент относится к местным вяжущим материалам. Наиболее целесообразно применять его для изготовления

деталей и конструкций для жилищного и сельского строительства с использованием тепловлажностной обработки. Не рекомендуется применение в зонах переменного уровня воды.

Шлакощелочные вяжущие материалы

Шлакощелочные вяжущие разработаны в Киевском инженерно-строительном институте В. Д. Глуховским и И. А. Пашковым. Ими показано, что щелочи, а также соли щелочных металлов и слабых кислот являются весьма сильными активизаторами твердения шлаков. Благодаря высокой растворимости щелочи могут создать более высокую концентрацию ионов OH^- в воде и поэтому процессы гидратации происходят более интенсивно, чем при использовании извести как активизатора.

В связи с технологическими трудностями, возникающими при использовании едких щелочей, и их относительно высокой стоимостью в настоящее время в качестве щелочных активизаторов рекомендуется применять соду и побочные продукты ряда производств, содержащие ее. Сюда относятся содощелочной плав, получаемый при производстве капролактама, а также сода, получаемая при производстве глинозема из нефелинов и сиенитов.

Одним из видов щелочной активизации является также активизация шлаков растворами жидких стекол. Лучше всего применять низко-модульные стекла с модулем 1—1,5. Из шлаков наиболее предпочтительны основные шлаки, которые дают высокую прочность как при воздушно-влажностных условиях твердения, так и при тепловлажностной обработке. При использовании кислых шлаков и применении в качестве активизаторов соды или содощелочной плавы в условиях тепловлажностной обработки происходит интенсивный рост прочности.

Щелочной компонент чаще всего применяется в виде растворов, которые вводятся непосредственно в бетономешалку вместо воды затворения. Сода и содощелочной плав используются в виде 15%-ных растворов плотностью 1,14—1,16, жидкое стекло — в виде раствора плотностью 1,20—1,25 г/см³. Шлак должен иметь удельную поверхность не ниже 3000 см²/г.

Процессы гидратации шлакощелочных вяжущих материалов прежде всего связаны с процессами разрушения силикатной составляющей шлакового стекла под действием щелочи.

На первом этапе происходит обменная реакция между содой и CaO , выделяющимся в небольшом количестве из шлака, в результате чего образуется CaCO_3 и выделяется щелочь. Под действием щелочи на поверхности зерен шлакового стекла образуется пленка из геля кремнекислоты, а затем и растворимые силикаты натрия, которые вступают в обменную реакцию с CaO , в результате чего возникают гидросиликаты типа $\text{CSH}(\text{B})$ и вновь выделяется щелочь. Затем происходит разрушение более стойкой алюмосиликатной составляющей стекла, при этом образуются гидрогранаты и гидроалюмосиликаты натрия.

Таким образом, щелочь играет двоякую роль. Она и разрушает шлаковое стекло, и сама частично входит в состав новообразований.

Щелочь, которая осталась в свободном состоянии, карбонизируется и способствует созданию устойчивой высокощелочной среды, повышающей стойкость арматуры в среде твердеющего вяжущего.

Прочность шлакощелочных вяжущих при испытании в растворах 1 : 3 пластичной консистенции составляет 200—500 кгс/см² при естественном твердении и до 600—800 кгс/см² при тепловлажностной обработке.

Шлакощелочные вяжущие используются преимущественно в мелкозернистых бетонах. В лабораторных образцах достигнута прочность до 2000 кгс/см², а в производственных — до 900 кгс/см². При этом в качестве заполнителей могут применяться и пески, содержащие большое количество глинистых и пылеватых примесей. В процессе твердения глинистые минералы заполнителей вступают в реакцию со щелочами, давая дополнительное количество гидроалюмосиликатов, которые участвуют в создании прочной структуры.

Шлакощелочные вяжущие характеризуются низкой контракцией, при твердении их образуются преимущественно мелкие замкнутые поры. Поэтому они обладают высокой водонепроницаемостью до 20 ат и морозостойкостью до 200—500 циклов. Они стойки в мягких водах, морской воде, растворах сульфата натрия и сульфата магния. По прочности и другим свойствам они не уступают портландцементу, а в ряде случаев и превосходят его. В то же время они имеют экономические преимущества перед цементом, главным из которых является возможность использования местных некондиционных заполнителей.

Шлакощелочные вяжущие могут применяться для сборных изделий и конструкций, а также в гидротехническом, мелиоративном и дорожном строительстве.

Глава XII

ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ЦЕМЕНТ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Глиноземистый цемент — это гидравлический быстротвердеющий вяжущий материал, получаемый при тонком помоле продуктов спекания или плавления сырьевой смеси, состоящей из боксита и извести (известняка). Глиноземистый цемент состоит в основном из низкоосновных алюминатов кальция. Согласно ГОСТ 969—66 в глиноземистый цемент допускается вводить до 2% добавок, не ухудшающих его качества. Иногда в глиноземистый цемент вводят до 20—30% кислого доменного гранулированного шлака. Это снижает стоимость вяжущего, уменьшает усадку и тепловыделение при твердении.

Химический состав различных глиноземистых цементов колеблется в широких пределах. По данным Кюля, указаны следующие пределы колебания содержания отдельных оксидов: Al_2O_3 — 30—50; CaO —

35—45; SiO_2 — 5—15; Fe_2O_3 — 5—15; TiO_2 — 1,5—2,5; MgO — 0,5—1,5; SO_3 — 0—1,25; K_2O — 0—0,4; Na_2O — 0—0,6%. Химический состав глиноземистого цемента в полной мере зависит от состава сырья и способа производства. При производстве глиноземистого цемента способом плавки в доменной печи в восстановительной атмосфере железо содержится в весьма небольшом количестве и, главным образом, в виде FeO и металлического железа, а в цементе, получаемом спеканием в окислительной среде, содержится до 16—30% оксидов железа, при этом преобладает Fe_2O_3 .

В составе глиноземистого цемента преобладают низкоосновные алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Эти

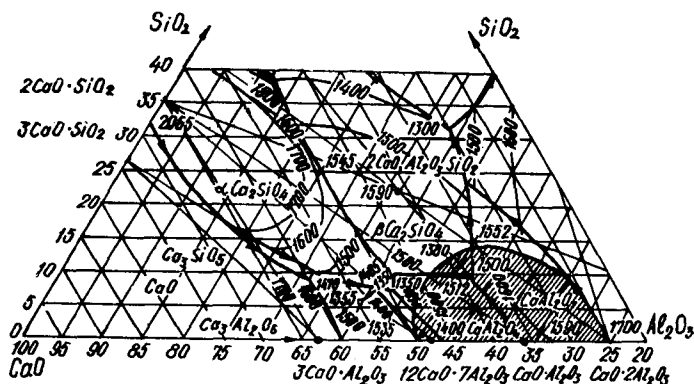


Рис. 61. Участок тройной диаграммы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, на которой располагаются составы глиноземистых цементов.

минералы определяют основные свойства глиноземистого цемента как быстротвердеющего, высокопрочного вяжущего.

Область глиноземистого цемента в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показана на рис. 61. Как видно из рисунка, она располагается в поле кристаллизации однокальцевого алюмината и в меньшей степени — геленита. В зависимости от химического состава шихты при полной кристаллизации расплава образуются следующие минералы:

- 1) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$;
- 2) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;
- 3) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Высокая прочность глиноземистого цемента обеспечивается $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, который очень быстро гидратируется. $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ также дает камень значительной прочности, которая со временем снижается вследствие перехода гидратов в кубическую шестиводную форму.

При наличии диоксида кремния в составе глиноземистого цемента появляется $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и геленит. Образование значительного количества этих минералов приводит к снижению качества глиноземистого цемента. Оксиды железа в глиноземистом цементе, как и в портландце-

менте, образуют непрерывный ряд твердых растворов $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}-\text{C}_2\text{F}$. MgO может образовать шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, а иногда и периклаз или окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Влияние отдельных оксидов на свойства глиноземистого цемента может быть сформулировано следующим образом.

Al_2O_3 обеспечивает плавление шихты при температуре производства глиноземистого цемента и входит в состав низкоосновных алюминатов — носителей вяжущих свойств глиноземистого цемента. Al_2O_3 должно содержаться не менее 30—32% во избежание образования $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, обладающего низкой прочностью. Однако если Al_2O_3 содержится больше 50%, прочность также падает вследствие образования менее основных алюминатов кальция типа CA_2 и CA_3 .

CaO входит в состав многих минералов глиноземистого цемента. Если CaO содержится менее 40%, то образуется в основном CA , а если его более 40%, то наряду с CA появляется C_3A .

Оксиды железа в количестве 5—10% положительно влияют на процесс плавки шихты и кристаллизацию новообразований. Однако если их содержится больше 15%, качество глиноземистого цемента резко падает.

SiO_2 в количестве 3—5% способствует плавлению шихты и полному протеканию процесса минералообразования. Если SiO_2 содержится больше 10%, качество глиноземистого цемента снижается вследствие образования низкоосновных силикатов кальция и геленита.

Такие оксиды, как MgO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , в количестве свыше 1% отрицательно влияют на свойства глиноземистого цемента.

§ 2. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Основные свойства глиноземистого цемента определяют минералы-алюминаты. В зависимости от содержания CaO глиноземистые цементы разделяются на две группы: высокоизвестковые, в которых содержится более 40% CaO , и малоизвестковые, в которых содержится менее 40% CaO . В высокоизвестковых глиноземистых цементах, кроме CaO ·

· Al_2O_3 , содержится значительное количество $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot$

· $3\text{Al}_2\text{O}_3$, а в низкоизвестковых — $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) состоит из 35,5% CaO и 64,5% Al_2O_3 . Температура его плавления 1600°C . Трудно поддается кристаллооптическому определению вследствие мелкокристаллической структуры и образования двойников. При получении глиноземистого клинкера методом спекания в окислительной среде CA образует твердые растворы с Fe_2O_3 и однокальциевым ферритом. Он способен растворять в себе до 10% Fe_2O_3 и 15% однокальциевого феррита. Размеры элементарной ячейки однокальциевого алюмината следующие:

$a = 8,837$; $b = 8,055$; $c = 15,250\text{\AA}$, $\varepsilon = 90^\circ$. Изучение кристаллической решетки однокальциевого алюмината показало, что атомы алюминия и кислорода образуют в ней деформированный тип структуры тридимита, в которой в элементарном тетраэдре SiO_4^{4-} кремний замещен

алюминием. Таким образом, структура $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ состоит из тетраэдров AlO_4^{3-} . Атомы кальция нерегулярно координированы с шестью или семью атомами кислорода, чем обусловлена высокая гидравлическая активность однокальциевого алюмината. В зависимости от химического состава шихты, условий обжига (плавление или спекание) и охлаждения кристаллы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ приобретают различную форму. При быстром охлаждении расплава однокальциевый алюминат кристаллизуется в скелетных формах, вследствие чего образуется тонкозернистая масса СА, пронизанная кристаллами геленита. Образование кристаллов $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ускоряется при введении в шихту борного ангидрида и фтористых соединений.

Двенадцатикальциевый семиалюминат $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{A}_7)$ встречается в глиноземистых цементах в двух модификациях: устойчивой и неустойчивой. В этом минерале содержится 48,53% СаО и 51,47% Al_2O_3 . В восстановительной среде кристаллы C_{12}A_7 имеют характерную травянисто-зеленую окраску. В цементах, полученных плавлением в окислительной среде и содержащих Fe_2O_3 , зеленые кристаллы $\alpha\text{-C}_{12}\text{A}_7$ обычно не встречаются. В этих условиях образуется α' -модификация C_{12}A_7 . α' -модификация C_{12}A_7 неустойчива в чистых двойных расплавах. Значительно легче она образуется в системах, содержащих SiO_2 .

Кристаллизуется α' -модификация C_{12}A_7 в виде бледно-зеленых таблитчатых или игольчатых кристаллов, собранных в сферолиты. При нагревании α' -модификация переходит в устойчивую α -модификацию. При очень большом количестве C_{12}A_7 глиноземистый цемент становится «быстряком», что затрудняет использование его на практике. Если количество C_{12}A_7 небольшое (до 20%), твердение глиноземистого цемента ускоряется.

Однокальциевый двухалюминат $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_2)$ состоит из 21,6% СаО и 78,4% Al_2O_3 . При температуре 1770°C $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ incongruently плавится, разлагаясь на Al_2O_3 и расплав.

Однокальциевый двухалюминат существует в двух модификациях. Устойчивая форма CA_2 кристаллизуется в моноклинной системе. Ее твердость 6,5. Размеры элементарной ячейки: $a = 12,82$; $b = 8,84$; $c = 5,42 \text{ \AA}$; $\beta = 107^\circ 50'$. Неустойчивая модификация CA_2 в технических продуктах не встречается. Она образуется при очень быстром охлаждении расплава. Ее твердость 5,5—6. Кристаллизуется в виде больших пластинчатых кристаллов. Образует твердые растворы с однокальциевым ферритом $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. При добавлении к чистому однокальциевому двухалюминату 30—35% СА получают продукт, равноценный чистому однокальциевому алюминату. Наибольшую механическую прочность имеют цементы, состоящие из 67% СА и 33% CA_2 .

В однокальциевом шестиалюминате $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_6)$ содержится 9,35% СаО и 90,65% Al_2O_3 . Он образует гексагональные кристаллы. Его плотность 3,42—3,31 г/см³. Из-за большой склонности к разложению область стабильного состояния CA_6 и температура плавления его пока еще не выяснены. Это соединение в основном встречается в плавленом корунде.

Рентгенографические данные показали наличие этого соединения в глиноземистом цементе. Однако еще не выяснена его роль в процессах твердения.

Минералогический состав глиноземистого цемента существенно зависит от характера газовой среды. Ниже приводятся соответствующие данные по В. В. Тимашеву (табл. 65).

Таблица 65

Влияние обжига на минералогический состав глиноземистого цемента

Минералы, образующиеся в окислительной среде	Минералы, образующиеся в восстановительной среде
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ α - и α' - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ γ - и β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Твердые растворы: $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}-\text{C}_2\text{F}$ $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ MgO $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ α - и α' - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ γ - и β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ Fe_2O_4 FeO MgO $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ CaS

§ 3. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Сырьевыми материалами для производства глиноземистого цемента являются известняк и боксит. Хотя глиноземсодержащие породы очень распространены в природе, однако единственным пригодным материалом для производства глиноземистого цемента является боксит. Боксит принадлежит к группе природных минералов, известных под названием латериты. Эти породы представляют собой глиноподобную массу различной плотности и цвета. Плотность бокситов равна $2,2-2,3 \text{ г/см}^3$, твердость $2-6$, температура плавления $1650-1900^\circ \text{C}$. В табл. 66 приведен химический состав бокситов нескольких месторождений.

Таблица 66

Химический состав бокситов

№ пп.	Содержание, %					
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	П. п. п.
1	53,3	24,7	4,5	3,2	—	14,0
2	55,0	23,5	5,5	3,0	2,0	11,0
3	53,0	23,0	2,0	3,0	—	19,0

По структуре бокситы являются механической смесью коллоидных оксидов алюминия, железа и титана. Al_2O_3 образует бемит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, диаспор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидраргиллит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Как примеси чаще всего встречаются оксиды железа и глины. Качество бокситов как сырья для глиноземистого цемента определяется

коэффициентом качества, который представляет собой отношение содержания Al_2O_3 к SiO_2 . Для производства глиноземистого цемента применяются бокситы марок Б-2, Б-3 и Б-7 с коэффициентом качества соответственно 7; 5; 5,6.

К известняку, который применяется для производства глиноземистого цемента, предъявляются требования, ограничивающие содержание примесей: SiO_2 — до 1,5% и MgO — до 2%.

При расчете состава шихты для производства глиноземистого цемента используется следующая эмпирическая формула:

$$\frac{\text{Известняк}}{\text{Боксит}} = \frac{1,857\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}}{\text{CaO} - [1,857\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,75\text{Fe}_2\text{O}_3]}$$

В числителе — оксиды боксита, в знаменателе — оксиды известняка.

Часто вместо расчета ведется эмпирический подбор наиболее рационального соотношения сырьевых компонентов, при котором обеспечивается высокое качество вяжущего материала.

Существует два способа производства глиноземистого цемента: спекания и плавления. При обжиге до спекания можно использовать вращающиеся и шахтные печи, а также спекательные решетки.

По способу спекания тщательно измельченная и хорошо усредненная смесь боксита и известняка обжигается до спекания при температуре 1150—1250° С. Полученный продукт подвергается помолу в шаровых мельницах. Можно применять как сухой, так и мокрый способ производства. При обжиге в шахтных печах шихту надо брикетировать. При спекании возникают трудности, связанные с малым интервалом плавкости шихты глиноземистого цемента. Поскольку присадка золы существенно снижает качество глиноземистого цемента, обжиг целесообразно производить с использованием малозольного и беззольного видов топлива. При производстве глиноземистого цемента способом спекания требуются более чистые бокситы с небольшим количеством SiO_2 (до 8%) и Fe_2O_3 (до 10%). Необходимость использования высококачественного сырья препятствует распространению способа спекания, несмотря на меньший расход топлива и более легкую размалываемость клинкера.

Более распространен способ производства глиноземистого цемента плавлением. Для этого используют вагранки, электрические и доменные печи, а также конверторы. В электрических печах используется тепло, развиваемое электродом, проходящим через расплавленную шихту. В состав шихты кроме боксита и известня вводится кокс, металлическая стружка. Кокс способствует восстановлению SiO_2 до кремния. В дальнейшем в процессе электроплавки кремний образует ферросилиций. При этом ферросилиций легко отделяется вследствие различной плотности (ферросилиций — 6,5 г/см³, а высокоглиноземистый шлак — 3 г/см³). Оба материала (ферросилиций и глиноземистый расплав) при температуре 1550—1650° С периодически выпускают через летки в изложницы. Электроплавка дает возможность получать из низкосортных бокситов качественный глиноземистый цемент. В элек-

тропечях можно получать глиноземистый цемент и в окислительной атмосфере. При этом в шихту не вводится кокс и резко повышаются требования к бокситу в отношении содержания SiO_2 . Недостаток способа электроплавки — большой расход электроэнергии — до 1200—1400 *квт·ч* на 1 *т* продукта.

При доменном способе получения чугуна и глиноземистого расплава шихта составляется из железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса. В верхней части печи образуется глиноземистый расплав ($t = 1600\text{—}1700^\circ\text{C}$), в нижней — чугун ($t = 1450\text{—}1550^\circ\text{C}$). При доменном способе количество Fe_2O_3 в боксите не ограничивается, а количество SiO_2 должно быть небольшим, так как кремнезем восстанавливается в небольшом количестве. Коэффициент качества боксита (отношение Al_2O_3 к SiO_2) при этом должен быть не менее семи.

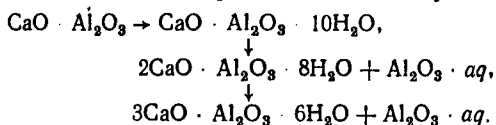
Охлаждение глиноземистого цемента ведется по строго заданному режиму. До температуры примерно 1400°C глиноземистый цемент должен охлаждаться быстро, чтобы геленит не успел закристаллизоваться и остался в гидравлически более активном стекловидном состоянии. Дальнейшее охлаждение должно происходить медленно, так как активность низкоосновных алюминатов в кристаллическом состоянии значительно выше, чем их стекловидных аналогов.

Вследствие высокой твердости глиноземистых шлаков (7,0—7,5) на помол глиноземистого цемента расходуется большое количество электроэнергии (80—120 *квт·ч*).

§ 4. ТВЕРДЕНИЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

При встряхивании глиноземистого цемента с избытком воды образуется нестабильный пересыщенный раствор с соотношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ несколько выше единицы. Концентрация раствора заметно возрастает при почти постоянном соотношении $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,1—1,2). Затем она резко падает. После достижения максимума концентрации раствор мутнеет. При этом pH и соотношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастают (рис. 62). При длительном хранении раствора величина pH достигает 11,7. Выделившаяся твердая фаза, в которой соотношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 0,5, состоит из студенистого вещества и гексагональных кристаллов.

В тесте глиноземистого цемента происходят такие реакции:



Цементы, в которых содержится большое количество C_5A_3 и C_{12}A_7 , должны, очевидно, легче образовывать при гидратации C_2AH_8 , чем цементы с преимущественным содержанием CA . Выделяющийся гель по составу отвечает бемиту и частично гиббситу. В результате гидратации CA_2 образуются те же продукты, что и при твердении CA , но процесс протекает намного медленнее. Гидратация C_2S и алюмо-

ферритов в глиноземистом цементе протекает аналогично портланд-цементу.

Прочность глиноземистого цемента, твердеющего при повышенной температуре или хранившегося при ней во влажном состоянии, значительно понижается. Это связано с изменением структуры продуктов гидратации. Соединения C_3AH_6 и C_2AH_8 метастабильны и при повышенной температуре ($25\text{--}45^\circ\text{C}$) могут переходить в кубический C_3AH_6 . При температуре $15\text{--}18^\circ\text{C}$ этот процесс протекает очень медленно, а в сухом бетоне может и вовсе не наступить. При повышенной

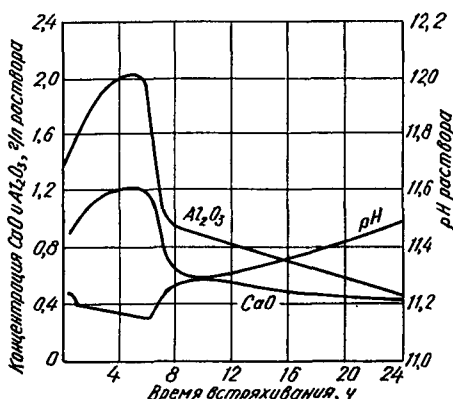


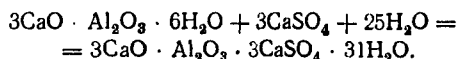
Рис. 62. Изменение во времени характеристики раствора, полученного встряхиванием глиноземистого цемента с избытком воды (150 г/л).

Таблица 67
Зависимость прочности глиноземистого цемента от температуры твердения

Сроки твердения, сутки	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²	
	Хранение образцов в воде при 18°C	Хранение образцов в воде при 45°C
1	610	450
7	710	239
28	754	171

температуре переход гидроалюминатов в кубическую форму протекает очень быстро. Явление потери прочности продуктов гидратации глиноземистого цемента в зависимости от температуры хорошо иллюстрируется данными табл. 67.

Действие на твердеющий глиноземистый цемент повышенных температур значительно ослабляется, если ввести в его состав 25—30% ангидрита или двуводного гипса. Образующийся в этом случае кубический шестиводный гидроалюминат кальция взаимодействует с ангидритом, давая гидросульфалюминат кальция, который обеспечивает относительную стабильность твердеющей системы при колебании температуры:



Ангидрито-глиноземистый цемент характеризуется нормальным ростом прочности при температуре $50\text{--}70^\circ\text{C}$.

§ 5. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Цвет глиноземистого цемента меняется в зависимости от характера среды в обжиговом аппарате. В восстановительной среде получают продукт светло-серого цвета, а в окислительной — от коричне

вого до черного. Плотность глиноземистого цемента равна 3,0—3,2 г/см³, а объемная масса в рыхлом состоянии — 1000—1300 и в уплотненном — 1600—1800 кг/см³.

Водопотребность глиноземистого цемента почти такая же, как и портландцемента (23—28%). У высокоосновных глиноземистых цементов нормальная густота цементного теста достигается при введении 30—32% воды.

Глиноземистый цемент имеет нормальные сроки схватывания. В него, как правило, не нужно вводить специальные регуляторы схватывания. Начало схватывания глиноземистого цемента по ГОСТ 969—66 должно наступить не ранее чем через 30 мин, а конец схватывания — не позднее 12 ч после затворения водой. Сроки схватывания глиноземистого цемента могут быть изменены введением добавок. Известь, LiCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, CaSO₄ или H₂SO₄ и портландцемент ускоряют схватывание глиноземистого цемента, а NaCl, KCl, BaCl₂, HCl, глицерин и сахар замедляют. Такие добавки, как CaCl₂ и MgCl₂, могут быть, в зависимости от дозировки, и ускорителями, и замедлителями схватывания глиноземистого цемента.

Главным преимуществом глиноземистого цемента перед портландцементом является быстрое наращивание механической прочности при твердении.

Глиноземистый цемент при испытании в пластичных растворах 1 : 3 имеет марки 400, 500 и 600. Марка определяется по результатам испытания образцов трехсуточного возраста, хранившихся в воде (табл. 68). Следует отметить высокую раннюю прочность глиноземистого цемента (200—350 кгс/см² через двое суток). Через 15—18 ч сооружения, возведенные с использованием глиноземистого цемента, могут быть введены в эксплуатацию.

Прочность глиноземистого цемента характеризуется спадами и подъемами в различные периоды твердения. Чем быстрее идет гидратация, тем больше спад прочности во времени. И. В. Кравченко указывает на связь спада прочности цемента с содержанием в его составе СаО и SiO₂. Чем больше их в глиноземистом цементе, тем заметнее спад прочности. Однако допускается снижение прочности при растяжении образцов 28-суточного возраста лишь на 10% по сравнению с образцами, твердеющими трое суток. Поскольку прочность затвердевшего глиноземистого цемента резко падает под действием повышенных температур, естественно возникает вопрос о том, не может ли такое явление наблюдаться и при нормальной температуре.

По данным Ф. М. Ли, прочность лабораторных образцов, хранившихся при температуре 25—30° С в течение 20 лет, заметно снизилась. Снижение же прочности образцов, хранившихся в холодной озерной

Т а б л и ц а 68
Требования ГОСТ 969—66 к прочности глиноземистого цемента

Марка цемента	Предел прочности, кгс/см ² (не менее)			
	при изгибе через		при сжатии через	
	24 ч	3 суток	24 ч	3 суток
400	35	55	200	400
500	40	60	275	500
600	45	65	350	600

воде (10—15° С), было значительно меньшим или вовсе не наблюдалось. При этом для некоторых образцов, хранившихся при повышенной температуре, спад прочности достигал 60%.

Бетоны на глиноземистом цементе более плотны и водонепроницаемы, чем на портландцементе. Это является следствием того, что глиноземистый цемент связывает значительно больше воды и поэтому имеет более низкую капиллярную пористость. Кроме того, выделяющийся при гидратации гель $Al(OH)_3$ уплотняет структуру камня. Затвердевший глиноземистый цемент обладает гораздо большей стойкостью против многих агрессивных сред, чем обычный портландцемент. Он устойчив в растворах сульфатов и хлоридов кальция умеренной концентрации, обычно легко разрушающих бетон на портландцементе.

По сравнению с другими цементами глиноземистый цемент обладает повышенной стойкостью к действию мягких, морской и ряда распространенных минерализованных вод, в том числе воды, содержащей углекислый газ.

Глиноземистый цемент устойчивее, чем портландцемент, к действию некоторых органических веществ: сахара, молочной, яблочной, муравьиной и некоторых других органических кислот. Однако по стойкости в растворах неорганических кислот и щелочей он явно уступает портландцементу.

Глиноземистый цемент проявляет также повышенную стойкость в контакте со сплавами алюминия и свинца. В целом бетоны на глиноземистом цементе более стойкие в агрессивных средах по сравнению с бетонами на обычном портландцементе.

Исследования К. Д. Некрасова показали, что на основе глиноземистого цемента можно получать жаростойкие бетоны. В сочетании с шамотным заполнителем такие бетоны могут служить при температуре 1300° С, а с хромитом — при температуре 1400° С. Жаростойкость глиноземистого цемента возрастает с увеличением содержания в нем Al_2O_3 .

Если изготовить высокоглиноземистый цемент (Al_2O_3 не менее 72%), в составе которого преобладает CA_2 , то в сочетании с боем высокоглиноземистого кирпича можно получить бетон, способный выдерживать длительный срок температуры 1700° С.

Высокая стоимость глиноземистого цемента, превышающая стоимость обычного портландцемента в 5—6 раз, ограничивает области его применения.

Быстрое нарастание прочности и высокие ее конечные значения делают глиноземистый цемент ценным вяжущим материалом для проведения аварийных ремонтов плотин, дорог, мостов, при срочном возведении фундаментов и оборонительных сооружений.

Широкое применение получил глиноземистый цемент на ряде предприятий пищевой, кожевенной, бумажной и других отраслей промышленности. Применяется он для торкретирования и зимнего бетонирования. Значительная часть глиноземистого цемента используется для огнеупорного бетона и как основа расширяющихся цементов.

Безалитовый цемент

Безалитовый цемент, предложенный П. П. Будниковым, получают из некондиционного глиноземистого сырья (бокситов, дистена), известняка и гипса обжигом при температуре 1100—1200° С.

Как известно, для получения глиноземистого цемента способом спекания должны использоваться бокситы, у которых соотношение $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \geq 5$ и содержание SiO_2 не превышает 10%. Если же в бокситах больше 10% SiO_2 , их нельзя применять для получения глиноземистого цемента, так как при обжиге образуется значительное количество гидравлически инертных геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а также медленнотвердеющего $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Однако если в шихту, состоящую из низкосортного боксита и мела, ввести гипс взамен части известкового компонента, создаются условия, в которых геленит и анортит не образуются. Оптимальное количество гипса — 20—25%.

При этом в процессе обжига образуются однокальциевый алюминат, двухкальциевый силикат и четырехкальциевый алюмоферрит, а также комплексное соединение типа $3\text{CA} \cdot \text{CaSO}_4$, способное к гидравлическому твердению.

Безалитовый (белито-глиноземистый) цемент — быстросхватывающееся и быстротвердеющее вяжущее. Начало схватывания его колеблется в пределах 10—20, а конец — 25—30 мин со времени затворения. Прочность при сжатии уже через сутки может достигнуть 200—250, а через 28 суток — 300 кгс/см² (в растворах пластичной консистенции). В дальнейшем прочность продолжает возрастать.

Белито-глиноземистый цемент отличается повышенной стойкостью в магнезиальных и сульфатных водах.

Глава XIII

РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ЦЕМЕНТЫ

В настоящее время известно несколько видов расширяющихся цементов. Эти цементы, в отличие от обычных, увеличивают объем при твердении. Усадка растворов и бетонов на обычном портландцементе значительно ухудшает их свойства: повышает водопроницаемость, склонность к трещинообразованию и т. д. Расширяющиеся цементы не имеют этих недостатков. В настоящее время в промышленном масштабе выпускаются два вида расширяющегося цемента: водонепроницаемый расширяющийся и гипсоглиноземистый.

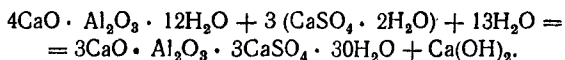
Способность цементов расширяться объясняется образованием в твердеющем цементном камне комплексных соединений, имеющих сложную молекулу с большим количеством связанной в ней кристаллизационной воды и направленным ростом кристаллов. Все расширяющиеся цементы являются смешанными вяжущими и состоят из основного вяжущего вещества и расширяющейся добавки, в которую могут

входить несколько компонентов. В результате взаимодействия расширяющейся добавки с частью основного вяжущего происходит расширение, которое на определенной стадии приостанавливается или заканчивается полностью вследствие гидратации основного вяжущего и развития в нем при этом усадочных явлений.

Водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ) предложил В. В. Михайлов. Этот цемент представляет собой быстросхватывающееся и быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, получаемое совместным помолом или тщательным смешением в определенной дозировке глиноземистого цемента, полуводного гипса (высокопрочного или строительного) и специально приготовленного гидроалюмината кальция.

Особенностью ВРЦ является водонепроницаемость и расширение при твердении.

Высокоосновной гидроалюминат изготавливают гидротермальной обработкой глиноземистого цемента с известью при температуре 125—150° С. Затем его измельчают и смешивают с глиноземистым цементом и гипсом. В процессе твердения ВРЦ происходит такая реакция:



По ТУ МСПТИ 66—55, в составе расширяющегося цемента количество глиноземистого цемента, кроме вошедшего в состав гидроалюмината кальция, должно быть не менее 65%, гипса — не более 22, высокоосновного гидроалюмината — 10—11%.

Тонкость помола расширяющегося цемента характеризуется остатком на сите № 02 12% и на сите № 008 25%. Начало схватывания наступает не ранее, чем через 4 мин, а конец схватывания — не позднее, чем через 10 мин. Регулирование сроков схватывания может осуществляться с помощью органических ПАВ. При этом можно в 5—8 раз замедлить схватывание.

Предел прочности при сжатии образцов из чистого цементного теста (1 : 0) должен быть не ниже следующих величин: через 6 ч — 75 кг/см², 3 суток — 300 кг/см², 28 суток — 500 кг/см². Через 24 ч образцы должны быть полностью водонепроницаемыми под давлением 6 ат. Расширение наблюдается в течение 1—3 суток. Относительное линейное расширение колеблется в пределах 0,02—1,0%. Плотность расширяющегося цемента равна 2,85—2,87 г/см³, а объемная масса — 1400 кг/м³.

ВРЦ применяется для омоноличивания сборных и поврежденных железобетонных конструкций, гидроизоляции стволов шахт и напорных железобетонных труб, заделки фильтрующих трещин в различных бетонных и железобетонных сооружениях, заливки анкерных болтов, для заполнения пространства между станинами машин и фундаментами и т. д.

Недостатки ВРЦ — высокая стоимость, короткие сроки схватывания и низкая морозостойчивость.

Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент создан в НИИЦементе И. В. Кравченко. При разработке

этого вяжущего была поставлена цель получить такой цемент, который бы обладал преимуществами ВРЦ и в то же время имел бы более продолжительные сроки схватывания и более низкую стоимость.

Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент получают в результате совместного помола продуктов обжига до плавления или спекания сырьевой смеси из боксита и извести или известняка соответствующего состава и природного двуводного гипса в соотношении 70 : 30.

Для изготовления этого цемента применяются высокоглиноземистые шлаки, содержащие не более 11% SiO_2 и от 38 до 41% CaO . В составе глиноземистой части вяжущего должен преобладать моноалюминат кальция, содержание высокоосновных алюминатов кальция должно быть минимальным. Начало схватывания цемента наступает через 15—20 мин, а конец — через 30—40 мин, но не позднее чем через 4 ч после затворения. По ГОСТ 11052—64, предусмотрено две марки гипсоглиноземистого цемента: 400 и 500. Образцы из чистого цементного теста (1 : 0) после 24 ч твердения должны быть водонепроницаемыми при давлении воды 10 ат.

Расширение гипсоглиноземистого цемента заканчивается в первые сутки твердения. Относительная величина линейного расширения через 28 суток хранения в воде должна быть не менее 0,30% и не более 1,0%.

Гидротермальная обработка изделий из гипсоглиноземистого цемента в пропарочных камерах при температуре не выше 100° С способствует быстрому нарастанию прочности, но снижает расширение. Нагрев свыше 100° С приводит к падению прочности твердеющего гипсоглиноземистого цемента вследствие разложения гидросульфоалюмината кальция.

Расширяющийся портландцемент также предложила И. В. Кравченко. Опыт применения расширяющегося цемента в строительстве подтвердил его высокие качества и вызвал повышенный спрос на него. Однако выпуск ВРЦ невелик, а стоимость достаточно высока. В связи с этим возник вопрос о создании расширяющегося цемента на основе более дешевого и распространенного портландцемента.

Разработанный в НИИЦементе расширяющийся портландцемент удачно сочетает в себе способность расширяться при твердении со свойством быстро затвердевать при пропаривании. Теоретической основой для создания расширяющегося портландцемента явилось то, что в гидратирующемся портландцементе образуется гидросульфоалюминат кальция в количествах, не обеспечивающих расширения при твердении. Повышение количества гипса не увеличивает содержания гидросульфоалюминатов кальция, образующихся в первый период твердения.

Как показали опыты, практически только 30—50% глинозема, содержащегося в портландцементе, расходуется на образование гидросульфоалюмината кальция в первый период твердения. Поскольку такого количества гидросульфоалюмината кальция недостаточно, чтобы обеспечить расширение цемента, И. В. Кравченко предложила

вести недостающее количество алюминатов кальция в виде глиноземистого цемента, легко подвергающегося гидратации и способного вступить в реакцию с гипсом при твердении.

Установлено количественное соотношение составных частей расширяющегося портландцемента, обеспечивающее его оптимальное качество: портландцемент — от 60 до 65%, глиноземистый цемент — от 5 до 7%, двуводный гипс — от 7 до 10%, гидравлическая добавка — от 20 до 25%.

Колебания в составе расширяющегося портландцемента зависят от его минералогического состава. Гидравлическая добавка понижает концентрацию СаО в жидкой фазе, способствуя быстрому растворению алюминатов кальция и кристаллизации из раствора гидросульфоалюминатов. Гидросульфоалюминат кальция образуется с большой скоростью при 60—80° С, поэтому пропаривание при этих температурах значительно ускоряет твердение расширяющегося портландцемента.

Образцы из теста расширяющегося портландцемента при твердении в воде в течение суток расширяются не менее чем на 0,15%, а через 28 суток — на 0,3—1%. При водно-воздушном твердении в течение 28 суток расширение должно быть не менее 0,1%. По МРТУ 21-14—66, предусмотрено три марки расширяющегося портландцемента: 400, 500 и 600. Начало схватывания наступает не ранее чем через 30 мин, конец — не позднее чем через 12 ч после начала затворения. Портландцемент, который применяют для производства расширяющегося портландцемента, должен содержать не менее 7% алюминатов кальция и более 45% трехкальциевого силиката.

Глава XIV

АВТОКЛАВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Автоклавная обработка является не только одним из методов интенсификации твердения цемента. Она также дает возможность получать высокопрочные изделия на основе извести и различных минеральных отходов промышленности, которые проявляют весьма малую активность или совсем не твердеют при обычных температурах и пропаривании. Повышение реакционной активности соединений в условиях высоких температур и давлений, а также иной состав новообразований дают возможность выделить группу вяжущих, применять которые целесообразно лишь в условиях автоклавной обработки при температуре не ниже 174° С и давлении не менее 9 ат. К таким вяжущим относятся бесклинкерные (известково-кремнеземистые, известково-нефелиновые, силикатно-гидрогранатные, шлаковые), а также смешанные вяжущие на основе портландцемента (песчанистый портландцемент, портландцемент с алюмосиликатными микрозаполнителями).

Прочность таких вяжущих колеблется в широких пределах в зависимости от состава и свойств отдельных компонентов. С. А. Миرون с сотрудниками провел сравнительные испытания вяжущих в об-

разцах из пластичного раствора 1 : 3, подвергая их автоклавной обработке при 9 ат по режиму (2 + 8 + 2r) (табл. 69). Как показали результаты испытаний, такие вяжущие можно с успехом применять для изготовления различных строительных конструкций.

Таблица 69

Прочность вяжущих автоклавного твердения

Вид вяжущего	Ориентировочный оптимальный состав, %	Марка вяжущего
Известково-кремнеземистое	Известь 30—50 Песок 70—50	150—400
Известково-шлаковое на гранулированных низкокальциевых шлаках	Известь 15—25 Шлак 70—80 Гипс 5	150—300
Известково-шлаковое на шлаках цветной металлургии	Известь 15—25 Шлак 70—80 Гипс 5	200—300
Известково-зольное	Известь 30—50 Зола низкокальциевая 50—70 Гипс 5	100—200
Известково-нефелиновое	Известь 10—20 Нефелиновый шлак 75—85 Гипс 5	200—300
Песчанистый портландцемент	Портландцемент 30—70 Песок 70—30	200—500

§ 1. ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время из вяжущих автоклавного твердения наибольшее распространение получили известково-кремнеземистые, на основе которых выпускается не только силикатный кирпич, но и силикатные бетоны. По объему производства силикатный бетон занимает третье место среди основных конструкционных материалов.

В основу технологии положено взаимодействие между известью и кремнеземом, происходящее в условиях автоклавной обработки, в результате которой образуются гидросиликаты кальция, являющиеся основным цементирующим веществом в изделиях. Использование реакции между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 для получения известково-песчаных изделий было предложено еще в 1880 г. В. Михаэлисом. Однако широкое распространение известково-песчаные изделия получили лишь в XX в.

До последнего времени основным сырьем для производства силикатного кирпича и бетонов были известь и кварцевый песок. По существующим нормативам песок должен содержать не менее 90% SiO_2 и не более 10% глинистых примесей. В связи с тем, что месторождений мономинеральных песков очень мало, в большинстве случаев используют полиминеральные пески, в которых содержится до 40—50 различных минералов. К наиболее часто встречающимся в песках минералам относятся глинистые (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда), слюда, полевые шпаты, кальцит, магнезит, гипс, пироксены, оливины,

оксиды и гидроксиды железа и алюминия. Большинство этих минералов, как установлено исследованиями, вступает во взаимодействие с известью при автоклавной обработке и отрицательно или положительно влияет на качество готовых изделий. Влияние ряда примесей может проявляться не только в условиях автоклавной обработки, но даже на первом этапе формирования структуры при затворении известково-песчаной смеси и ее формировании.

Для производства силикатного кирпича используются пески естественного гранулометрического состава. Они являются одновременно и компонентом вяжущего материала, и заполнителем, так как периферийная часть зерен на глубину до трех микрон вступает во взаимодействие с известью. В силикатном бетоне компонентом вяжущего является лишь тонкомолотый кремнезем, а немолотый песок естественной гранулометрии образует каркас.

Процессы, происходящие в известково-песчаных изделиях при автоклавной обработке

По А. В. Волженскому, процесс автоклавной обработки разделяется на три стадии. Первая стадия начинается с момента впуска пара в автоклав и заканчивается при наступлении равенства температур теплоносителя и изделия. Вторая стадия характеризуется постоянной температурой и давлением. Третья стадия начинается с момента прекращения доступа пара в автоклав, включая время остывания изделий в автоклаве до момента выгрузки.

На первой стадии при впуске пара в автоклав начинается его конденсация на кирпиче-сырце и на стенках автоклава. Когда температура поднимается, пар начинает проникать в мельчайшие поры кирпича и там конденсируется. Влажность изделий увеличивается. Образовавшийся в порах конденсат растворяет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 . Так как упругость пара над раствором ниже упругости пара над чистой водой, водяной пар конденсируется, стремясь понизить концентрацию раствора, что еще больше увлажняет кирпич.

Во втором периоде автоклавирования, когда давление достигает 9 ат, проходят основные процессы химического взаимодействия между известью и кремнеземом, в результате этих процессов образуется монолит.

На третьей стадии происходит медленное или быстрое остывание изделий.

Наиболее важный с технической точки зрения второй этап автоклавирования, хотя подготовка материала протекает и на первом этапе.

Известно, что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ падает с повышением температуры (с 1,30 при 25° С до 0,15 г/л при 174° С). В то же время растворимость SiO_2 резко возрастает, начиная с 150° С. Так, если в интервале температур 25—150° С растворимость SiO_2 составляет 0,006—0,01 г/л, то при 175° С она достигает 0,18 г/л. Следовательно, на первом этапе автоклавирования силикатного кирпича (до 100—130° С) жидкая фаза будет пересыщена ионами Ca^{2+} и OH^- , кремнекислоты в ней будет очень мало, а поэтому в этот период гидросиликаты не образуются.

На начальных стадиях второго этапа автоклавирования на поверхности зерен кварца образуются пленки из высокоосновных гидросиликатов кальция $C_2SH(A)$. Затем высокоосновные гидросиликаты постепенно переходят в гелевидные низкоосновные гидросиликаты типа $CSH(B)$. Потом часть этих гидросиликатов кристаллизуется. Вокруг зерен кварца даже после восьмичасовой выдержки на границе кварцевого зерна остается слой гелевидных новообразований. Таким образом, зерно кварца в силикатном кирпиче окружено гелевидной пленкой, далее оболочкой из кристаллического $CSH(B)$, а затем $C_2SH(A)$.

Исследования физико-механических свойств гидросиликатов в системе $CaO-SiO_2-H_2O$, проведенные Ю. М. Буттом и Л. Н. Рашковичем, показали, что низкоосновные гидросиликаты обладают значительно большей прочностью, чем высокоосновные. При этом наблюдается следующая закономерность: чем меньше число и площадь контактов, тем ниже их прочность. Так, прочность мономинеральных образцов из $C_2SH(A)$ составляет $10-20 \text{ кгс/см}^2$, из $CSH(B)$ — около 800 кгс/см^2 и тоберморита — $150-200 \text{ кгс/см}^2$. Однако морозостойкость $C_2SH(A)$ значительно выше, чем морозостойкость низкоосновных гидросиликатов (75—100 циклов по сравнению с 10—15 циклами). Поэтому оптимальный фазовый состав изделий должен определяться условиями эксплуатации.

С возрастанием продолжительности пропаривания за счет понижения основности уже возникших гидросиликатов образуется дополнительное количество гидросиликатов. Возрастание общего количества цементирующего материала, снижение его основности, а также более полная кристаллизация гидросиликатов способствуют увеличению прочности. Чрезмерное возрастание длительности автоклавирования может снизить прочность, что С. А. Кржеминский объясняет процессами перекристаллизации. При этом гидросиликат, который образовался в течение первого периода твердения, за короткий промежуток времени превращается в другой гидросиликат, происходит перестройка кристаллической решетки, вызывающая падение прочности. При дальнейшем возрастании продолжительности пропаривания прочность снова увеличивается уже за счет кристаллизации нового гидросиликата. При очень длительной выдержке этот процесс может повторяться много раз.

Зависимость свойств силикатных изделий от различных факторов

Дисперсность кремнеземистого компонента. Установлено, что растворимость кремнезема повышается увеличением удельной поверхности. Поэтому дисперсность кремнезема должна влиять на свойства автоклавных изделий. Еще в начале XIX ст. Глазенап установил, что количество гидросиликатов, возникающих при автоклавной обработке в известково-песчаных смесях, зависит от удельной поверхности песка. В 30-х годах В. В. Некрасов

предложил новый материал — силикальцит из тонкомолотого кварцевого песка и извести. В дальнейшем работы по силикальциту проводил Хинт, который придавал особое значение совместной обработке извести и песка в дезинтеграторах. Хотя дезинтегратор не самый лучший агрегат для помола, так как из-за абразивного действия песка пальцы дезинтегратора приходилось менять через каждые 100 ч, активизация песка в нем значительно повышала прочность силикатных изделий.

В настоящее время на основе молотых известково-песчаных смесей изготавливают не только бетоны, но и силикатный кирпич.

С увеличением удельной поверхности песка растворимость кремнезема повышается и образование гелевидных гидросиликатов может начаться уже в период подъема температуры в автоклаве. Большое значение имеет также форма зерен кремнезема. Наилучшие результаты дают угловатые зерна с шероховатой поверхностью. Для создания плотной макроструктуры необходимо добиваться, чтобы объем пустот в песке был как можно меньше. Это достигается подбором песков с различным количеством мелких и крупных фракций. В связи с тем, что при запаривании силикатного кирпича часть извести не вступает в реакцию, а служит как бы заполнителем мелких пустот между песчинками, для уплотнения структуры можно вводить также и тонкодисперсные добавки: золу ТЭЦ, молотые топливные шлаки, рассыпающийся феррохромовый шлак.

В л и я н и е в и д а и з в е с т и. Известно несколько схем получения силикатного кирпича и силикатного бетона. Различие между ними заключается в изменении физико-химических условий гидратации извести.

По так называемой «гидратной» схеме измельченная негашеная известь смешивается с песком и гасится либо в гасильном барабане, либо в предварительно увлажненном паром состоянии догашивается в силосах. В этих условиях, характеризующихся недостатком воды, получается известь-пушонка в виде тонких гексагональных пластинок.

По «кипелочной» схеме производится совместный помол извести с частью песка с последующим смешением этого вяжущего с остальным песком и водой для получения удобоукладываемой массы. В этом случае имеется избыточное количество воды, смесь схватывается и происходит гидратационное твердение. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получается в более тонкодисперсном состоянии, чем при гидратной схеме.

Установлено, что при гидратной схеме для получения необходимой подвижности известково-песчаной смеси необходимо на 1—3% больше воды, чем при «кипелочной» схеме. Сырец при «гидратной» схеме имеет на 3—5% большую влажность, чем сырец при «кипелочной» схеме, так как в последнем случае часть воды расходуется на гидратацию и испарение.

Изделия, изготовленные по «кипелочной» схеме, обладают большей плотностью, меньшим водопоглощением. Поэтому прочность их на 11—50% выше, чем прочность изделий, полученных по «гидратной» схеме. По «кипелочной» схеме, как правило, изготавливается силикатный бетон, а по «гидратной» — кирпич.

Отрицательно сказывается на качестве силикатных изделий «пережог» извести. Он приводит к разрыхлению и вспучиванию верхнего слоя изделий, к появлению каверн и трещин. При этом снижается не только прочность, но и морозостойкость изделий. В связи с этим количество «пережога» не должно превышать 5%. Недожог, как правило, не вызывает отрицательных последствий. Для устранения влияния пережога вводят раствор 0,5% CaCl_2 и 0,1% СДБ вместо воды затворения.

Если известь в большой степени доломитизирована, ее нельзя применять для производства силикатного кирпича, так как она гасится уже в период автоклавирования, нарушая структуру образцов и приводя к объемным деформациям. Если доломитизированную известь, в которой содержится даже 20% MgO , обжигать при температуре не выше 1000°C , то опасных последствий не наблюдается. Однако при обжиге до 1100°C при 6%-ном содержании MgO наблюдается падение прочности, а при 10%-ном — расширение. С. А. Кржеминский и О. И. Рогачова полагают, что вредное действие MgO можно устранить, если ввести в силикатную массу тонкодисперсные активные добавки (трепел, золу ТЭЦ и др.).

Влияние вида кремнеземистого компонента. Как указывалось, чистые кварцевые пески встречаются относительно редко. В то же время в отдельных районах страны имеются крупные залежи полевошпатных, глинистых, карбонатных песков.

Если вместо кварцевых песков применяются полевошпатные, процессы формирования структуры несколько видоизменяются. В щелочной среде при повышенных температурах и давлениях происходит частичный гидролиз щелочных алюмосиликатов с преимущественным растворением глинозема. Наличие в жидкой фазе $\text{NaOH}(\text{KOH})$ и Al_2O_3 снижает концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 . Возникающие новообразования весьма четко делятся на гелевидные и кристаллические. Гелевидные новообразования — это низкоосновные гидросиликаты кальция и смешанные щелочноземельные гидросиликаты. Они, как правило, окружают зерна полевых шпатов. Кристаллические фазы, представленные гидрогранатами и двухкальциевым гидросиликатом, сосредоточены преимущественно в межзерновом пространстве. Здесь нет непрерывной сетки из гидросиликатов, создающих прочную структуру. Поэтому силикатный кирпич и бетоны на полевошпатных песках имеют невысокую прочность при сжатии и растяжении и низкую морозостойкость. Если же полевошпатные пески применяются в молотом виде, причем в состав вяжущего входит известь и полевошпатная порода в соотношении 1 : 3, то в материале наряду с низкоосновными гидросиликатами кальция образуются гидроалюмосиликаты натрия — анальцимы, которые длительное время находятся в гелевидном состоянии. Изменение состава новообразований приводит к росту прочности и значительному повышению морозостойкости.

Не оказывают вредного влияния на процессы структурообразования и свойства силикатного кирпича активные формы кремнезема (опал, халцедон, кристобалит). Как установил С. А. Кржеминский, после введения в прессованные изделия до 30% трепела несколько

сокращается время тепловлажностной обработки, что связано с большой реакционной способностью аморфных форм кремнезема. Породы, содержащие значительное количество аморфного кремнезема, увеличивают водопотребность массы при производстве вибрированного силикатного бетона. В связи с этим введение молотой опоки или трепела в шихту для таких бетонов в количестве более 15—20% может привести к снижению прочности и отрицательно сказаться на морозостойкости изделий.

Неизменным спутником песчаных пород являются глинистые минералы. Исследования, проведенные П. П. Будниковым, показали, что каолинистая глина в процессе автоклавной обработки вступает во взаимодействие с известью, образуя гидроалюминаты и гидросиликаты кальция. Дальнейшие исследования И. М. Келлер и Б. П. Виноградова показали, что практически все глинистые минералы так или иначе взаимодействуют с известью. При этом наряду с гидросиликатами образуются и гидрогранаты.

Следует отметить, что при введении определенного количества глины (суглинка или лёсса) не только не снижается качество, но и улучшаются формовочные свойства кирпича, увеличивается прочность сырца и готовых изделий. Однако количество введенного глинистого компонента зависит как от минералогического состава глины, так и от того, для какого вида изделий (силикатный кирпич, силикатный бетон или ячеистый бетон) предназначается сырье. Так, по Б. П. Виноградову, наибольшее количество глинистых примесей (от 4 до 25%) может содержаться в сырье для силикатного кирпича и наименьшее (от 2 до 15%) в сырье для ячеистого силикатного бетона. Это связано с тем, что в ячеистом бетоне отсутствует жесткий каркас, и при введении большого количества глинистых частиц появляются усадочные деформации. Наиболее благоприятными считаются глины гидрослюдистого состава, которые можно вводить в силикатный кирпич в количестве до 25%, наименее благоприятными — монтмориллоновые (до 4%).

Опыты, проведенные на кафедре химической технологии вяжущих веществ Киевского политехнического института, показали, что при введении 10—15% киевского лёсса или спондиловой глины снижается расход извести с одновременным сохранением прочности изделий.

Введение при изготовлении силикатного бетона карбонатных песков вместо кварцевых не снижает прочности изделий при условии, что вяжущее для таких бетонов готовится на основе кварцевого песка. При введении 20—25% молотого известняка увеличивается прочность ячеистых силикатных бетонов.

Интенсификация процессов твердения известково-песчаных изделий

Интенсификация процесса твердения известково-песчаных изделий может быть достигнута повышением параметров гидротермальной обработки или введением добавок — интенсификаторов.

С повышением температуры гидротермальной обработки ускоряется растворение кварца, увеличивается подвижность растворенных

компонентов, интенсифицируется химическая реакция между известью и кремнеземом. Ускоряется также образование кристаллического сростка. Однако эффективность увеличения параметров автоклавирования уменьшается с повышением температуры. Так, если при увеличении температуры с 174 до 183° С прочность изделий возрастает на 100%, то при увеличении температуры с 183 до 191° С — лишь на 18%. Более значительный рост прочности наблюдается тогда, когда в изделие вводятся тонкомолотые добавки. Большинство авторов считает, что увеличивать давление свыше 12—16 ат нецелесообразно. При увеличении давления до 16 ат время обработки можно сократить почти в два раза.

Второй способ интенсификации твердения — введение добавок-интенсификаторов, которые, по классификации Ю. М. Бутта и С. А. Кржеминского, делятся на три группы.

К первой группе относятся добавки-электролиты, которые ускоряют образование гидросиликатов. Их вводят в количестве 0,5—1%. К таким добавкам относятся NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃ и растворимое стекло. Введение этих добавок повышает прочность, однако многие из них вызывают коррозию автоклавов, дают на изделиях выцветы, особенно если в сырье есть глинистые примеси.

Ко второй группе относятся тонкодисперсные активные добавки, трепел, опока, золы ТЭЦ, кислые и основные шлаки, маршалит и др. Часть этих добавок может частично заменить известь (золы, шлаки).

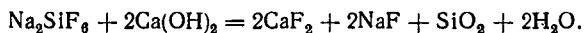
К третьей группе добавок относятся кристаллические затравки, например, бой силикатного кирпича (до 3%).

Способы повышения долговечности силикатных изделий

Один из наиболее доступных способов повышения долговечности силикатных изделий — повышение их плотности. Плотность можно увеличить как повышением давления прессования, так и введением уплотняющих добавок или одновременным применением обоих факторов.

Второй способ повышения долговечности — это обработка материала кремнийорганическими гидрофобизирующими жидкостями. Наиболее перспективны алкилсиликонаты натрия (ГКЖ-10, ГКЖ-11). Для поверхностной обработки можно рекомендовать 5%-ную концентрацию, а для введения в состав смеси — 0,5%-ную.

Третий способ — флюатирование, то есть пропитка солями кремнефтористоводородной кислоты. При этом на поверхности изделий происходит реакция между кремнефторидом и Ca(OH)₂, в результате которой отлагаются SiO₂ и CaF₂, препятствующие проникновению в поры воды:



Флюатирование и гидрофобизация не только снижают водопоглощение, но и увеличивают морозостойкость изделий.

§ 2. ВЯЖУЩИЕ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ

Для автоклавного твердения используются обычно нестандартные гранулированные и отвалынные шлаки черной и цветной металлургии, топливные гранулированные шлаки, а также золы с высоким (до 20—40%) содержанием CaO . Как активизаторы применяются известь (10—20%), гипс (3—5%). В некоторые шлаки добавляется и молотый песок. Отрицательно влияют на свойства шлаков свободные CaO , MgO , а также сульфиды железа и марганца.

Шлаковые вяжущие получают совместным помолом компонентов до остатка на сите № 008 не более 10—15%. Увеличение тонкости помола до остатка на сите № 008 до 3—5% резко повышает активность вяжущих.

В результате автоклавной обработки, как правило, образуются гидросиликаты CSH(B) , $\text{C}_2\text{SH(A)}$ и $\text{C}_2\text{SH(C)}$. В отличие от шлаковых вяжущих, твердевших в нормальных условиях, новообразования выделяются не в гелевидном, а в тонкокристаллическом состоянии, что предопределяет относительно низкую усадку. Прочность вяжущих колеблется в широких пределах и зависит от вида шлака. Она может составлять 100—400 кгс/см^2 и более.

Шлаковые вяжущие автоклавного твердения стойки в условиях мягких и сульфатных вод. Как правило, они выдерживают 30—50 циклов замораживания и оттаивания. Сохраняется арматура в бетонах на таких вяжущих плохо в связи с низкой щелочностью среды, поэтому ее необходимо покрывать антикоррозионными составами.

Шлаковые вяжущие могут применяться вместо портландцемента для производства стеновых блоков, панелей и др. В этих случаях они экономичнее портландцемента.

Нефелиновый цемент, предложенный П. И. Боженовым, по технологии изготовления близок к шлаковым цементам. Это вяжущее готовится путем тщательного смешения 80—85% высушенного нефелинового шлама, 15—25% извести и 3—5% гипса. Шлам сушится, как правило, при температуре 400—500° С. Более высокая температура снижает активность вяжущего. В процессе автоклавирования происходит гидратация активных составляющих шлама и в первую очередь $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Нефелиновый цемент применяется там же, где и шлаковые вяжущие автоклавного твердения.

§ 3. ВЯЖУЩИЕ СИЛИКАТНО-ГИДРОГРАНАТНОГО ТИПА

В. А. Тихонов разработал вяжущие автоклавного твердения, цементирующими новообразованиями которых служат наряду с гидросиликатами типа CSH(B) ферритные и алюмоферритные гидрогранаты. К таким вяжущим относятся ЖГ-, ЖС- и ЖШ-цементы.

Для этих цементов используют такие сырьевые компоненты, которые при взаимодействии с известью могут в условиях автоклавной обработки давать гидрогранаты. Это материалы, в которых SiO_2

и Al_2O_3 относительно слабо или же совсем не связаны между собой (обожженная глина, кирпичный бой, отходы производства), и стекло-видные материалы, в состав которых входят SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 (металлургические шлаки).

Механическая прочность цементного камня автоклавного твердения зависит в первую очередь от фазового состава новообразований. Цементный камень на основе CSH(B) и ферритных гидрогранатов обладает большей прочностью, чем цементный камень на основе CSH(B), алюмоферритных и алюминатных гидрогранатов. Поэтому в состав вяжущих гидрогранатного типа должны входить наряду с гидросиликатами ферритные гидрогранаты.

При помоле 20% извести-кипелки, 5—10% пиритных огарков и 70—75% глиниста получают ЖГ-цемент (железо-глинистый цемент) оптимального состава.

В ЖС-цементе (железо-сланцевый цемент) содержится 25% извести-кипелки, 15% пиритных огарков и 60% сланцев, ЖШ-цемент (железо-шлаковый цемент) — известь-кипелка, доменный гранулированный шлак и пиритные огарки.

Вяжущие измельчаются до 7—12% остатка на сите № 008. Автоклавная обработка ведется по режимам, принятым на заводах силикатного бетона. Эти вяжущие обладают высоким пределом прочности при изгибе и разрыве, потому что ферритные гидрогранаты увеличивают внутреннее трение. Морозостойкость их составляет около 25 циклов.

Благодаря значительному содержанию связанной воды силикатно-гидрогранатные вяжущие менее проницаемы для радиоактивных излучений, чем портландцементы. Положительным их качеством является также повышенная жаростойкость. Силикатно-гидрогранатные вяжущие могут с успехом применяться для производства плотных и ячеистых бетонных изделий в условиях автоклавной обработки.

КОАГУЛЯЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава XV

ГЛИНЫ

П. А. Земятченский глинами называл такие землистые минеральные вещества, которые способны образовывать с водой пластичную массу, сохраняющую после высыхания приданную ей форму, а после обжига приобретающую твердость камня. По этим основным свойствам легко отличить глины от других пород.

Глины — ценное минеральное сырье. Применяются они во многих областях народного хозяйства. Первым воздушным вяжущим и строительным материалом была глина. Это естественное вяжущее не требует предварительной термической обработки, помола. Его нужно лишь разминать и увлажнять. Чтобы предотвратить усадку и растрескивание при высыхании теста из чистой (жирной) глины, ее отощают песком, получая строительный раствор, или же используют запесоченную (тощую) глину. Для увеличения прочности в тщательно обработанное глиняное тесто или раствор вводят различные волокнистые материалы.

В современной строительной практике глина используется как заменитель цемента и извести в цементных, известковых и сложных растворах, улучшая пластичность и другие их свойства. Ее используют как материал при постройке монолитных и блочных глинобитных и армоглинобитных зданий.

Многообразие свойств глин объясняется различиями минерального состава, величиной и формой кристаллов глинистых минералов, разными примесями.

Традиционный потребитель глины — керамическая промышленность. В больших количествах глины применяют для производства различных строительных изделий (кирпича, отделочных стеновых материалов, керамических плиток, канализационных и дренажных труб и др.), кислотоупорной керамики, огнеупорных изделий для черной и цветной металлургии, химической, стекольной и других отраслей промышленности, а также при производстве искусственных пористых материалов (керамзита, аглопорита и др.).

Каолины и беложгущиеся глины используются для производства фарфора и фаянса. Из них изготавливают термостойкую химическую посуду и аппаратуру, электроизоляторы высокого качества.

Глины содержат 25—40% глинозема и поэтому являются потенциальным сырьем для получения алюминия.

Многие отрасли промышленности в больших количествах применяют глинистое сырье (в основном каолин и бентониты) в качестве наполнителя. Добавка наполнителя к основному сырью не только уменьшает его расход и удешевляет продукцию, но и в ряде случаев улучшает многие его качества. Например, каолин улучшает цвет бумаги, придает ей гладкость (мелованная бумага), повышает плотность, улучшает впитывание красок (в типографской бумаге) и чернил (в писчей бумаге). Разные сорта бумаги содержат от 20 до 40% каолина.

В резиновой промышленности глины вводят для улучшения свойств резины и экономии дорогого каучука. Обычно при наполнении натуральных каучуков вводится 20—60% каолина, а синтетических (особенно изопреновых) — 100—125% от веса каучука. В лакокрасочной промышленности применение глинонаполнителей дает возможность снизить стоимость краски, стабилизировать красочную суспензию, повысить ее вязкость. При производстве карандашей до 35% каолина идет на изготовление массы для сердцевины, так как он обладает пластичностью, хорошей связующей способностью, высокой дисперсностью, белизной и др.

При буровых работах некоторые разновидности глин используются в промывочных растворах. Глинистый раствор, проникая в мельчайшие трещинки и поры разбуhrиваемой породы, плотно закрывает выход газообразным и жидким выделениям, одновременно предохраняя стенки от обвалов и разрушений.

Глины играют важную роль в формировании почвенного покрова. На это указывал еще В. В. Докучаев. Своеобразная и довольно гибкая структура глинистых минералов, способность впитывать и удерживать влагу, набухать и высыхать — все эти свойства глин способствуют образованию почв.

Во многих странах исследуют глины и глинистые породы в естественных условиях залегания как основания или среды для сооружений. В практике гидротехнического строительства глинистые породы используют в качестве оснований различных сооружений, как среду, в которой прокладывают каналы и туннели, и как материал, из которого возводят земляные плотины, насыпи и дамбы.

§ 1. СОСТАВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Свойства глинистых пород определяются составом и содержанием компонентов. В глинистых породах обычно выделяют твердую, жидкую и газообразную фазы.

Твердая фаза глинистых пород состоит из частиц различной крупности, включая, кроме глинистых (0,005 мм), пылеватые (0,005—0,05 мм) и песчаные (0,05—2 мм). Влияние этих частиц на свойства пород неодинаково. Наиболее активную роль играют глинистые частицы, имеющие большую удельную поверхность, на которой протекают различные физические, физико-химические и химические процессы.

Глинистые частицы (обычно к этой фракции относятся частицы величиной менее 0,002—0,005 мм) способны связывать воду. Вместе с увеличением содержания в породах глинистых частиц увеличивается их связность, набухание при увлажнении, уплотняемость под воздействием давления и продолжительность процесса уплотнения,

возрастает способность к уменьшению объема при высушивании, уменьшается водопроницаемость.

Пылеватые и песчаные частицы обладают малой способностью связывать воду. Глинистые породы, содержащие их значительное количество, быстро размокают в воде. Пылеватые и песчаные частицы представлены обломками кварца, полевых шпатов, слюды, гидроксида железа,

карбонатов, сульфатов и др. Их влияние на свойства пород противоположно влиянию глинистых частиц: с увеличением содержания песчаных частиц уменьшаются связность пород, набухание, усадка, уплотняемость под воздействием давления и продолжительность процесса уплотнения, увеличивается водопроницаемость. Свойства глинистых пород при прочих равных условиях определяются количественным содержанием тех или иных фракций. Даже при сравнительно малом содержании глинистых частиц их влияние на свойства пород весьма существенно. Поэтому в основу классификации глинистых пород положены данные о содержании в них глинистых частиц (табл. 70). Эта классификация применяется в строительной практике.

Т а б л и ц а 70

Классификация глинистых пород по содержанию глинистых частиц

Наименование	Количество глинистых частиц (менее 0,005 мм), %
Глина	Более 25
Суглинок	12—25
Супесь	3—12
Песок	Менее 3

Т а б л и ц а 71

Гранулометрический состав некоторых глинистых пород, %

Наименование	Фракции, мм					
	0,25	0,25—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	0,001
Глина киевская	0,03	13,44	27,29	21,64	13,40	24,20
» харьковская	0,04	8,56	46,60	12,59	14,20	18,01
» львовская	0,70	7,10	47,91	23,49	1,20	18,60
» полтавская	0,11	2,13	16,88	18,30	27,73	34,85
Лёсс николаевский	2,0	19,2	33,2	10,5	24,2	10,9
Лёссовидный суглинок никопольский	0,3	24,3	57,2	7,6	5,7	4,9

Представление о гранулометрическом составе пород, то есть о количественном распределении частиц по фракциям, может быть получено с помощью ситового и седиментационного анализов. В табл. 71 приведен гранулометрический состав некоторых глинистых пород.

Жидкая фаза глинистых пород, заполняющая поры, представляет собой раствор, в котором содержатся различные водорастворимые соли (хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия и железа). Этот раствор может взаимодействовать с минеральными структурными элементами глинистых пород и влиять на их свойства.

Газообразная фаза глинистых пород состоит из атмосферного воздуха, метана, диоксида углерода и др. Она существенно влияет на сжимаемость породы.

Глинистые породы по происхождению разделяют на морские, озерные, речные и ледниковые. Кроме того, они могут образовываться при выветривании других горных пород. Глины, оставшиеся на месте своего образования, называются первичными и отличаются чистотой, постоянным составом и светлой окраской. Глины, перенесенные водой, ледниками и ветром и отложенные у подножий гор, в долинах рек, на дне морей и озер, называются вторичными. Содержащиеся во вторичных глинах примеси (оксиды железа, марганца и другие) окрашивают их в различные цвета. Глинистые частицы имеют форму листочков, чешуек, пластинок. Тонкодисперсная часть глин представлена в основном глинистыми минералами: каолинитом, монтмориллонитом, гидрослюдой и другими (табл. 72). Внешняя каменная оболочка

Т а б л и ц а 72

Минералогический состав некоторых глинистых пород

Наименование	Минералогический состав и цвет
Глина киевская	Каолинитовая полиминеральная глина, содержащая карбонаты (мергели), серого цвета; в сухом виде — светло-голубого цвета
» харьковская	Каолинитовая полиминеральная желтовато-зеленоватая светлая глина
» львовская	Каолинитовая желтовато-серая глина с большой примесью карбонатов
» полтавская	Каолинитовая полиминеральная глина, типичный карбонатный суглинок, желтого и бурого цвета
Лёссовидный суглинок нико-польский	Кварц, монтмориллонит ожелезненный и карбонаты
Каолин дубовский	Каолинит, примесь гидрослюды, кварц и карбонаты
Каолин глуховецкий	Каолинит, незначительная примесь полевого шпата и кварца
Бентонит пыжевский	Монтмориллонит, кварц, плагиоклаз и карбонаты

Земли — литосфера содержит 1,1% каолинита и других глинистых минералов. Для глинистых минералов характерно слоистое строение. Они состоят из кремнекислородных и алюмокислородных слоев (пакетов). Вдоль плоскостей соприкосновения этих слоев частицы глинистых минералов обладают наименьшей прочностью.

К а о л и н и т $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (название происходит от сочетания двух китайских слов «кау-лянг» — высокая гора) образуется непосред-

ственно у поверхности земли в кислой среде из полевых шпатов и слюд, форма пластинок различна, с резкими очертаниями. Относится к моноклинной системе. Отдельные пластинки бесцветны, а сплошные массы, состоящие из каолинита белого цвета, имеют землистый вид. Каолинит жирный на ощупь, твердость около единицы, плотность 2,58—2,6 г/см³. Каолинит почти не набухает в воде, обладает малой адсорбционной способностью и малой емкостью поглощения катионов.

Монтмориллонит $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (назван по наименованию населенного пункта во Франции) имеет непостоянный химический состав, образуется из вулканического пепла, а также из богатых железом и магнием горных пород в щелочной среде. Монтмориллонит встречается в природе в виде мощных залежей бентонитовых глин. Относится к ромбической системе. Цвет белый с сероватым, иногда синеватым оттенком, розовый, розово-красный, иногда зеленый. Блеск матовый. Частицы имеют различную форму с характерной расплывчатостью очертаний и хорошую спайность. Твердость отдельных чешуек неизвестна. Спайность совершенная. Плотность непостоянна. Кристаллическая структура его своеобразна, кремнекислородные слои обращены друг к другу. Характерной особенностью монтмориллонита является то, что в межпакетное пространство между кремнекислородными слоями могут проникать молекулы воды, которые расклинивают слои и увеличивают объем частиц.

Монтмориллонит имеет высокую степень дисперсности, отличается большой адсорбционной способностью и весьма сильным набуханием. Поэтому глинистые породы, в состав которых входит монтмориллонит, способны набухать, пластичны, водонепроницаемы, дают усадку при сушке, имеют ионообменную способность.

Гидрослюды (имеют непостоянный химический состав) представляют собой промежуточные соединения между минералами каолинитовой группы и слюдами, являясь продуктом их неполной као-

Таблица 73

Химический состав некоторых глинистых пород и минералов, %

Наименование	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	П. п. п.
Глина киевская	59,17	9,87	3,23	1,43	11,25	1,00	14,05
» харьковская	77,28	9,67	3,18	1,08	2,10	1,32	5,37
» львовская	76,74	10,35	2,72	1,19	1,51	1,70	5,79
» полтавская	60,08	13,10	4,82	1,42	6,75	1,39	12,44
» черкасская	51,30	12,76	6,86	5,06	1,60	0,46	21,96
Лёсс николаевский	59,35	12,11	4,30	2,23	7,00	2,02	12,99
Лёссовидный суглинок нико- польский	75,60	5,16	3,30	0,65	7,50	0,38	7,41
Каолин дубовский	46,54	36,01	1,15	0,76	0,56	1,54	13,44
Бентонит крымский	48,66	14,82	3,29	4,33	4,22	1,36	23,32
Каолинит глуховецкий	46,47	38,61	0,48	сл.	0,75	сл.	13,69
Монтмориллонит пыжёвский .	59,05	17,67	3,25	5,04	8,49	0,40	6,10

линизации. Кристаллическая структура иллита (гидрослюда) идентична кристаллической структуре монтмориллонита, а между пакетами находятся ионы K^+ .

Химический состав некоторых глинистых пород и минералов приведен в табл. 73.

Кремнезем SiO_2 находится в глинах в связанном состоянии (входит в состав глинистых минералов) и свободном (представлен примесями кварцевого песка). Общее количество кремнезема в глинах составляет 60—65%, а в запесоченных глинах до 80%.

Глинозем Al_2O_3 в глинах входит в состав глинистых минералов и слюдястых примесей. Так как слюдястых примесей в глинах обычно мало, то содержание в них глинозема косвенно отражает содержание глинистой фракции в глинистой породе. Содержание глинозема колеблется от 10—15 до 38%.

CaO и MgO присутствуют обычно в виде карбонатов — кальцита и доломита, в небольших количествах они входят в состав некоторых глинистых минералов. В глинах их содержится обычно несколько процентов, лишь иногда содержание достигает 20%, количество MgO не превышает 4—5%.

Оксиды железа присутствуют в глинах главным образом в составе примесей. Их содержание в пересчете на Fe_2O_3 колеблется от долей процента до 8—10%. TiO_2 находится в виде примесей в количестве не более 1,5%.

Щелочные оксиды Na_2O и K_2O входят в состав некоторых глинистых минералов, но в большинстве случаев присутствуют в примесях в виде растворимых солей и в полевошпатных песках. Их количество иногда достигает 4—5%.

В глинистых породах содержится также органический материал в виде остатков растений и органических соединений, молекулы которых адсорбированы на частичках глинистых минералов.

§ 2. СИСТЕМА ГЛИНА — ВОДА И ЕЕ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Во многих областях народного хозяйства глины применяют в виде концентрированных или разбавленных водных суспензий. Тонкоизмельченные глинистые вещества в смеси с жидкостью образуют коллоидные системы, в которых твердые частицы являются дисперсной фазой, а жидкость — дисперсионной средой. Эти системы обладают значительной поверхностью раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой и в связи с этим большой поверхностной энергией.

Дисперсные глинистые частицы — мицеллы, находящиеся в коллоидных системах, несут отрицательный электрический заряд. Это обуславливает отталкивание частиц в золях и препятствует их слипанию. При потере зарядов, высыхании и некоторых других процессах частицы слипаются и коагулируют. Образовавшиеся при коагуляции гели со временем теряют воду и подвергаются перекристаллизации.

Предложены различные классификации форм связанной воды глинами, почвами и другими дисперсными системами. Классификация

П. А. Ребиндера учитывает особенности структуры и поверхности дисперсного тела при взаимодействии его с водой. По величине и природе энергии связи воды с дисперсными материалами различают четыре формы в порядке убывающей энергии связи:

1. Химически связанная вода в виде гидроксильных ионов в гидратах и вода кристаллогидратов; последняя связана значительно слабее;

2. Адсорбционно связанная вода в основном соответствует мономолекулярному слою;

3. Капиллярно связанная вода. Такая влага рассматривается как свободная, доказательством чего служит независимость энергии ее связи от природы стенки капилляра в условиях полного смачивания. Естественно, здесь исключается монослой у самой стенки капилляра;

4. Свободная вода, механически связанная с дисперсной фракцией и заполняющая пористое пространство.

Гидрофильность определяет многие физико-химические и технологические свойства глин. На поверхности глинистых частиц адсорбируются молекулы воды, образуя мономолекулярный слой.

Различные глинистые минералы отличаются по степени гидрофильности. В минералах монтмориллонитовой группы явление гидратации выражается особенно сильно, так как эти минералы отличаются подвижной кристаллической решеткой. Поэтому вода, проникая в межплоскостные пространства кристаллов между слоями элементарных ячеек и раздвигая пакеты, обуславливает сильное набухание монтмориллонита и образование высокопластичного теста. Минералы каолинитовой группы, не обладающие подвижной кристаллической решеткой, при гидратации связывают меньшие количества воды, удерживаемой на поверхности частиц, меньше набухают и дают менее пластичное тесто. Минералы типа гидрослюд, отличающиеся частичным проникновением воды в межплоскостные слои, занимают промежуточное положение.

Ф. Д. Овчаренко установил, что одной из наиболее надежных характеристик гидрофильности является теплота смачивания. Она дает возможность оценить сравнительную величину эффективной удельной поверхности и количество воды, перешедшей из свободного в связанное состояние. По количеству связываемой воды глинистые минералы располагаются в следующий ряд:

Монтмориллонит > бейделит > галлузит > монотермит >
> каолинит > пирофиллит.

Теплоту смачивания рассматривают как результат изменения поверхностной энергии. Она будет тем больше, чем больше разница между свободными поверхностными энергиями дисперсной фазы и дисперсионной среды в момент взаимодействия. Последнее во многом зависит от структуры смачиваемого объекта и смачивающей жидкости. При этом особое значение имеет наличие на поверхностном слое полярных радикалов и атомов с большой электроотрицательностью.

В табл. 74 приведены теплота смачивания, эффективная удельная поверхность, количество связанной воды и емкость обмена некоторых

Некоторые свойства глинистых минералов

Наименование	Теплота смачивания Q , кал/г	Удельная поверхность S , м ² /г	Количество связанной воды A , г/100 г	Емкость обмена, мг-экв на 100 г образца			
				Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Суммарная
Каолинит глуховецкий	2,1	76	2,0	0,5	1,0	2,3	3,8
Гидрослюда черкасская	13,3	476	12,7	1,7	0,2	7,5	9,4
Монтмориллонит пыжевский	21,1	760	20,2	1,3	9,93	89,0	100,3
Палыгорскит черкасский	25,4	915	24,3	—	Преобладает	—	29,4

глинистых минералов. Присутствие в глинах минералов с известными характеристиками дает возможность оценивать их свойства и области применения.

Глинистые минералы обладают способностью сорбировать некоторые анионы и катионы и удерживать их в обменном состоянии. В настоящее время катионный обмен изучен лучше, чем анионный. В глинах наиболее часто обменными катионами являются ионы кальция, магния, водорода, калия, аммония, натрия, а анионами — сульфат, хлор, фосфат, нитрат.

В процессе взаимодействия воды и поверхности глинистых минералов основную роль играет проявление водородной связи между гидроксильной или кислородной поверхностью минерала и молекулами воды. На характер такого взаимодействия оказывают влияние обменные ионы, что сказывается на многих свойствах глинистых минералов. Преобладание двухвалентных катионов в поглощающем комплексе глины увеличивает ее гидрофильность. По степени влияния на количество воды, связываемой глиной, катионы располагаются, по данным Ф. Д. Овчаренко, в следующий ряд:

кальций > водород > натрий > калий.

Глинистые минералы имеют каждый свою специфическую ионно-обменную способность.

В л а ж н о с т ь глиняной массы характеризуется содержанием в ней воды, удаляемой высушиванием при 105—110° С. При низкой влажности глины влага располагается на поверхности ее частиц, она покрывает оболочкой частицы глины и находится в виде связанной, ориентированной. Ближайшие к поверхности частицы слон прочно связанной воды уплотнены, имеют повышенную вязкость, в более отдаленных слоях степень связности убывает, возрастает подвижность молекул воды. При большем увлажнении в глине наряду со связанной присутствует и свободная вода в виде отдельных микроскоплений, разобщенных одно от другого перемычками из связанной воды. При

дальнейшем повышении влажности образуется связанное водное тесто с включениями воздуха.

Свободная вода обладает высокой подвижностью и может в жидкой форме перемещаться в глиняном тесте под небольшим давлением. Так как в перемещении влаги главную роль играют силы взаимодействия между частицами глины и воды, характер и скорость передвижения последней в массе зависят от прочности связи ее с частицами глины. Вода может диффундировать в массе глиняного теста, так же и в виде пара.

В результате взаимодействия с водой глины могут иметь различную консистенцию, причем количество воды, необходимое для перевода ее в то или иное состояние, неодинаково у различных глин. В зависимости от влажности глинистые массы могут находиться в твердом,

пластичном или текучем состоянии.

Пластичность — это способность массы деформироваться при внешнем воздействии и сохранять приданную форму после прекращения воздействия. Она лучше выражена у масс с большим содержанием глинистых частиц.

В табл. 75 приведены данные

Таблица 75
Содержание воды в глинах

Наименование глин	Количество воды, %
Каолининовые	9—56
Гидрослюдистые	17—38
Галлуазитовые	33—50
Монтмориллонитовые	83—250

о содержании воды в глинах при оптимальной пластичности. На величину водосодержания оказывают влияние размеры частиц, состав обменных катионов, содержание неглинистых минералов, растворимых солей, органических примесей.

Глиняная масса переходит из одного состояния в другое только при определенной влажности. Влажность, при которой она переходит из твердого состояния в пластичное или наоборот, называется границей раскатывания, а влажность, при которой масса переходит из пластичного состояния в текучее или наоборот — границей текучести.

По разности между границами текучести и раскатывания определяют число пластичности массы, то есть тот интервал влажности, в пределах которого она находится в пластичном состоянии. Число пластичности (Π) вычисляется по формуле

$$\Pi = W_T - W_p,$$

где W_T — влажность, соответствующая границе текучести, %; W_p — влажность, соответствующая границе раскатывания, %. Число пластичности больше у масс, содержащих монтмориллонит, и тем больше, чем больше в массе глинистых частиц.

При смешивании сухих глин с водой пластичность у них проявляется не сразу, а только через некоторое время или после определенной обработки. Увлажненная глиняная масса должна вылежаться. Объясняется это тем, что требуется время для проникновения воды ко всем адсорбирующим поверхностям. Кроме того, необходимо время для

ориентировки молекул воды после соприкосновения с адсорбирующей поверхностью. Пластичность в глинах появляется только при добавке к ним жидкостей, имеющих полярный характер. Смеси из глины и неполярных жидкостей (например, с четыреххлористым углеродом) не обладают пластичностью и отличаются от масс, полученных при смачивании глин водой.

В пластичном тесте частицы глины связываются друг с другом за счет остаточных молекулярных сил притяжения, несколько ослабленных ввиду наличия на поверхности частиц адсорбционных гидратных слоев, облегчающих скольжение их относительно друг друга при внешних воздействиях. Толщина этих слоев связанной воды зависит от состава обменных катионов, насыщающих глину. Степень пластичности данной глины достигает максимума при наиболее плотной структуре ее теста и при такой толщине гидратных слоев, при которой, во-первых, обеспечивается достаточно прочное сцепление частиц и, во-вторых, возможен легкий сдвиг частиц относительно друг друга при полной восстанавливаемости разрушенных при деформации связей между частицами.

Число пластичности тесно связано с такими важными для строительства свойствами глинистых грунтов, как сжимаемость, набухание, усадка и др. В табл. 76 приведена классификация глинистых пород по числу пластичности.

Набухание — это увеличение объема глинистой массы при взаимодействии с водой. В основе набухания лежит действие адсорбционных, осмотических и капиллярных сил, определяющих напряжение, с которым вода удерживается в структурированной системе.

П. А. Ребиндер отмечает, что основными коллоидно-химическими процессами, протекающими при смешивании глины с водой, вследствие которых образуется пластичная масса, являются процессы пептизации и диспергирования частиц твердой фазы. Гидратные оболочки, образующиеся на поверхности частиц глины при взаимодействии ее с водой, диспергируют глину и способствуют пептизации ее агрегатов на составляющие их первичные частицы.

Глина — полидисперсная система. Зерна глинистых минералов представляют собой в сухой глине коагуляционные агрегаты. Молекулы воды проникают по микротрещинам в глубь зерен, раздвигают поверхностные трещины и способствуют распаду агрегатов. Оболочки адсорбированной воды раздвигают при этом частицы массы, вызывают значительное увеличение ее объема, вследствие чего глина набухает и превращается в студнеобразную массу, во многом напоминающую типичные коллоидные структуры.

Набухание характеризуют по увеличению объема, влажности массы и по давлению, появляющемуся в результате набухания глинистого грунта в замкнутом пространстве.

Таблица 76

Классификация глинистых пород по числу пластичности

Наименование	Число пластичности
Супесь	$1 < P < 7$
Суглинок	$7 \leq P < 17$
Глина	$P \geq 17$

Объем многих глиняных масс уменьшается при высыхании. Это явление называется *усадкой*. Значения линейной воздушной усадки для некоторых глин после сушки при 105° С в течение 5 ч следующие: каолиновые — 3—10; гидрослюдистые — 4—11; галлузитовые — 7—15; монтмориллонитовые — 2—23%.

Воздушная усадка связана с содержанием воды в тесте. Она возрастает при повышении содержания воды, а в глинах из одного и того же глинистого минерала усадка увеличивается при уменьшении размера частиц. Данные табл. 77 показывают возрастание усадки с уменьшением размера частиц каолининовой глины. Для глин из минералов с удлиненными и волокнистыми частицами характерна относительно большая воздушная усадка, что является результатом свободной упаковки таких частиц в образце.

Таблица 77

Влияние размера частиц каолининовой глины на ее линейную воздушную усадку

Размер частиц каолининовой глины, <i>мкм</i>	Линейная воздушная усадка, %
10—20	1,45
5—10	1,89
2—4	2,19
1—0,5	2,35
0,5—0,25	2,69
0,25—0,10	3,70

Природа адсорбированного катиона оказывает также влияние на степень усадки при сушке. Для каолининовых глин уменьшение усадки определяется такой последовательностью катионов:

водород > кальций > калий > натрий.

Такой же порядок должен наблюдаться и в других глинистых минералах, за исключением монтмориллонита. Монтмориллонитовые глины с ионом натрия обнаруживают наибольшую усадку именно потому, что для них характерно

наиболее высокое содержание воды в тесте нормальной консистенции.

Присутствие неглинистых минералов уменьшает усадку, причем степень уменьшения зависит от формы частиц неглинистых минералов, их размера, распределения и количества. Наиболее эффективны в этом отношении разноразмерные зерна.

Размокание является последующим процессом за набуханием, который осуществляется при больших количествах воды. Под размоканием понимают потерю связности и несущей способности глинистых пород при впитывании влаги, которая ослабляет или разрушает структурные связи. Размокание характеризуется временем распада образца стандартной формы и объема, а также величиной агрегатов, на которые распадаются образцы.

Впитывание воды и набухание глины происходит, в основном, в наружных, соприкасающихся с водой слоях, вызывая неравномерное напряжение, приводящее к откалыванию более увлажненных периферийных слоев от основной, более сухой массы, которая затем становится также доступной воздействию воды. Чем больше уплотнена глина, чем больше в ней содержится органических веществ, тем медленнее идет процесс ее размокания.

Большое влияние на процесс размокания глины оказывает состав обменных катионов. Тесто Na-глины, погруженное в воду, постепенно

расплавляется в ней. Глина, насыщенная кальцием, при этих же условиях продолжительное время сохраняет свою форму.

Сжимаемость — способность пород уменьшаться в объеме под действием внешнего давления. Сжатие пород происходит главным образом вследствие уменьшения объема пор. При этом из пор выжимаются воздух и вода, а частицы породы перемещаются и сближаются, укладываясь более плотно. При сжатии глинистых пород толщина водных пленок вокруг частиц уменьшается, а молекулярное сцепление в породе возрастает. После удаления нагрузки вода может быть снова поглощена породой, защемленный воздух займет прежний объем, а минеральные частицы — прежнее положение.

Структурно-механические свойства. Процессы структурообразования, протекающие в водных дисперсиях глин, зависят от природы глин. Типы и количество глинистых минералов, наличие в глин других минералов и их свойства, концентрация твердой фазы и ее дисперсность, состав и сумма обменных ионов определяют особенности развития деформационного процесса.

В технологический процесс формирования глиняных масс входит: разрушение начальной структуры глины, составление шихты и ее

увлажнение (с введением добавок или без них), смешивание, переминание, вакуумирование массы и, наконец, формирование изделия.

Определениями пластической прочности пользуются для анализа степени неоднородности глиняных масс, нахождения оптимальной их влажности и оценки формоустойчивости. На рис. 63 приведены кривые зависимости пласти-

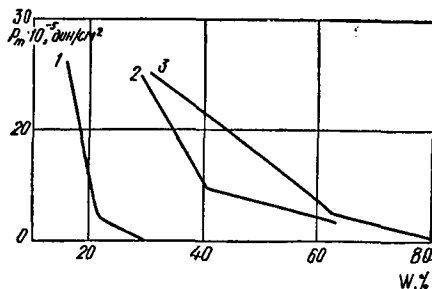


Рис. 63. Зависимость пластической прочности от влажности:

1 — золотоношского лёсса; 2 — дружковской глины; 3 — черкасского бентонита.

Таблица 78
Прочность глин

Глины	Предел прочности при изгибе, кгс/см ²	
	в сыром состоянии	в сухом состоянии
Каолинитовые	0,3—3,2	0,7—49,1
Гидрослюдистые	3,2	15,1—75,3
Галлуазитовые	5	19,9
Са-монтмориллонитовые	5	19,2—58,1

ческой прочности P_m глинистых пород от влажности.

Между основными структурно-механическими характеристиками глиняных масс и их химическими и гранулометрическими составами существует взаимосвязь. Увеличение дисперсности состава шихты приводит к уменьшению эластичности, периода истинной релаксации и увеличению пластичности. С повышением процентного содержания SiO_2 увеличивается эластичность, период истинной релаксации и уменьшается пластичность. К этому же эффекту приводит уменьшение процентного содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Прочность сырой глины определяется состоянием воды, адсорбированной на поверхности минеральных частиц. В табл. 78 приведены данные о прочности глин в сыром состоянии при влажности, обеспечивающей максимальную прочность.

Прочность сырой глины зависит от размера частиц глинистых минералов. Более мелкие частицы должны давать относительно большую прочность вследствие увеличения поверхности, адсорбирующей воду, и однородности структуры массы. Прочность сырой глины связана и с расположением минеральных компонентов в испытуемом образце. Так, если чешуйчатые частицы глинистых минералов обладают преимущественной ориентировкой в некотором направлении, то предел прочности при изгибе будет несколько больше в направлении, перпендикулярном такой ориентировке.

Таблица 79

Влияние размера частиц каолининовой глины на прочность образцов

Размер частиц каолининовой глины, мм	Предел прочности при изгибе в сухом состоянии, кгс/см ²
Вся глина	17,0
Частицы более 1	1,8
» 1—0,25	6,2
» менее 0,25	52,5

Высокая ориентирующая сила иона кальция при низком содержании влаги по сравнению с ориентирующей силой иона натрия обуславливает большую прочность сырых глин, несущих ион кальция, особенно монтмориллонитовых глин. В сырых глинах, содержащих другие глинистые минералы, ионы натрия могут обеспечивать более высокую прочность, по-

скольку этот ион уменьшает количество воды, необходимое для получения глины нормальной консистенции.

Влажные глинистые породы при сушке набирают механическую прочность, максимальная величина которой достигается при полном высыхании. Значения прочности высушенных глин, состоящих из различных глинистых минералов, приведены в табл. 78. Показатели прочности колеблются, что вызвано колебаниями в размерах частиц и их распределении и (особенно для монтмориллонитовых) в природе обменных ионов. Важным является то, что каолинит, гидрослюда, монтмориллонит имеют примерно одинаковую амплитуду колебания прочности в сухом состоянии.

Прочность глин с большой усадкой в сухом состоянии измерить трудно, так как в них при сушке образуется много трещин и ослабленных областей. При испытании образцов, содержащих в больших количествах примеси неглинистых минералов, получаемые результаты отличаются от приведенных в табл. 78. В присутствии неглинистого минерала монтмориллонитовые глины дают более высокую прочность в сухом состоянии, чем другие глины. Монтмориллонит является упрочнителем, когда вместе с ним присутствует значительное количество неглинистых минералов или когда небольшие его количества смешаны с другими глинистыми минералами. Добавка 5% монтмориллонита к каолиниту в 2,5 раза увеличивает прочность в сухом состоянии.

Прочность в сухом состоянии существенно зависит от размера частиц. Данные для каолинита, приведенные в табл. 79, показывают, что прочность в сухом состоянии фракции меньше 0,25 *мм* примерно в 30 раз больше прочности фракции крупнее 1 *мм*. Глины, состоящие из частиц близкого размера, обладают примерно одинаковой прочностью в сухом состоянии. На прочность глин в сухом состоянии влияет структура глинистого тела. Она должна быть плотной и однородной.

Присутствие органических веществ увеличивает прочность глин в сухом состоянии. Этим, вероятно, частично объясняется высокая прочность некоторых природных пластичных глин. На практике к глинам иногда добавляют органические и неорганические вещества для увеличения их прочности в сухом состоянии, а также для улучшения других свойств.

§ 3. ГЛИНОСЫРЦОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глиносырцовые материалы широко применяются в качестве заполнителя стен каркасных построек, при сооружении несущих стен производственных и жилых зданий в сельской местности. Отечественной и зарубежной практикой установлено, что при правильной обработке глинистых пород, а также при правильном конструировании глиносырцовых зданий и сооружений они служат многие десятки лет и их стоимость в среднем на 15—20% ниже стоимости зданий со стенами из кирпича.

Основным сырьем для глиносырцовых материалов являются повсеместно распространенные глинистые породы: различные глины, суглинки, супеси, лёссы и лёссовые породы. Испытания дают возможность установить пригодность глинистых пород для изготовления глиносырцовых материалов, а также подобрать необходимый состав глиномассы. Для выяснения пригодности глинистых пород определяют предел прочности при разрыве образцов типа восьмерок. Породы, обладающие прочностью при растяжении ниже 0,050 *кгс/см²*, в глиносырцовом строительстве не применяются. Лёссовые породы считаются пригодными при прочности не ниже 0,035 *кгс/см²*.

Глинистые породы, предназначенные для изготовления глиносырцовых стеновых материалов и изделий, проверяют на размываемость. Высушенный образец подвешивают так, чтобы его нижняя часть была погружена в воду на 5 *см*. Если через 45 *мин* погруженная в воду часть бруска распадается, то грунт считают непригодным.

Другой составной частью глиносырцовых материалов являются органические или минеральные заполнители. Добавка их к глинистой породе (в определенных количествах) снижает воздушную усадку глиняной массы, уменьшает возможность растрескивания изделий и понижает их размываемость. В качестве органических заполнителей применяют солому, льняную и конопляную костру, опилки, мелкую деревянную стружку, сорные травы, измельченный камыш, отходы переработки сельскохозяйственных культур и др. Более пригодным заполнителем является ржаная солома, имеющая неровности и зазубрины, способствующие лучшему сцеплению с глиной.

Глина обладает хорошей консервирующей способностью. Органический наполнитель, а также детали из дерева, уложенные в глиносырцовые конструкции, хорошо защищенные глиной, не гниют. Наличие в органических наполнителях прелых частиц, зерен и корней, способных к прорастанию, нежелательно, так как прелые частицы не обладают прочностью, а зерна и корни, прорастая, разрушают глиносырцовые конструкции.

В качестве минеральных наполнителей используют песок, гравий и щебень, шлак крупностью до 30 мм. Минеральные наполнители размером более 10 мм перед использованием смачивают глиняным раствором консистенции жидкой сметаны, а затем выдерживают 5—10 ч. Такая предварительная обработка повышает сцепление наполнителя с глиной и прочность глиносырцовых конструкций. Минеральные наполнители увеличивают прочность глиносырцовых конструкций, но одновременно снижают их теплотехнические качества. Можно использовать и волокнистые минеральные материалы, например, шлаковату, стекловолокно и др.

Для монолитных глиносырцовых стен, возводимых способом полусухой набивки, лучшими породами являются средние и легкие суглинки, а также лёсы. Эти породы легче разрыхляются по сравнению с тяжелыми суглинками и глинами, что упрощает процесс приготовления глиняной массы. Использование легких глинистых пород дает возможность уменьшить усадку глиносырцовых конструкций и отказаться от добавки минеральных наполнителей.

Для возведения конструкции из пластичной глиняной массы и изготовления кирпича-самана наиболее пригодны тяжелые суглинки и глины. Эти породы обеспечивают достаточную прочность конструкций и изделий. Их используют в виде теста влажностью 18—30%, которое хорошо перемешивается с органическими и минеральными наполнителями.

Для глинобитных построек и изготовления легких глиносырцовых изделий применяют породы, обладающие наибольшей пластичностью и связующей способностью.

Для изготовления 1 м³ глиносырцовых изделий требуется 1,2—1,3 м³ разрыхленной глинистой породы. Добавка органических наполнителей сокращает потребность в породе на 8—15%, а минеральных — на 25—30%. Свойства и состав глиняных масс приведены в табл. 80.

Глиносырцовые материалы имеют достаточно высокую прочность в сухом состоянии. При увлажнении они размягчаются и теряют прочность, а затем распадаются. Уже при небольшом увлажнении (до 5—6%) прочность их понижается более чем в два раза. Эта особенность требует принятия таких мер, которые бы обеспечивали стойкость глиносырцовых материалов во влажной среде. Среди многих способов стабилизации глинистых пород наиболее эффективным оказалась стабилизация известковыми и битумными материалами.

Действие извести на свойства глинистых пород характеризуется агрегацией диспергированной глины, замещением других обменных

Свойства и состав некоторых глиняных масс

Наименование	Характеристика породы		Глиносырцовые конструкции и изделия, изготовляемые из полусухой массы		Глиносырцовые конструкции и изделия, изготовляемые из пластичной массы	
	предел прочности при растяжении, кгс/см ²	воздушная усадка, %	органический или минеральный заполнитель		органический или минеральный заполнитель	
			кг	м ³	кг	м ³
Лёссы и легкие суглинки	0,050—0,100	4—6	20	—	35	—
Средние суглинки	0,101—0,150	6—8	25	0,2	40	0,2
Тяжелые суглинки	0,151—0,250	8—10	30	0,3	45	0,3
Глины	0,251 и более	10 и более	—	—	50	0,3

Примечания. 1. Расход заполнителя приведен на 1 м³ рыхлой породы.
 2. Минеральные заполнители можно применять в районах с сухим и жарким климатом, если нет органических заполнителей.

катионов кальцием (например, водорода, натрия и калия), образованием гидросиликатов кальция при взаимодействии извести со свободным кремнеземом и глинистыми минералами и постепенным связыванием извести атмосферным углекислым газом с образованием карбоната кальция, что приводит к цементации частиц породы.

Между известью и глинистыми минералами происходят химические реакции, сопровождающиеся увеличением прочностных характеристик глин. В зависимости от состава глинистых минералов колеблется и количество извести, необходимое для повышения ее прочности в процессе обработки глинистой породы. Для каолинита оптимальное количество извести составляет 4—6%, а для гидрослюда и монтмориллонита — 8%, в некоторых случаях требуется даже больше.

Основные виды глиносырцовых изделий и их физико-механические показатели в воздушно-сухом состоянии приведены в табл. 81, в нее включены изделия, отвечающие номенклатуре, предусмотренной в «Указаниях по проектированию и строительству зданий из глиноорганических материалов» (РСН 04—60).

Изделия из массы, имеющие большое количество органических заполнителей, обладают хорошими теплотехническими свойствами. Их применяют в качестве теплоизоляционного материала в каркасных конструкциях, а также для устройства перегородок.

В массовом сельском строительстве чаще всего применяют неводостойкие глиносырцовые материалы, прочность в которых значительно снижается при увлажнении; они неморозостойки и значительно деформируются при нагрузке. Защита элементов глиносырцовых зданий от проникновения влаги исключает эти недостатки. При добавлении 5—10% битума и 5% извести глиносырцовые материалы после длительного нахождения в воде не разрушаются.

Виды и свойства глиноорганических изделий

Наименование	Назначение	Размеры, мм	Объемная масса, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²
Саманные камни	Для возведения несущих стен	390×185×130 250×130×120	1400—1600	15—35
Теплоизоляционные камни	Для заполнения каркасных стен	390×185×130 250×130×120	800—1000	10—15
Перегородочные плиты, армированные деревянными рейками	Для устройства внутренних перегородок	800×400×100	700—800	5—10
Плиты перекрытий, армированные деревянными рейками	Для устройства чердачных перекрытий	750×330×120	700—800	5—10

Водостойкие глиносырцовые материалы обладают значительно лучшими показателями, что достигается большим расходом вяжущих и усложнением технологического процесса производства. Стоимость водостойких изделий в 2—2,5 раза выше неводостойких. Поэтому такие изделия применяются (если нет других материалов) для устройства фундаментов, цоколей, полов и кровель.

Производить глиносырцовые изделия целесообразно поблизости от места строительства, что позволяет исключить затраты на транспорт. Глиносырцовые материалы экономичны, и в отдельных районах страны сооружения из этих материалов обходятся значительно дешевле, чем из кирпича или дерева.

Г л а в а XVI

БИТУМНЫЕ И ДЕГТЕВЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Битумные и дегтевые вяжущие материалы представляют собой группу органических вяжущих коагуляционного твердения, состоящих из органических высокомолекулярных соединений. Они в основном являются продуктами химической переработки нефти, каменного угля, бурого угля, древесины, горючих сланцев и др.

По химическому составу, свойствам и виду сырья органические вяжущие разделяются на:

битумные, состоящие из смеси высокомолекулярных углеводородов, нафтенового и ароматического рядов и их кислородных, азотистых и сернистых производных;

дегтевые, состоящие из смеси высокомолекулярных ароматических углеводородов и их кислородных, азотистых и сернистых производных;

дегтебитумные, состоящие из смеси каменноугольных дегтевых веществ или сланцевых дегтей с нефтяными битумами;

гудрокомовые, состоящие из продуктов совместного окисления каменноугольных масел и нефтяного гудрона;

дегтебитумнополимерные, состоящие из нефтяных битумов или каменноугольных дегтевых веществ и полимеров (включая каучук).

По вязкости, являющейся основной характеристикой дорожных и гидроизоляционных покрытий, органические вяжущие разделяются на: твердые (строительные), вязкие и жидкие (дорожные).

Твердые битумы и дегти (пеки) при температуре 20—25° С упруги и хрупки, подвижными становятся при температуре 180—200° С.

Вязкие (пластичные) битумы и дегти при температуре 20—25° С полутвердые (мягкие) материалы с высокой пластичностью и небольшой упругостью, становятся подвижными при температуре 120—180° С.

Жидкие битумы и дегти при температуре 20—25° С полужидкие материалы, содержат летучие углеводороды. Применяют их при температуре до 120° С. По мере испарения летучих углеводородов они приобретают свойства, близкие к свойствам вязких битумов и дегтей.

Эмульсии и суспензии — дисперсные системы, состоящие из диспергированного органического вяжущего (обычно вязкого) в водной среде с добавкой эмульгатора, придающего устойчивость системе.

Каждый вид битумных и дегтевых вяжущих имеет несколько марок, однако вяжущие одной и той же марки не представляют собой одинакового продукта, так как сырье, из которого они вырабатываются, и технология производства на различных заводах разные. Различают битумы нефтяные строительные (ГОСТ 6617—56), кровельные (ГОСТ 9548—60), дорожные (ГОСТ 1544—52), дегти каменноугольные дорожные (ГОСТ 4641—49) и др.

Органические вяжущие в настоящее время широко используются для строительства дорог (до 75% всего производства органических вяжущих), полов промышленных зданий, стабилизации грунтов, изготовления кровельных, гидро-, тепло- и пароизоляционных покрытий, материалов и изделий, защиты от коррозии металла и бетона, защиты от радиоактивных излучений, а также в лакокрасочной, электротехнической, металлургической, резинотехнической промышленности и других областях народного хозяйства.

Дорожное покрытие из бетона на органических вяжущих имеет ряд преимуществ перед другими покрытиями. Оно износостойкое, прочное и устойчивое к воздействию различных климатических условий, не пылит и легко очищается от пыли и грязи. Хорошо поглощает вибрацию и шум при движении автомобильного транспорта. Строительство таких покрытий полностью механизировано и автоматизировано, их легко ремонтировать. Возможно устройство поверхности дороги с повышенной шероховатостью, что повышает безопасность движения транспорта.

Пропитывая битумом или дегтем специальную основу (картон, бумагу, ткани, фольгу), изготавливают рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы (рубероид, толь и другие), а также материалы без основы (бризол, изол и другие).

В последнее время освоен выпуск в промышленном масштабе стеклорубероида — рулонного кровельного и гидроизоляционного материала, который получают покрытием битумом холста из стекловолокна. Стеклорубероидная кровля стойка к воздействию микроорганизмов, бактерий, водорослей, грибов, тогда как кровля из рубероида, где основой служит картон, нуждается в периодическом (через каждые 3—5 лет) ремонте.

Применяя в качестве гидроизоляции органические вяжущие, обладающие хорошей адгезией к материалам различного происхождения, создают гидрофобный водонепроницаемый слой, длительное время сохраняющий свои свойства. Материалы на их основе применяют при наружной и внутренней защите сооружений: фундаментов, трубопроводов, траншей, водохранилищ, бассейнов, водоемов и т. п.

Тепло- и гидроизоляционный материал битумоперлит применяют для утепления и гидроизоляции совмещенных кровель, тепло- и гидроизоляции промышленных холодильников и другого технологического оборудования.

Битум в качестве связующего материала используют для производства полужестких плит из минеральной ваты. Эти плиты представляют собой штучные изделия, широко применяющиеся для теплоизоляции ограждающих конструкций жилых, гражданских и промышленных зданий, холодильного оборудования и трубопроводов при температуре изолируемых поверхностей до 60° С.

Одним из основных материалов, применяемых для защиты трубопроводов и различных подземных сооружений от коррозии, является нефтяной битум. В Советском Союзе на его основе готовят около 97% всех покрытий для подземных трубопроводов.

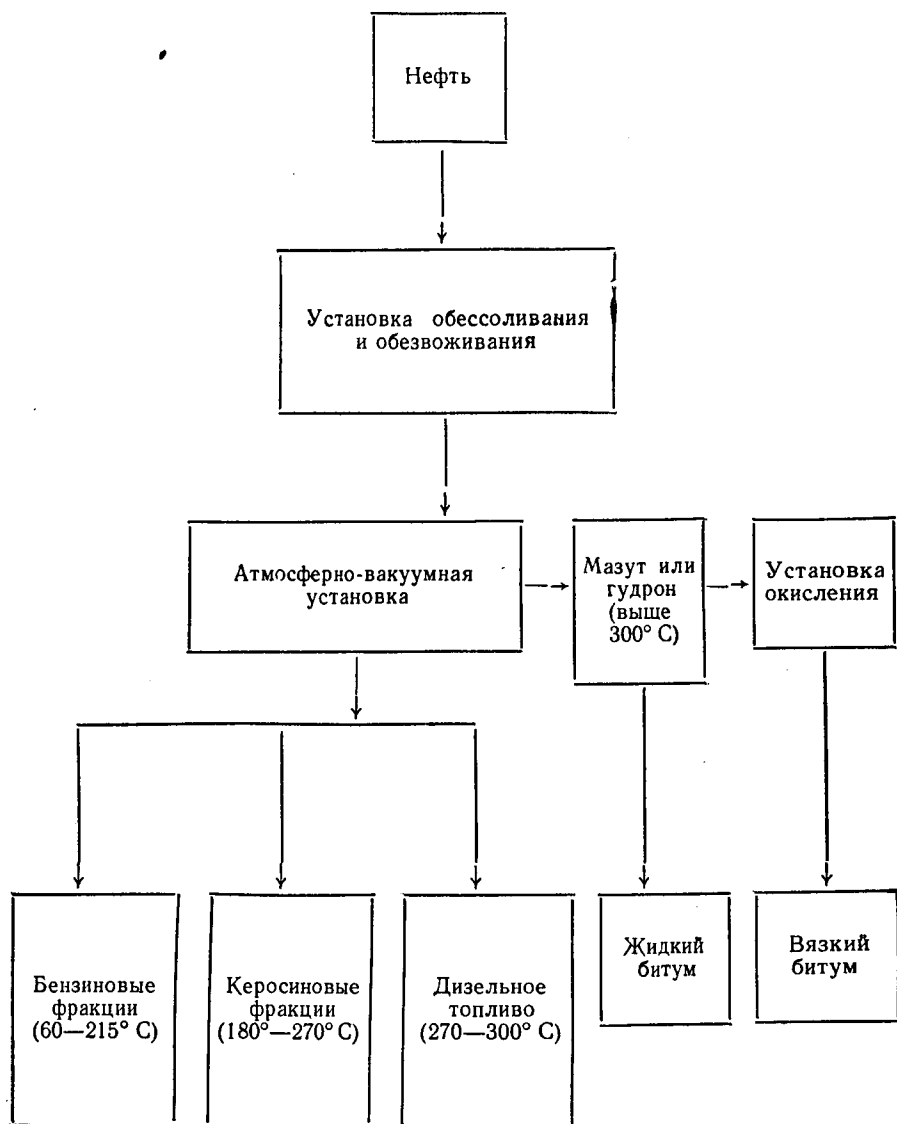
Битумные и дегтевые вяжущие термопластичны, хорошо растворяются в органических растворителях (бензине, керосине, бензоле, толуоле и других), водонепроницаемы, устойчивы к действию атмосферных явлений, имеют хорошие электроизолирующие свойства, малую плотность, низкий коэффициент теплопроводности, повышенную теплоемкость. Дегти являются также и антисептиками. Благодаря этим свойствам применение органических вяжущих расширяется. К недостаткам, ограничивающим области их применения, относятся повышенная хрупкость при отрицательных температурах, пониженная теплоустойчивость, горючесть.

§ 1. СЫРЬЕ И СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА БИТУМНЫХ И ДЕГТЕВЫХ ВЯЖУЩИХ

Нефтяные битумы. Наибольшее распространение получили битумы, производимые при переработке нефти. Нефть — маслянистая жидкость различных цветов, плотностью 0,85—0,97 г/см³. Основными химическими элементами нефти являются углерод (84—85%) и водород (12—14%). По химическому составу нефть представляет собой смесь различных по составу и свойствам углеводородов. В зависимости от содержания основных образующих углеводородов нефти разделяются на метановые (C_nH_{2n+2}), нафтеновые (C_nH_{2n})

и ароматические (C_nH_{2n-6}). В нефти также присутствуют кислородные, азотистые и сернистые соединения.

Из нефти на нефтеперерабатывающих заводах выделяют топлива, смазочные вещества и ряд других продуктов. Мазут — остаточная фракция нефти — используется для дальнейшего выделения масел и переработки с целью получения битумов с нужными свойствами. Ниже приведена схема переработки нефти.



Свойства битумов в основном зависят от соотношения различных химических групп в нефти и способа получения их. Исследованиями установлено, что наилучшим сырьем для производства битумов являются высокомолекулярные нефтяные остатки, компоненты и побочные продукты, получаемые при переработке высокосмолистых нефтей ароматического основания. Основными видами сырья для получения битумов в СССР служат: гудрон прямой перегонки нефти, асфальты деасфальтизации, крекинг-остатки, экстракты, получающиеся при селективной очистке масел, и другие тяжелые и высокосмолистые отходы переработки нефти.

Гудрон прямой перегонки получают в атмосферно-вакуумных установках при работе их по топливной схеме, то есть без получения масел. В зависимости от качества нефти, регулируя глубины вакуума, температуры процесса и отбора дистиллятных фракций, получают гудрон требуемого качества, вплоть до готового битума дорожных марок БН-I, БН-II или БН-III. По своим качествам гудрон прямой перегонки нефти — наиболее ценное сырье для выработки битумов всех марок. Полученные из него битумы обладают наилучшими упругопластическими свойствами.

Асфальт деасфальтизации — побочный продукт, получаемый при очистке масел. Он очень часто отвечает нормам на битум марки БН-III даже без окисления воздухом. Асфальт деасфальтизации служит сырьем для производства строительного битума как в чистом виде, так и в смеси с гудроном или экстрактом селективной очистки масляных фракций.

Крекинг-остатки получают при термическом крекинге, главным образом мазутов прямой перегонки нефти, при высоких давлениях и температурах свыше 400° С.

В результате термического крекинга образуются различные нефтепродукты — от газообразных углеводородов (основной продукт бензин) до высокотемпературных продуктов конденсации, содержащих много кокса и асфальтовых веществ.

Экстракт селективной очистки получают в процессе очистки масел фенолом или другими растворителями. При этом экстрагируются нежелательные компоненты масел и смолы, которые являются отходами производства и служат сырьем для выработки битумов в смеси с гудроном и асфальтом деасфальтизации.

В зависимости от технологии получения нефтяные битумы делятся на три группы: остаточные, окисленные и битумы, получаемые компаундированием различных остатков и отходов производства нефтеперерабатывающих заводов.

Остаточные битумы получают в атмосферно-вакуумных установках непрерывного действия после отгонки из нефти бензина, керосина и части масел. Этот способ основан на концентрации остатка гудрона при глубоком отборе масляных фракций из мазута в вакуумной колонне. Качество остаточных битумов зависит от степени отбора масляных фракций из мазута, а также свойств исходного сырья.

Окисленные (или продутые) битумы изготовляют продувкой воздухом нефтяных остатков. Под действием воздуха они окисляются

и уплотняются. При этом улучшаются свойства битумов. Этим способом в СССР вырабатывают около 60% битумов.

Компаундированием асфальта деасфальтизации и экстракта селективной очистки получают значительное количество битумов на нефтеперерабатывающих заводах. В качестве компонентов могут использоваться также полугудроны и гудроны. Компаундирование облегчает изготовление дорожных битумов различных марок: смешивая в различных соотношениях компоненты, отличающиеся по вязкости и другим свойствам, получают битумы с нужными свойствами.

Природные битумы встречаются в виде месторождений трех видов:

пластовые — битуминозные породы (известняки, песчаники и другие), пропитанные битумом в количестве 5—20%, с температурой размягчения до 100° С;

жильные — в виде твердого битума (асфальтита) с незначительным количеством минеральных примесей, температура размягчения выше 100° С;

поверхностные — образуются в результате выхода битумов на поверхность, содержание битума в них может достигать 80—90%.

В качестве жидкого природного битума иногда применяются тяжелые высокосмолистые нефти.

Структура природных битумов, их физико-химические и физико-механические свойства мало отличаются от свойств нефтяных битумов. Растворимость их в бензине, хлороформе и других растворителях ниже вследствие содержания минеральных примесей, а зольность и плотность — выше. В большинстве природных битумов кислородсодержащих соединений больше, чем в нефтяных, что обуславливает их хорошую смачивающую способность и прилипание к поверхности каменных материалов. Особенностью природных битумов является высокая погодоустойчивость.

Использование природных битумов весьма ограничено из-за незначительного количества месторождений чистого битума, трудности и неэкономичности извлечения битумов из битуминозных пород. Извлекать битум целесообразно лишь в том случае, когда в породе содержится его не менее 10—15%. Битум извлекают двумя способами: нагреванием в воде и экстракцией органическими растворителями.

Битуминозные породы без извлечения битума могут быть использованы для получения асфальтовых мастик, асфальтового порошка, антикоррозионных покрытий.

Сланцевые битумы получают при нагревании горючих сланцев без доступа воздуха; по свойствам, химическому составу они приближаются к битумам, а по способу получения — к дегтям. В настоящее время промышленное производство сланцевых битумов освоено, главным образом, в Эстонской ССР.

Содержание асфальтенов и смол в сланцевых битумах больше, а масел меньше, чем в нефтяных битумах. Наличие в сланцевых битумах большего количества кислородных и азотистых соединений, а также повышенная способность растворяться в полярных растворителях (ацетоне, спирте) указывает на повышенное содержание в них

полярных соединений. По растворимости в полярных растворителях они занимают промежуточное положение между нефтяными битумами и каменноугольными дегтями. Плотность сланцевых битумов больше, чем нефтяных.

Сланцевые битумы в большей степени, чем нефтяные, меняют свои свойства при нагревании, имеют высокую (более 100 см) растяжимость при 25° С и меньшую погодоустойчивость. Область применения в основном та же, что и нефтяных битумов.

Дегти получают при деструктивном разложении каменного и бурого угля, торфа, дерева и других органических веществ при высоких температурах без доступа или при ограниченном доступе воздуха. Количество и состав получаемого дегтя зависит в основном от вида сырья и технологии переработки. Тощие каменные угли или антрациты дают наименьшее количество дегтя. Жирные угли, некоторые разновидности бурого угля дают наибольшие выходы дегтя. При коксовании каменного угля в среднем получается 5% дегтя, 75% кокса, 15% сернистого газа, 5% воды и других веществ. При газификации углей дегтя выделяется значительно меньше. Выход дегтя из древесных пород составляет 5—10%.

В зависимости от температурного режима сухой перегонки угля различают: высокотемпературные сырые смолы, получаемые в результате коксования и газификации каменных углей при температуре свыше 700° С; низкотемпературные сырые смолы, получаемые при выработке доменного газа и искусственного жидкого топлива. Для изготовления дегтей главным образом используют сырые высокотемпературные каменноугольные смолы (коксовые и газовые).

Сырая каменноугольная смола только в некоторых случаях удовлетворяет техническим требованиям к вязкости и фракционному составу, предъявляемым к дорожным дегтям. Кроме того, в составе сырых смол содержится ряд веществ (нафталин, фенолы, летучие масла и другие), которые являются нежелательными в дегте и в то же время служат ценным сырьем для получения важных химических продуктов.

Сырые высокотемпературные смолы перерабатывают фракционированием с выделением ряда продуктов. Фракционную перегонку сырой смолы производят в дегтеперегонных установках, в результате чего получают жидкие фракции и остаточный продукт — лек.

Пек представляет собой черную хрупкую массу с характерным раковистым изломом, плотность при 20° С — 1,25—1,3 г/см³. Кроме небольшого количества высококипящих масел, антрацена и фенантрена, в его состав входят смолистые вещества, свободный углерод и дисперсные частицы угля и кокса. Пек используется для приготовления дорожных дегтей и других технических целей и выпускается трех марок: мягкий, средний и твердый, различающихся по температуре размягчения, содержанию углерода и некоторых других веществ.

Для дорожного строительства применяют дегти: а) отогнанные, которые образуются при отборе из сырой смолы летучих веществ, при ее фракционной перегонке до получения вязкости, соответствующей маркам дорожного дегтя; б) составленные, изготовляемые сме-

шением горячего пека и антраценового масла или других жидких дегтевых материалов в пропорции, которая обеспечивает нужную вязкость дорожного дегтя. Наибольшее распространение в СССР получили составленные дорожные дегти, что объясняется несложной технологией заводской переработки сырой смолы и лучшим использованием отдельных фракций для выделения нужных веществ.

Вяжущая способность дегтя зависит от содержания в нем пека: чем меньше пека, тем меньше вяжущая способность. Стабильность каменноугольных дегтей значительно ниже, чем нефтяных и сланцевых битумов. Интенсивное изменение свойств дегтей происходит и в покрытии, особенно на его поверхности под действием кислорода воздуха и солнечных лучей. Деготь стареет, приобретая сначала большую вязкость, а затем и хрупкость, при этом увеличивается износ и деформативность покрытия.

§ 2. СОСТАВ, СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА БИТУМНЫХ И ДЕГТЕВЫХ ВЯЖУЩИХ

Битумные и дегтевые вяжущие представляют собой дисперсные системы, свойства которых в основном обуславливаются природой сырья и технологией получения. Состав их характеризуется количественным содержанием входящих элементов (C, H, S, O, N) и функциональными группами (OH, $-\text{CH}=\text{CH}-$, COOR, COO, COOH). Отношение C/H дает возможность оценивать химическую структуру. Так, нафтеновые углеводороды имеют более высокое значение отношения C/H, чем парафиновые, а ароматические соединения — еще выше, чем нафтеновые.

Б и т у м ы. Обычно нефтяные битумы содержат 70—85% углерода, 10—15% водорода, 5—10% кислорода, 1—5% серы, до 1% азота и незначительное количество некоторых металлов (V, Ni, Co, Fe, U) в виде сложных комплексов.

Элементный состав битума не дает полного представления о его физических и химических свойствах. Поэтому в настоящее время принято разделять битум на отдельные группы образующих его соединений. Различная растворимость компонентов битума в органических растворителях дала возможность получить сведения о его групповом составе и свойствах веществ, входящих в эти группы. В состав битумов входят следующие группы углеводородов: масла, смолы, асфальтены, карбены и карбоиды, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, парафины.

Масла — вязкие жидкости, светло-желтого цвета, плотность меньше единицы, хорошо растворяются в бензине. Представляют собой смеси углеводородов с молекулярной массой 300—500. С повышением содержания их в битуме снижается его твердость и температура размягчения, увеличиваются текучесть и испаряемость. В битумах в среднем содержится 45—65% масел.

Смолы — вязкопластические вещества, темно-коричневого цвета, плотность около единицы, растворяются в бензине, бензоле, этиловом эфире, хлороформе. Плохо растворяются в этиловом спирте и ацетоне.

Состоят из более сложных, чем масла, углеводородов с молекулярным весом 600—800. По химическому составу смолы относятся к высокомолекулярным соединениям, в состав которых входят углерод, водород, кислород и сера. Большую часть их составляют химически нейтральные вещества, меньшую — вещества кислотного характера с группой COOH . Смолы в большей части полярные, хорошо прилипают к поверхности каменных материалов, образуя водостойкие пленки. Смолы — важная составная часть битума. Чем больше содержится смол, тем выше пластичность и растяжимость битумов. Структуры смол могут уплотняться под влиянием адсорбентов, при нагревании и окислительных воздействиях; при этом образуются асфальтены. В битумах содержится 15—30% смол.

Асфальтены — твердые вещества черного или бурого цвета, плотностью более единицы, легко растворяются в бензоле, хлороформе, сероводороде. При нагревании свыше 300°C разлагаются с образованием газа и кокса. По химическому составу представляют собой смесь насыщенных гетероциклических соединений. По элементному составу и строению они близки к смолам, но отличаются от них более высоким молекулярным весом (1000—5000 и выше). Асфальтены — важная составная часть битума; они влияют на процессы структурообразования, определяют температурную устойчивость, вязкость и твердость битума. В битумах содержится 10—30% асфальтенов.

Карбены и карбоиды — твердые вещества темного цвета, плотностью больше единицы; карбены растворяются в сероуглероде и не растворяются в бензоле, карбоиды не растворяются в органических растворителях. По составу и свойствам они близки к асфальтенам, но содержат больше углерода. В битумах встречаются сравнительно редко, преимущественно в крекинг-остатках в количестве 1—2%.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды — вещества густой маслянистой или смолистой консистенции, коричневого цвета, плотностью больше единицы, хорошо растворяются в спирте, хлороформе и плохо в бензине. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды — наиболее полярный компонент битума, а следовательно, и наиболее поверхностно-активный. Содержание их определяет интенсивность прилипания битумов к каменным материалам, особенно к основным карбонатным породам.

Парафины относятся к твердым метановым углеводородам. В битумах количество парафинов колеблется от 0,6 (битумы из ухтинских нефтей) до 4—8% (битумы из нефтей восточных районов СССР). При содержании парафина более 4% ухудшаются свойства битумов: ослабевает сцепление с поверхностью каменных материалов, уменьшается растяжимость, увеличивается хрупкость при отрицательных температурах. Парафины снижают дисперсность асфальтенов и их растворимость в других компонентах битума, что связано с нарушением структуры битума.

Свойства исходного сырья и технология получения сказываются не только на количественном содержании отдельных компонентов, но и на качественных характеристиках различных углеводородов, смол и асфальтенов. Химический состав битума зависит и от природы

нефти. При близком исходном сырье и одинаковой технологии получения химический состав битумов, приготовленных из нефти разных месторождений, различен. В табл. 82 приведены основные показатели битумов, полученных на различных заводах.

Т а б л и ц а 82

Основные показатели битумов, полученных на различных заводах

Показатели	Заводы						
	Бакин- ский	Дрого- бычский	Красно- дарский	Москов- ский	Олес- ский	Уфим- ский	Утин- ский
Молекулярная масса	804	944	780	881	638	795	981
Групповой состав, вес. %:							
масла	58,3	61,4	59,3	63,8	57,9	64,9	55,6
смолы	20,1	19,2	27,4	17,5	27,8	9,0	20,5
асфальтены	21,8	19,8	14,3	20,5	16,5	25,7	24,2
Элементарный состав, вес. %:							
углерод	86,2	86,2	87,5	85,9	86,6	85,6	86,8
водород	11,0	10,9	10,7	10,6	10,7	10,6	10,8
сера	0,59	0,33	0,58	1,32	0,43	1,47	1,24
кислород и азот	2,24	1,86	1,22	2,24	2,33	2,31	1,15

Методы анализа химического состава битума, выделения асфальтенов и отдельных групп соединений, входящих в его состав, не стандартизованы, и различные лаборатории по-разному разделяют битумы на компоненты и дают характеристику отдельным компонентам, что затрудняет сопоставление получаемых результатов.

Строение битумов изучали многие отечественные и зарубежные ученые. Битумы рассматриваются как мицеллярные коллоидные растворы, либо как цепочно-сетчатые дисперсные структуры, либо как истинные растворы высокомолекулярных асфальтенов.

В настоящее время большинство исследователей придерживаются коллоидной теории структуры битума, согласно которой в битуме различают три компонента: лиофобная часть (асфальтены), окруженная лиофильными защитными телами (смолами), которые вместе образуют мицеллы, суспендированные в маслах. Стабильность системы зависит от поверхностного взаимодействия между мицеллами и масляной средой. Коллоидная теория основывается на том, что растворы битумов в бензоле дают эффект Тиндаля, а суспендированные частицы имеют заметное броуновское движение.

Состояние таких сложных систем, как битумы, зависит от многих факторов: концентрации асфальтенов, количественного соотношения смол и различных групп углеводов в системе, их химической природы, размеров и форм молекул. Изучение структурно-реологических свойств показало, что в широком диапазоне температур битумы находятся в разных реологических состояниях. Каждому реологическому состоянию битумов соответствует определенная дисперсная структура.

Тип дисперсной структуры определяется химическим составом битума — природой и количеством основных структурообразующих

элементов. А. С. Колбановская дала определения трем типам структуры нефтяных битумов.

Структура I типа представляет собой коагуляционную сетку — каркас из асфальтенов, находящихся в слабоструктурированной смолами дисперсионной среде. Асфальтены взаимодействуют по полярным лиофильным участкам поверхности через тонкие прослойки дисперсионной среды.

Структура II типа — предельно стабилизированная разбавленной суспензией асфальтенов в сильноструктурированной смолами дисперсионной среде из смеси ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов. Асфальтены, набухшие в ароматических углеводородах, не связанные и не взаимодействующие друг с другом, служат узлами надмолекулярной структуры смол.

Структура III типа (обладает промежуточными свойствами) представляет собой систему, в которой отдельные агрегаты или иные вторичные образования асфальтенов находятся в дисперсионной среде, структурированной смолами. На внешней лиофильной поверхности агрегатов и отдельных частиц асфальтенов адсорбируются тяжелые смолы, образуя адсорбционно-сольватные пленки.

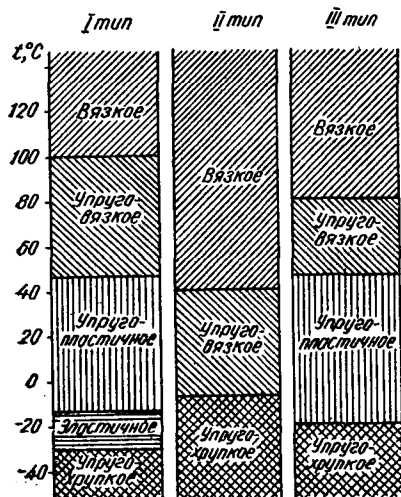


Рис. 64. Структурно-реологическое состояние разных типов битумов при различных температурах.

ком интервале температур. Полученные результаты положены в основу схемы реологических состояний (рис. 64) для битумов различных типов. Из приведенной схемы видно, что битумы I типа могут находиться в следующих реологических состояниях:

упруго-хрупком, при котором каркас из асфальтенов фиксирован застеклованной межмолекулярной прослойкой из смол и углеводородов. В этом состоянии величина максимальной деформации при изгибе очень мала и практически не зависит от температуры;

эластическом, при котором каркас из асфальтенов фиксирован и может лишь упруго деформироваться во времени, но прослойки между элементами каркаса жидкие;

упруго-пластическом, при котором битум представляет собой сетку — каркас из частиц асфальтенов, взаимодействующих через тонкие прослойки смолисто-углеводородной среды, проявляющей при напряжениях, не превышающих предел текучести, упругие свойства, а при больших напряжениях — упруго-вязкие свойства. При этом битум имеет ярко выраженные высокоэластические деформации и сравнительно невысокую когезию;

упруго-вязком, которое характеризуется исчезновением предела текучести и уменьшением разницы в значениях вязкостей неразрушенной и разрушенной структуры;

истинно-вязком, где битум представляет собой суспензию набухших в углеводородах асфальтовых частиц.

Для битумов II типа характерно изменение температурных границ не только реологических, но и качественных состояний. При более высоких температурах битумы II типа, в отличие от битумов I типа, переходят из упруго-хрупкого состояния, которое характеризуется стеклованием конденсационной структуры смол, непосредственно в упруго-вязкое, минуя эластическое и упруго-пластическое состояние. У битумов II типа отсутствует предел текучести и эластических деформаций, развивающихся во времени. Все упругие и быстро релаксирующие эластические деформации развиваются в течение нескольких секунд. Уже в интервале 40—50° С битумы II типа переходят в вязкое состояние и начинают вести себя как жидкости ньютоновского типа.

Битумы III типа обладают промежуточными свойствами. При отрицательных температурах эти битумы находятся в упруго-хрупком состоянии, для которого характерно фиксирование зародышей и отдельных участков коагуляционной сетки прослойками, находящимися в стеклообразном состоянии. С повышением температуры битумы III типа, минуя высокоэластическое состояние, переходят в упруго-пластическое, а затем в упруго-вязкое и далее в вязкое состояние несколько раньше, чем битумы I типа, и имеют более узкий температурный интервал упруго-вязкого состояния.

Для дорожного строительства наиболее целесообразны битумы III типа, у которых сочетаются положительные свойства коагуляционной и конденсационной структур. Структура битумов этого типа обеспечивает достаточно высокие пластические деформации, не сопровождающиеся разрушением материала при низких температурах, достаточную область чисто упругих деформаций и высокую когезию при положительных температурах. Поэтому на основании исследований и данных, накопленных при эксплуатации дорожных покрытий, разработаны и утверждены новые стандарты на улучшенные вязкие (ГОСТ 11954—66) и жидкие (ГОСТ 11955—66) дорожные битумы.

Наряду с температурными воздействиями, обратимо изменяющими реологическое состояние и структуру битумов, под влиянием кислорода воздуха в битуме происходят процессы окислительной полимеризации и конденсации, необратимо изменяющие его структуру. В результате необратимых изменений (старения) битум переходит в хрупкое состояние, что приводит к разрушению изделий из него.

Старение битумов сводится к структурообразованию и превращению одного вида дисперсной структуры в другой. Под влиянием кислорода и температуры старение протекает в три этапа. Первый этап связан с формированием коагуляционной структуры асфальтенов из надмолекулярной структуры смол. На втором этапе коагуляционная структура превращается в жесткую пространственную структуру высокой прочности за счет дальнейшего образования асфальтенов.

Третий этап (собственно старение) связан с разупрочнением и разрушением жесткой пространственной структуры вследствие возникновения в отдельных узлах и элементах структурной сетки локальных перенапряжений, а также неровностей при обволакивании вновь образующихся асфальтенов дисперсионной средой.

Чтобы замедлить необратимое превращение структуры битума, в него вводят различные антиокислительные добавки (ингибиторы). Возможен и другой путь замедления процессов старения. Если рассматривать старение битума как процесс структурообразования и вводить добавки типа катионоактивных высших алифатических аминов, что адсорбционно стабилизирует асфальтены и препятствует образованию структурного каркаса, то можно замедлить старение битума.

Битумы для технических целей должны обладать механической прочностью, эластичностью, прессуемостью, химической стойкостью, водо-, морозо- и теплостойкостью, прилипаемостью и другими свойствами. Чтобы придать эти качества битуму, его смешивают с другими битуминозными материалами или иными веществами.

В покрытии битум находится в виде тонкого слоя на поверхности минерального материала, который оказывает влияние на структуру и свойства граничащего с ним битумного слоя. Сцепление различных горных пород с битумом определяется химическим составом минералов, в первую очередь, содержанием в них катионов тяжелых и щелочноземельных металлов, способных образовывать на поверхности раздела с поверхностно-активными соединениями битума нерастворимые мыла. Карбонатные, ультраосновные и основные горные породы имеют высокие показатели сцепления с активными битумами (с кислотным числом свыше 0,7 мг КОН/г). Активные битумы имеют удовлетворительное сцепление со средними горными породами и плохое с кислыми кварцевыми материалами.

Сцепление битума с минеральным материалом, связанное с протеканием адсорбционных и хемосорбционных процессов, изменяет структуру битума в тонких пограничных слоях. На поверхности активных минеральных материалов когезия и вязкость битума резко возрастают по сравнению со свойствами битума в объеме. Структурирующее воздействие активной поверхности обнаруживается в пограничных слоях битума на расстоянии до 2,5 мкм от поверхности. Степень воздействия активной минеральной поверхности определяется исходной дисперсной структурой и химическим состоянием битума. Поверхностно-активные соединения в битуме способствуют повышению структурирующего воздействия минеральной поверхности на пограничный слой битума.

Де г т и так же, как и битумы, редко характеризуют по элементарному химическому составу, так как он не отражает ни структурных особенностей дегтя, ни его свойств. Дегти имеют переменный групповой состав, что зависит от разновидностей сырья и технологии его переработки. В каменноугольном дегте содержатся следующие группы веществ:

дегтевые масла, представляющие собой жидкие углеводороды более простого химического строения, чем другие составляющие дегтя;

вязко-пластические плавкие дегтевые смолы, растворимые в бензоле и хлороформе, состоящие из сложных высокомолекулярных кислородных соединений и подобные битумным смолам;

твердые неплавкие дегтевые смолы, растворимые только в пиридине и состоящие из высокомолекулярных циклических соединений с кислородом в ядре, подобные битумным асфальтенам;

твердые углистые неплавкие вещества (нерастворимые в органических растворителях), которые называются «свободным углеродом». Они состоят из сложных органических соединений со значительным содержанием углерода и большой молекулярной массой (типа битумных карбоидов). К этой группе относят также частички угля, механически занесенные в смолу при ее изготовлении.

Кроме того, в дегтях часто содержатся: вода, нафталин, антрацен, кислые вещества (фенолы, карбоновые кислоты), основания (пиридиновые и др.).

Примерный групповой состав каменноугольных дорожных дегтей, %:

Дегтевые масла	60—80
Вязко-пластические смолы (растворимые в бензоле)	10—15
Твердые смолы (растворимые в пиридине)	5—10
Свободный углерод (нерастворимая часть)	5—25
Нафталин	<7
Антрацен	<10
Фенолы	<5

Групповые компоненты дегтя образуют сложную дисперсную систему, средой в которой являются масла, а дисперсной фазой — свободный углерод и твердые смолы. Вокруг частиц свободного углерода как центров сосредоточиваются слои молекул вязко-пластических смол, кислых и основных веществ, что создает постепенный переход по толщине слоя органических соединений с убывающим молекулярным весом. В среде образуются мицеллы, в зависимости от концентрации которых изменяются структура и вязкость дегтя.

Большинство высокомолекулярных углеводородных веществ, которые входят в состав дегтей, являются ненасыщенными соединениями. Они сравнительно легко вступают во взаимодействие с окружающей средой, образуя более сложные химические соединения. Этот процесс ускоряется при высоких температурах, действии ультрафиолетовых лучей (солнечной радиации) и других факторов. В результате совместного протекания процессов испарения масел и химического изменения компонентов дегти стареют быстрее, чем нефтяные битумы, находящиеся в равных условиях. Скорость изменения свойств органических вяжущих при старении приведена на рис. 65.

Некоторое повышение погодоустойчивости и теплоустойчивости дегтей достигается введением добавок дисперсных каменных материалов (молотых известняков, доломитов, шлаков и других), а также каменноугольной пыли. Такие дегти называются наполненными.

Деготь содержит поверхностно-активные вещества в свободном или связанном состоянии. В отличие от битумов, в дегте имеются не только анионоактивные, но и в большом количестве катионоактивные вещества.

К первым относятся низко- и высокомолекулярные фенолы, растворимые и нерастворимые в воде, крезолы и другие кислородсодержащие вещества. Ко вторым относятся метил- и диметилхинолин, карбазол, индол и другие вещества, содержащие азот. Поверхностно-активные вещества способствуют химическому взаимодействию между дегтем и поверхностью, на которой они адсорбируются. В отличие от битумов, деготь прочно сцепляется с материалом не только основного, но и кислотного характера, что объясняется присутствием катионактивных компонентов. В процессе смешивания и пропитки минеральный материал адсорбирует ПАВ, но часть их остается в дегте в свободном состоянии. Они ускоряют процессы окисления и полимеризации органических соединений дегтевых материалов, способствуя старению дегтя.

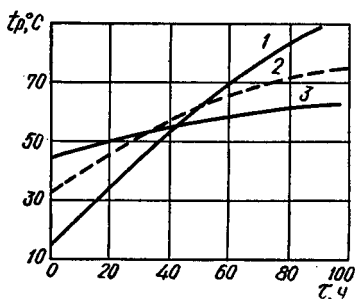


Рис. 65. Изменение свойств органических вяжущих материалов при старении:

1 — торфяной деготь; 2 — каменноугольный деготь; 3 — нефтяной битум.

Основные методы испытаний битумов регламентированы ГОСТ 11501—65—ГОСТ 11512—65, а дорожных дегтей — ГОСТ 4641—49.

Глубина проникновения иглы (пенетрация) служит для характеристики условной вязкости материала, по ней устанавливается марка битума. Для этого испытания используют прибор пенетрометр.

Глубиной проникновения иглы, то есть вертикального погружения стандартной иглы в образец продукта, при известной нагрузке (100 г), времени (в течение 5 с), температуре (25° С) определяют консистенцию битума (P_{25} в десятых долях миллиметра).

Для перехода от условной вязкости (пенетрации) к абсолютной предложен ряд формул. Так, Зааль предлагает зависимость

$$\eta = \frac{1,58 \cdot 10^{10}}{P \cdot 2,16^n},$$

где η — динамическая вязкость, n ; P — глубина проникновения, десятые доли миллиметра.

Дюрье предлагает более простую зависимость

$$\eta_n = \frac{K}{P^2},$$

где $K = 8 \times 10^9$ — для легких битумов, $K = 9 \times 10^9$ — для полутвердых и $K = 10 \times 10^9$ — для твердых.

Глубина проникновения иглы в битум зависит от его температуры и химического состава. С увеличением содержания асфальтенов глубина проникновения уменьшается. В зависимости от глубины проникновения иглы в битум определяют область его применения.

Температура размягчения характеризует теплоустойчивость битумов. Это та температура, при которой битумы из твердого состояния переходят в жидкое. С изменением температуры

изменяются свойства битумов и битуминозных веществ: прочность, эластичность, устойчивость в различных климатических условиях и т. п. В соответствии с температурой размягчения выбирают битум для того или иного климатического района — высокоплавкие для южных, низкоплавкие для северных.

Температура размягчения вязких дорожных, строительных и специальных битумов колеблется от 25 до 150° С и зависит, главным образом, от содержания в них смол и асфальтенов. Для определения температуры размягчения применяют прибор «Кольцо и шар». Чем выше температура размягчения битума одной и той же марки, тем больше теплоустойчивость этого битума.

Р а с т я ж и м о с т ь (дуктильность) — свойство битумов вытягиваться в тонкие нити под влиянием приложенного усилия. Она характеризует его пластичность, деформативность.

Метод определения растяжимости заключается в установлении предельной длины (D_{25} ; D_0 , см), на которую может растянуться без разрыва образец битума, залитый в специальную форму, раздвигаемую с постоянной скоростью ($v = 5$ см/мин) при заданной температуре (25 и 0° С). Величина растяжимости измеряется длиной нити до ее разрыва. Растяжимость битумов определяют в специальных приборах — дуктилометрах.

Дорожные битумы имеют значительную растяжимость — около 50 см, строительные — не более 5 см. Растяжимость битумов] зависит от температуры и состава: с повышением температуры она увеличивается, с возрастанием содержания асфальтенов — уменьшается.

Т е м п е р а т у р а х р у п к о с т и — это температура, при которой охлаждаемый битум в тонком слое теряет пластические свойства и приобретает свойства хрупкого тела, вследствие чего при изгибе слоя битума, нанесенного на стальную пластину, появляются трещины. Битумы, близкие по физико-механическим свойствам при нормальной температуре, обладают различными свойствами при низких температурах.

Чем ниже температура хрупкости применяемого битума, тем больше температурный интервал, в котором он находится в вязкопластическом состоянии, и тем лучше его эксплуатационные свойства. Температура хрупкости битума зависит от качества исходного сырья и технологии его производства и определяется на приборе Фрааса.

Температура хрупкости различных видов битумов даже одной и той же марки неодинакова и в большинстве случаев находится в пределах от —6 до —25° С. Битумы, обладающие более низкой температурой хрупкости, имеют большую глубину проникновения иглы и растяжимость при 0° С.

С ц е п л е н и е с п о в е р х н о с т ь ю к а м е н н ы х м а т е р и а л о в характеризует адгезионные свойства битума, влияющие на водоустойчивость, морозоустойчивость и долговечность битумно-минеральных материалов.

Сцепление битума с каменными материалами происходит под влиянием сил, действующих на поверхности раздела этих веществ и зависящих как от их структуры и свойств, так и от различных внешних

воздействий, особенно от температуры. При оценке показателя сцепления пользуются термином «выдерживает». Это означает, что минеральный материал, обработанный битумом и подвергшийся воздействию кипящей воды, обнажается не более чем на $\frac{1}{3}$ своей поверхности.

Битум лучше сцепляется с чистой и сухой поверхностью каменных материалов. С кислыми породами (гранит, сиенит) он сцепляется хуже, чем с основными. Если битум содержит значительное количество неполярных веществ (главным образом парафиновых углеводородов) или же примеси твердого парафина, то он обладает пониженной сцепляемостью с каменными материалами.

Условная вязкость жидких битумов и дегтей — основная характеристика марки. Для испытания применяют стандартный вискозиметр. За условную вязкость принимают время, в течение которого 50 мл испытываемого материала вытечет из отверстия заданного диаметра при соответствующей температуре испытания. Результаты записывают следующим образом: C_{60}^5 — это означает, что вязкость битума определена при температуре 60° С и диаметре сточного отверстия 5 мм. 1 с по стандартному вискозиметру примерно соответствует вязкости 0,25—0,30 пз. Вязкость органических вяжущих изменяется под действием температуры неодинаково и зависит от природы, технологии производства и группового состава.

Погодоустойчивость определяют экспозицией органических вяжущих в тонком слое в естественных атмосферных условиях в течение нескольких месяцев, а иногда и лет. Ускоренное определение погодоустойчивости проводят в приборах (везерометрах), где вяжущие попеременно облучают ультрафиолетовыми лучами, нагревают, орошают водой и замораживают. Погодоустойчивость оценивается количеством циклов или продолжительностью испытания, которое выдерживает образец до появления трещин и разрушений. При исследовании погодоустойчивости органических вяжущих определяют изменение вязкости, температуры размягчения и температуры хрупкости.

§ 3. БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ БИТУМНЫХ И ДЕГТЕВЫХ ВЯЖУЩИХ

Битумы и дегти широко используются в качестве вяжущего дорожно-строительных материалов асфальтобетона и дегтебетона, которые получают в результате уплотнения специально рассчитанной и приготовленной при соответствующей температуре смеси щебня, песка, минерального порошка и органического вяжущего. В смеси могут быть введены поверхностно-активные добавки и активаторы.

В зависимости от температуры, при которой смесь укладывают в покрытие и уплотняют, а также от свойств применяемого битума, влияющих на скорость формирования покрытия, асфальтобетонные смеси подразделяют на горячие, теплые и холодные (технические требования регламентированы Инструкцией по строительству асфальтобетонных покрытий ВСН 93—63). Дегтебетонные смеси подразделяют

на два вида: укладываемые в горячем и в холодном состоянии. Выбор смеси определяется условиями производства работ, характером движения транспорта по дороге, климатическими условиями района строительства и др. Эксплуатационные свойства асфальтобетона и дегтебетона зависят от качества и соотношения составляющих компонентов, технологии приготовления смесей и производства работ по устройству покрытия.

Примерный состав асфальтобетона следующий, %:

Битум	7—15
Минеральный порошок	0—10
Песок кварцевый	40—50
Щебень или гравий	40—60

Чтобы приготовить асфальтобетонную смесь, минеральные компоненты высушивают, сортируют и дозируют в асфальтобетонсмеситель. После перемешивания сухой минеральной смеси в течение 10—20 с туда же вводят подогретый битум. Продолжительность перемешивания зависит от вида смеси: для песчаного асфальтобетона — 120—180 с, мелкозернистого — 90—120 с, крупнозернистого — 60—90 с.

Горячий асфальтобетон, укладываемый при температуре 140—180° С, готовят на вязких битумах. Необходимо, чтобы до конца процесса укладки и уплотнения смеси температура асфальтобетона была в пределах 60—70° С. Структура асфальтобетона формируется при укатке и заканчивается в основном после его остывания.

На уплотнение покрытия влияет погода. При теплой и сухой погоде процесс уплотнения протекает лучше и быстрее. В холодную погоду необходима более интенсивная укатка.

Теплый асфальтобетон готовят на жидких нефтяных битумах пониженной вязкости. Его укладывают при температуре смеси 60—110° С. Продолжительность формирования структуры такого асфальтобетона несколько больше, чем горячего, но меньше, чем холодного.

Холодный асфальтобетон готовят на жидком нефтяном битуме, в горячем состоянии, а укладывают и уплотняют при строительстве дорог после остывания. Для укладки холодной смеси используют легкие катки. Окончательное уплотнение происходит при движении транспорта в течение 20—30 дней в зависимости от интенсивности движения и погоды. В процессе эксплуатации дорожных покрытий плотность холодного асфальтобетона увеличивается и вместе с тем улучшаются его механические свойства.

Для получения наибольшей плотности и, следовательно, наибольшей прочности асфальтового бетона нужно, чтобы в смеси содержалось определенное количество битума. Кроме того, необходимо, чтобы асфальтобетонная смесь получила достаточное уплотнение. Большое количество свободного битума отрицательно влияет на свойства асфальтового бетона: повышает пластичность, снижает прочность, препятствует сближению минеральных частиц и, следовательно, получению наиболее плотного асфальтового бетона. Если в асфальтовом бетоне не будет свободных пор, то при повышении температуры битум увеличивается в объеме, снижая его прочность, и выступает

на поверхности покрытия. С увеличением давления при формировании прочность асфальтобетона увеличивается, а водопоглощение, соответственно, снижается.

Структурные связи бетонов на органических вяжущих изменяются в зависимости от температуры: при нормальной температуре они носят упруго-пластический, при высоких — вязкий, а при низких — упруго-хрупкий характер. Такое изменение характера структурных связей отражается на изменении физико-механических свойств бетона: с повышением температуры прочность его понижается, а пластичность увеличивается.

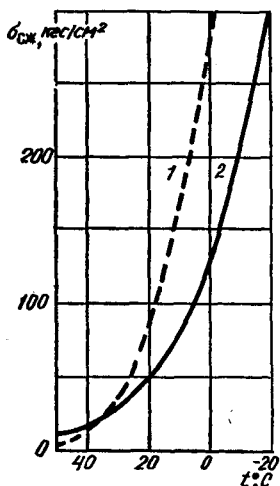
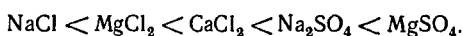


Рис. 66. Изменение предела прочности при сжатии дегтебетона (1) и асфальтобетона (2) в зависимости от температуры.

По свойствам дегтебетон уступает асфальтобетону: он обладает меньшей водостойкостью, износостойкостью и теплоустойчивостью. Свойства дегтебетона изменяются в большей степени, чем асфальтобетона, вследствие более интенсивного «старения» дегтей. На рис. 66 приведены кривые изменения предела прочности при сжатии дегтебетона и асфальтобетона при различных температурах.

На покрытия с органическими вяжущими агрессивно воздействуют минерализованные воды. По степени действия соли располагаются в следующий ряд:



Агрессивность солей возрастает с увеличением валентности аниона и степени растворимости солей. Соли ускоряют диффузию и образование кристаллов в порах, которые вызывают внутренние механические напряжения.

Наиболее агрессивными солями, растворимыми в воде, являются сульфаты магния и натрия. Их присутствие даже в малых количествах в воде, например до 1%, может сравнительно быстро разрушить асфальтовый материал. Наименее агрессивны хлорид натрия, хлорид магния.

Асфальтобетон плотной структуры применяют для устройства покрытий на автомобильных дорогах I—III категорий, крупнопористый — для нижних слоев двухслойных покрытий. Дегтебетон применяют для устройства покрытий на дорогах преимущественно III категории. По санитарно-гигиеническим условиям устройство верхних слоев покрытий из дегтебетона разрешено только вне населенных пунктов.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ (ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ) ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава XVII

РАСТВОРИМОЕ СТЕКЛО И ВЯЖУЩИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ

Растворимым стеклом называется технический продукт, состоящий из щелочных силикатов. Состав растворимого стекла выражается формулой $R_2O \cdot nSiO_2$, где R — натрий или калий, а n — число молекул SiO_2 , приходящихся на одну молекулу щелочных оксидов. По физическому состоянию оно разделяется на силикат-глыбу, состоящую из твердых кусков различной формы и величины, и водный раствор силикат-глыбы — жидкое стекло.

Растворимое стекло классифицируется по виду сырья на содовое, содово-сульфатное и сульфатное. Все выпускаемые растворимые стекла характеризуются модулем, то есть величиной молекулярного отношения SiO_2 к щелочным оксидам. Обычно используется растворимое стекло с модулем 2,5—3,0. По своему составу растворимое стекло может быть натриевым и калиевым. Иногда готовят смешанные или двойные стекла, содержащие одновременно Na_2O и K_2O . В строительстве чаще применяется натриевое растворимое стекло.

Как промышленный продукт растворимое стекло получило практическое значение только в первой половине XIX ст., хотя известно было еще в средние века.

В настоящее время растворимое стекло широко применяется в химической, машиностроительной, мыловаренной, жировой, бумажной промышленности. В строительстве оно используется для укрепления грунтов, силикатизации дорог, изготовления кислотоупорных цементов и бетонов, антикоррозионных и огнезащитных обмазок, силикатных красок и т. п.

Силикатные краски представляют собой суспензию щелочеустойчивых минеральных пигментов и наполнителей в калиевом растворимом (жидком) стекле. Они атмосферостойки и имеют широкую гамму цветов. Силикатные краски применяют также для покрытия деревянных поверхностей и предохранения их от воспламенения.

В промышленности строительных материалов растворимое стекло применяется для изготовления обжиговых и безобжиговых изделий, облицовочных и кислотоупорных плиток, теплоизоляционных материалов и изделий, брикетирования стекольной шихты, в качестве пептизатора глинистых суспензий, для приготовления красок и глазурей, получения силикатных фильтров и др.

В металлургической промышленности растворимое стекло применяют в качестве связки для изготовления моделей, сварочных электродов и т. п.

В качестве вяжущего в составе различных композиций жидкое стекло применяют давно. Обладая рядом ценных свойств, таких как высокая клеящая способность, простота использования, низкая стоимость и другие, оно, вместе с тем, имеет и серьезные недостатки. К ним нужно отнести, прежде всего, высокую проницаемость жидкостей через композиции на его основе, нестойкость в растворах щелочей и относительно невысокую водостойкость. Снижают проницаемость и повышают водостойкость составов, вводя в них различные добавки. Модифицируют свойства жидкого стекла в процессе приготовления композиций.

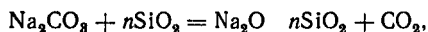
§ 1. СЫРЬЕ, СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ТВЕРДЕНИЕ РАСТВОРИМОГО СТЕКЛА

Для производства растворимого стекла применяют различные сырьевые материалы, к которым предъявляют определенные требования в отношении состава, свойств и примесей.

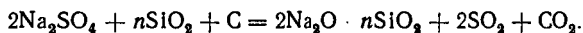
В качестве кремнеземистых материалов используют кварцевые пески, кварц, пылевидный кристаллический кремнезем, природный и искусственный аморфный кремнезем. Из щелочных материалов применяют соду, поташ, сульфат натрия, едкий натр и едкое кали.

Все способы производства растворимого стекла разделяют на сухие и мокрые. Сухие способы основаны на плавлении сырьевой шихты при высокой температуре с последующим ее охлаждением и растворением. Расплав щелочного силиката при охлаждении на воздухе застывает и превращается в твердый монолит — силикат-глыбу. При охлаждении в холодной проточной воде получается мелкозернистый продукт — гранулят. Способность растворяться с образованием раствора щелочного силиката разной концентрации и дала основание называть такое стекло «растворимым».

Из сухих способов производства растворимого стекла наиболее распространенными являются карбонатный и сульфатный. Карбонатный способ основан на взаимодействии при высоких температурах щелочных карбонатов натрия и калия с кремнеземом:



а сульфатный — на взаимодействии сульфата натрия с кремнеземом в присутствии угля:



Уголь вводят в шихту для того, чтобы восстановить сульфат натрия в сульфит, который более полно реагирует с кремнеземом. Варка силикат-глыбы по сульфатному способу сложнее, чем по карбонатному.

Плавление сырьевой шихты осуществляется в тех же печах, что и обыкновенного стекла. В зависимости от состава шихты темпера-

тура варки колеблется в пределах 1100—1400° С. Куски силикат-глыбы имеют различную окраску в зависимости от количества оксидов двух- и трехвалентного железа. Светло- и темно-коричневую, а также совершенно черную окраску дает сернистое железо. Бесцветная силикат-глыба получается при минимальном содержании примесей соединений железа.

Количество примесей в силикат-глыбе не должно превышать 2%, так как с повышением их содержания растворимость стекла понижается. Примеси попадают в силикат-глыбу вместе с сырьевыми материалами или из печного припаса. Наиболее частыми примесями являются оксиды железа, алюминия, кальция и магния. В табл. 83 приведены физико-химические показатели растворимого силиката натрия согласно ГОСТ 13079—67.

Таблица 83

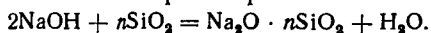
Физико-химические показатели растворимого силиката натрия

Показатели	Нормы для растворимого силиката натрия	
	содового	содово-сульфатного
Внешний вид	Однородные прозрачные бесформенные куски без механических включений, видимых невооруженным глазом, с зеленоватым, темно-зеленым, желтоватым или голубоватым оттенками	
Содержание: SiO ₂ , %	71,5—76,5	71,5—73,5
Fe ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃ , %, не более	0,60	1,00
Содержание: CaO, %, не более	0,40	0,50
Содержание: SO ₃ в пересчете на серу, %, не более	0,12	0,50
Na ₂ O, %	22,5—27,5	25,3—27,3
Модуль	2,7—3,5	2,7—3,0

Силикат-глыба на воздухе быстро карбонизируется. Карбонизация стекла, происходящая на поверхности, не проникает глубоко внутрь и поэтому образовавшуюся карбонатную пленку можно легко удалить струей воды. Силикат-глыба очень чувствительна к резким сменам температуры — растрескивается на мелкие кусочки.

Существуют различные способы растворения силикат-глыбы. Наиболее распространенный из них — автоклавный. По этому способу растворение производится в стационарных и во вращающихся барабанных автоклавах при давлении 4—8 ат. Растворение щелочного силиката можно производить и при нормальном атмосферном давлении, но непременно в виде тонкоизмельченного стеклопорошка при температуре 90—100° С.

Из мокрых способов производства растворимого стекла чаще применяется щелочной. Он основан на растворении различных видов кремнезема в растворах едких щелочей под давлением во вращающихся или стационарных автоклавах-реакторах:



При этом способе жидкое стекло получается непосредственно, минуя процесс варки силикат-глыбы. Наиболее подходящей модификацией кремнезема являются его аморфные разновидности: трепел, диатомит и др.

В твердом состоянии растворимое стекло по своим свойствам очень близко к оконному. Главное его отличие в том, что оно способно растворяться в горячей воде с образованием раствора щелочного силиката разной концентрации, который называется жидким стеклом. Высокомолекулярные стекла при совершенно одинаковых условиях растворяются труднее, чем стекла с пониженным модулем.

Силикат-глыба, при растворении которой получают жидкое стекло, является нестехиометрическим по составу сплавом кремнезема с оксидами щелочных металлов. Кремний играет роль сеткообразующего компонента, а ионы щелочных металлов — роль модификаторов. Связи Si—O—Si , преобладающие в структуре кварцевого стекла, под действием кислорода, который вносится с оксидами щелочного металла, разрываются. Характерная для кварцевого стекла трехмерная сетка постепенно сменяется слоистой, а при большом содержании R_2O ($m < 2,5$) и цепочечной структурой. Образованием менее прочных связей Si—O—Me вместо Si—O—Si объясняется способность щелочных силикатов растворяться в воде и сочетать в себе свойства полимеров и электролитов.

Природа жидких стекол двойственна. С одной стороны, они ведут себя, как растворы электролитов (сжимаемость, электропроводность), с другой — как растворы полимеров (вязкость). В отличие от полимеров жидкие стекла содержат не полимерные молекулы, а мономерные катионы щелочного металла и полимерные кремнекислородные анионы, степень полимеризации которых невелика по сравнению с органическими полимерами.

Щелочные оксиды оказывают заметное влияние на свойства жидкого стекла. При одном и том же молярном составе (модуле) весовое содержание кремнезема, а с ним и степень полимеризации больше у натриевого стекла, чем у калиевого. Ионы калия крупнее, в большей степени разрыхляют структуру растворимого стекла, и оно легче растворяется в воде.

Полимерные свойства растворимого стекла проявляются в малой склонности его к кристаллизации, в способности к набуханию и в высокой вязкости образующихся растворов. Известно, что степень полимеризации зависит прежде всего от соотношения кремнезема и щелочных металлов. С увеличением содержания Na_2O в растворимом стекле степень его полимеризации уменьшается. Быстрое охлаждение высокотемпературного стекольного расплава также обеспечивает меньшую степень полимеризации, так как при низких температурах наблюдается высокая степень разрушения агрегатов кремнезема. Наоборот, отжиг стекла с целью кристаллизации увеличивает степень полимеризации. Полимерные свойства растворимых стекол выражены слабо, но они сохраняются и в растворах жидкого стекла.

Жидкое стекло представляет собой густой, вязкий раствор. Хорошо приготовленные растворы жидкого стекла обычно имеют желтоватую

Физико-химические показатели жидкого стекла

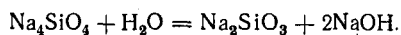
Показатели	Нормы для жидкого стекла	
	содового	содово-сульфатного
Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета без механических включений, видимых невооруженным глазом	Густая жидкость от желтого до коричневого цвета без механических включений, видимых невооруженным глазом
Содержание:		
SiO ₂ , %	31—33	28,5—29,5
Fe ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃ , %, не более	0,25	0,40
CaO, %, не более	0,20	0,25
SO ₃ в пересчете на серу, %, не более	0,06	0,40
Na ₂ O, %	10—12	10—11
Модуль	2,65—3,40	2,65—3,00
Плотность, г/см ³	1,36—1,50	1,43—1,50

окраску и бывают прозрачными. В тех случаях, когда коллоидной суспензии содержится много, растворы жидкого стекла имеют серо-мутную окраску. При растворении водой силикат-глыбы большая часть примесей или остается в нерастворенном виде, или коагулирует в виде хлопьевидных осадков. В табл. 84 приведены физико-химические показатели жидкого стекла согласно ГОСТ 13078—67. Модуль жидкого стекла можно понизить, вводя щелочь, а плотность — разбавляя водой.

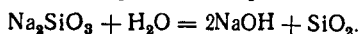
В закрытых сосудах жидкое стекло может сохраняться очень долго. На воздухе оно разлагается тем быстрее, чем выше его модуль. При нагревании также происходит его разложение с выделением аморфного кремнезема. Растворы жидкого стекла обладают липкостью и вяжущими свойствами. Все кислоты разлагают жидкое стекло с образованием коллоидных студнеобразных осадков кремнекислоты. Растворимые в воде соли также вызывают разложение жидкого стекла. Оно реагирует с основаниями, спиртами, ацетоном, эфирами и др.

Жидкое стекло представляет собой, в зависимости от модуля, сложную смесь силикатов различной степени полимеризации. Технические растворимые силикаты натрия включают ортосиликат, метасиликат, дисиликат и более высококремнеземистые продукты.

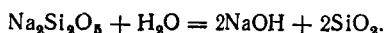
Ортосиликат натрия Na₄SiO₄, или 2Na₂O · SiO₂ (Na₂O — 67,4%, SiO₂ — 32,6%), представляет собой соединение с максимальным содержанием Na₂O. Силикат с большим содержанием щелочного оксида в виде индивидуального вещества не получен. Ортосиликат натрия хорошо растворяется в воде, особенно при нагревании. При этом происходит гидролитическое разложение



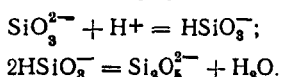
Метасиликат натрия Na_2SiO_3 , или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Na_2O — 50,8%, SiO_2 — 49,2%), — наиболее важный силикат натрия, представляющий собой натриевую соль метакремневой кислоты H_2SiO_3 . Метасиликат натрия растворяется в воде хуже, чем ортосиликат:



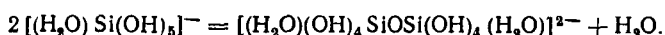
Дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Na_2O — 34,0%, SiO_2 — 66,0%), представляет собой натриевый силикат с содержанием двух молей кремнезема. Дисиликат натрия растворяется в воде хуже, чем метасиликат:



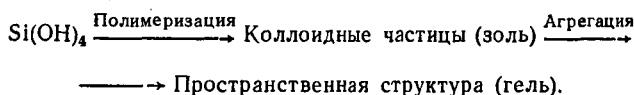
Кремнезем растворяется в щелочи, если pH достигает величины от 10,5 до 11,0. Эта реакция, вероятно, влечет за собой деполимеризацию кремнезема. Если сильнощелочной раствор силиката нейтрализуется кислотой до pH ниже примерно 10,5, то образуется кремневая кислота, которая затем полимеризуется до кремнезема. Не принимая во внимание гидратацию, можно написать упрощенно:



Гель кремнезема представляется как полимер $\text{Si}(\text{OH})_4$, в котором каждая ячейка соединена со следующей в линейный полимер:



Некоторые исследователи считают, что образование геля кремнезема происходит в две стадии. Сначала $\text{Si}(\text{OH})_4$ конденсируется до образования коллоидных частиц, а затем эти частицы конденсируются и образуют пространственную непрерывную структуру. Конденсация происходит до образования силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Таким образом, процесс образования геля может быть представлен следующей схемой:



Обычно на практике используются щелочно-силикатные массы, представляющие собой композиции из смеси наполнителя (например, кварцевого песка) с жидким стеклом, в которую добавляется ускоритель твердения. В качестве ускорителя твердения масс, в которых связующим является жидкое стекло, используется, главным образом, кремнефтористый натрий — побочный продукт при производстве суперфосфата. Он особенно эффективен как ускоритель твердения при изготовлении кислотоупорных цементов и бетонов. Кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 — кристаллическое вещество, малорастворимое в воде.

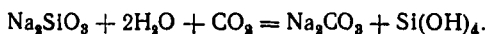
Жидкое стекло, как в смеси с наполнителем, так и без него, способно затвердевать без ускорителя. Однако этот процесс происходит

чрезвычайно медленно из-за образования на поверхности непроницаемой пленки. Процессы твердения композиций с жидким стеклом до настоящего времени еще недостаточно изучены.

Ряд исследователей придерживается мнения, что основным процессом твердения этих масс является химическое взаимодействие жидкого стекла с кремнефтористым натрием, в результате которого в виде геля выделяется кремниевая кислота. Гелеобразный кремнезем откладывается на поверхности частиц наполнителя. Со временем или в результате удаления влаги уплотняется, цементируя зерна наполнителя и увеличивая плотность материала:

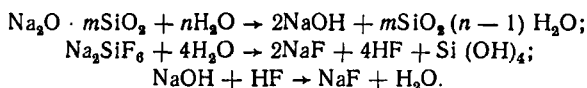


Другие исследователи считают, что процесс твердения щелочно-силикатных масс обуславливается взаимодействием силиката натрия с углекислотой воздуха:



Согласно третьей гипотезе, твердение щелочно-силикатных масс происходит за счет образования полисиликатов натрия при взаимодействии жидкого стекла с наполнителем. При этом полисиликаты переходят из золя в гель, образуя сетку, связывающую зерна наполнителя.

Четвертая точка зрения заключается в том, что процесс твердения щелочно-силикатных масс обуславливается гидролизом силиката натрия. Выделяющийся гель цементирует отдельные частицы наполнителя, образуя монолит. При введении веществ, способных связать щелочь, выделяющуюся при гидролизе силиката натрия, ускоряется выпадение геля SiO_2 , а следовательно, и сам процесс твердения:



Одновременно часть силиката выделяет гель за счет воздействия CO_2 воздуха.

Процесс твердения щелочно-силикатных масс происходит за счет коагуляции всегда присутствующей в жидком стекле кремнекислоты различной степени дисперсности. В системе жидкого стекла имеется постоянная тенденция к выделению щелочи и образованию коллоидных мицелл кремнекислоты. Освободившаяся щелочь взаимодействует с кремнеземом тонкодисперсного наполнителя на поверхности его частиц, образуя силикат натрия. Введение коагулирующего вещества в виде любого электролита (например, Na_2SiF_6) вызывают коагуляцию кремнекислоты, которая происходит даже под влиянием тонкоизмельченного наполнителя.

Свойства затвердевшего геля зависят, главным образом, от концентрации исходных растворов жидкого стекла: при использовании слабых растворов получается более рыхлый гель, а концентрированных растворов — более плотный и прочный.

§ 2. КИСЛОТОУПОРНЫЙ ЦЕМЕНТ

Кварцевый кремнефтористый кислотоупорный цемент — порошкообразный материал, который получается совместным помолом или тщательным смешиванием отдельно измельченных кварцевого песка и ускорителя твердения — кремнефтористого натрия. Его затворяют водным раствором силиката натрия (растворимого стекла), после чего уже на воздухе он превращается в прочное камневидное тело, способное противостоять действию большинства минеральных и органических кислот.

В зависимости от назначения выпускают два типа кислотоупорного цемента (ГОСТ 5050—69): I — цемент для кислотоупорных замазок; II — цемент для кислотоупорных растворов и бетонов, затворяемых на натриевом жидком стекле. Содержание кремнефтористого натрия по весу в цементе I должно быть $4 \pm 0,5\%$, в цементе II — $8 \pm 0,5\%$. При использовании для затворения калиевого жидкого стекла кремнефтористого натрия должно быть $14 \pm 0,5\%$ по весу. Кварцевый песок (наполнитель) должен содержать SiO_2 не менее 95% по весу.

Начало схватывания теста нормальной густоты из кислотоупорного цемента должно наступить для цемента I не ранее 40 мин, а для цемента II не ранее 20 мин, конец схватывания для обоих типов цемента — не позднее 8 ч от начала затворения.

Кислотостойкость цементного порошка, определяемая по потере веса при кипячении его в технической серной кислоте, не должна превышать 7% от веса пробы. Предел прочности при растяжении образцов 28-суточного воздушного твердения после кипячения в кислоте в течение 1 ч должен быть не менее 20 кгс/см^2 , снижение прочности по сравнению с образцами, которые не подвергались кипячению в кислоте, не должно превышать 10%.

Чтобы изготовить кислотоупорные замазки, растворы и бетоны, сначала получают тонкоизмельченные порошки кислотостойких природных или искусственных кремнеземистых материалов, таких как кварцевый песок, андезит, базальт, гранит, диабаз, кварцит и др. В качестве крупных заполнителей применяют крупнозернистый кварцевый песок, щебень из дробленой кислотоупорной керамики и др. Наполнитель затворяют водным раствором жидкого стекла с добавлением ускорителя твердения.

Твердение кислотоупорных цемента протекает в результате сложных физико-химических процессов с выделением геля ортокремневой кислоты, который цементирует частицы наполнителя.

Установлено, что в отсутствие кремнефтористого натрия жидкое стекло легко выщелачивается водой и кислотами слабой концентрации. Поэтому рекомендуется применять стекло с модулем, близким к трем, и значительную по весу добавку кремнефтористого натрия. При этом плотность раствора стекла должна быть $1,36\text{—}1,38 \text{ г/см}^3$. Оптимальное значение модуля, при котором достигается высокая прочность и химическая стойкость, колеблется от 2,8 до 3,1 при допустимом коэффициенте водостойкости. Следует учитывать, что для кислотоупорных композиций коэффициент водостойкости всегда будет

меньше 100, однако необходимо, чтобы он был стабилен во времени.

Для сохранения структуры цементных растворов и бетонов не следует применять ускоренные режимы тепловой обработки, причем для тонкослойных элементов температура сушки не должна превышать 70°C , а для изделий и строительных конструкций — $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$.

Кислотоупорный цемент нельзя применять в условиях действия низких температур (ниже -20°C), щелочей, фосфорной, фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот, кипящей воды и водяного пара.

Кислотоупорные цементы применяются для склеивания штучных, химически стойких материалов при защите корпусов химической аппаратуры, оборудования или строительных конструкций, а также для приготовления кислотоупорных бетонов, растворов или изделий и конструкций из них. Кислотоупорные растворы и бетоны используют для футеровки различных аппаратов, кислотохранилищ на предприятиях химических, коксохимических, целлюлозно-бумажных и других отраслей промышленности. Кислотоупорные бетоны успешно применяют при сооружении кислотных башен, варочных котлов, камер электрофильтров и др.

Глава XVIII

СЕРНЫЙ ЦЕМЕНТ

Серный цемент — термопластическое вяжущее, которое обычно получают, вводя в расплавленные товарные сорта серы добавки мелкодисперсного наполнителя и пластификатора.

В настоящее время сера — один из важнейших видов сырья для многих производств, что является причиной непрерывного роста мирового производства серы. Сера и ее соединения используют для изготовления бумаги, резины, эбонита, спичек, тканей, лекарств, косметики, пластмасс, взрывчатых веществ, красок, удобрений, ядохимикатов и др.

§ 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СЕРЫ

Сера — основной компонент серного цемента относится к весьма распространенным элементам в земной коре ($0,03\%$). В природе она находится в разных формах. Большие скопления самородной серы встречаются редко, чаще всего она содержится в некоторых рудах (руда самородной серы — это порода с вкраплениями чистой серы). Основная масса серы входит в состав различных соединений: сульфидов, сероводорода, сульфатов и др. Кроме того, соединения серы имеются в вулканических газах и воде некоторых минеральных источников. Сера входит в состав белковых веществ и поэтому всегда содержится в организмах животных и растениях.

Почти вся мировая выработка свободной серы производится из серных руд. Встречаются следующие разновидности серы: крупнокристаллическая, тонкокристаллическая, скрытокристаллическая и аморфная. Серные руды добывают разными способами, в зависимости от условий залегания, и отправляют на сероплавильные заводы, где из них извлекают серу.

Известно несколько методов получения элементарной серы из серных руд, отличающихся как качеством исходного сырья, технологией переработки, так и качеством получаемого продукта. Термические методы — самые старые, но малоэффективны; потери достигают 45%. Сера получают в результате нагревания, выплавки или испарения ее из кусков дробленной руды.

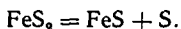
Экстракционный метод, основанный на обработке руды реагентами, способными растворять серу, не получил широкого распространения, так как для него требуется сложная аппаратура и дорогие растворители.

Автоклавный метод применяется во многих странах. Обогащенный концентрат серной руды, содержащий до 80% серы, в виде жидкой пульпы с реагентами подается насосами в автоклав. Туда же под давлением подается водяной пар. Пульпа нагревается до 130° С, сера, содержащаяся в концентрате, плавится и отделяется от породы. После недолгого отстоя выплавленная сера сливается. Затем из автоклава выпускаются «хвосты» — взвесь пустой породы в воде. Хвосты содержат довольно много серы и вновь поступают на обогащение. Современные автоклавы — это огромные аппараты емкостью до 50 м³. Такие автоклавы установлены, в частности, на сероплавильном заводе Роздольского горнохимического комбината в Прикарпатье.

На Яворовском месторождении закладывается первое в нашей стране крупное промышленное производство подземной выплавки серы. Для этого к пластам серы, залегающим на некоторой глубине, прокладывают системы из трех труб, вставленных одна в другую. В промежутках между наружной и средней трубами пропускают под давлением нагретую до 170° С воду, которая расплавляет серу. Затем по внутренней трубе подают горячий воздух, выдавливающий через пространство между средней и внутренней трубами на поверхность земли расплавленную серу. Получаемая сера называется комовой. Для очистки от примесей ее подвергают перегонке в специальных печах. Пары нагреваемой серы охлаждаются и оседают на стенках камер в виде мельчайшего порошка (серный цвет), который сплавляют и отливают в формы, при этом получается черенковая сера.

Из природного газа на Мубарекском серном заводе серу получают термокаталитическим методом. Из осушенного природного газа выделяют сероводород. Затем сероводород сжигают, в результате чего образуется сернистый ангидрид, который восстанавливают в присутствии катализатора до элементарной серы. Управление технологическим процессом полностью автоматизировано. Обычно в сере, которую получают из руд, остается даже после очистки 0,6% примесей, в газовой сере — всего 0,2%, при этом газовая сера значительно дешевле.

Серу можно получать из пирита при сильном нагревании его без доступа воздуха. При этом идет реакция разложения:



Природная сера состоит из смеси четырех устойчивых изотопов с массовым числом 32, 33, 34 и 36. Это типичный неметалл. Лимонно-желтые кристаллы чистой серы полупрозрачны, твердость 2,5. При охлаждении ниже -50°C сера обесцвечивается. Чистая сера — плохой проводник тепла и электричества, удельная теплоемкость ее $0,172 \text{ ккал}/(\text{г} \cdot \text{град})$ (при 16°C), коэффициент теплопроводности $0,23 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$. При трении она приобретает сильный отрицательный заряд.

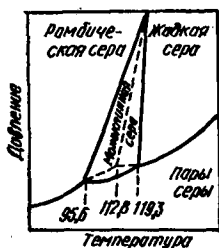


Рис. 67. Диаграмма состояния серы.

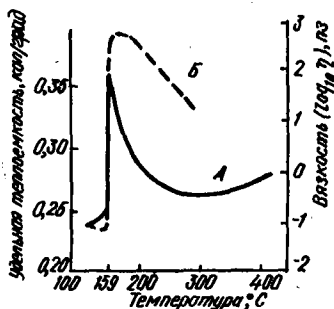


Рис. 68. Зависимость удельной теплоемкости (А) и вязкости (Б) жидкой серы от температуры.

Сера в обычных условиях существует в виде восьмиатомных молекул S_8 (энергия связи S—S 54 ккал/моль). Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что в этой молекуле все восемь атомов связаны ковалентно в форме восьмиугольника, в котором атомы находятся не в одной плоскости. Молекулы связаны друг с другом силами Ван дер Ваальса.

Известны две кристаллические модификации серы: ромбическая S_α и моноклинная S_β . Как видно из диаграммы состояния давление — температура (рис. 67), до $95,6^\circ\text{C}$ устойчива обычная желтая сера с плотностью $2,07 \text{ г/см}^3$, кристаллизующаяся в ромбической системе (S_α) и имеющая температуру плавления $112,8^\circ\text{C}$ (при быстром нагревании). При температуре выше $95,6^\circ\text{C}$ устойчивы желтоватые кристаллы моноклинной системы (S_β) с плотностью $1,96 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления $119,3^\circ\text{C}$. Теплота превращения одной формы в другую составляет $0,7 \text{ ккал/моль}$.

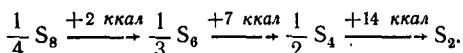
Если ромбическую серу нагревать медленно, то при $95,6^\circ\text{C}$ она перейдет в моноклинную, которая затем начинает плавиться при $119,3^\circ\text{C}$. Плавление сопровождается заметным увеличением объема. Расплавленная сера представляет собой светло-желтую легкоподвижную жидкость (λ -модификация серы), вязкость которой падает при дальнейшем нагревании до 155°C . Выше 155°C вязкость расплава резко увеличивается, достигая максимума при 187°C , сера превраща-

ется в вязкую темно-коричневую массу. Как видно из рис. 68, вязкость увеличилась примерно в 9000 раз. При этом изменяется и удельная теплоемкость. Затем вязкость начинает уменьшаться, и при температуре выше 300° С расплавленная сера, оставаясь темно-коричневой, вновь становится легкоподвижной.

Эти переходы свойств при нагревании обусловлены изменением внутреннего строения серы. Выше 155° С кольца S_8 начинают разрываться, причем концевые атомы возникающих открытых структур сцепляются друг с другом, образуя длинные цепи, что сопровождается резким повышением вязкости и изменением цвета. Дальнейшее нагревание ведет к быстрому уменьшению длины цепей, достигавшей при температуре 187° С нескольких тысяч атомов, вследствие чего вязкость уменьшается (хотя все же остается значительно большей, чем при 155° С).

Воспламенение серы происходит при температуре 247,8—266,1° С. В кислороде или на воздухе она горит синим пламенем, образуя диоксид серы: $S + O_2 = SO_2$.

Температура кипения серы 444,6° С. В парах имеет место равновесие между молекулами S_8 , S_6 , S_4 и S_2 , причем переход от S_8 к S_2 осуществляется эндотермически:



Поэтому с повышением температуры равновесие все больше смещается вправо. Внешним признаком этого является изменение цвета паров, которые вблизи точки кипения имеют оранжево-желтую окраску, при дальнейшем нагревании сначала краснеют, а затем начинают бледнеть и при 650° С становятся соломенно-желтыми. Пары кипящей серы содержат (по объему) приблизительно 59% S_8 , 34% S_6 , 4% S_4 и 3% S_2 , а около 900° С они состоят практически только из молекул S_2 . Диссоциация их на атомы становится заметной приблизительно с 1500° С.

При быстром охлаждении жидкой серы или ее пара существующее в них равновесие не успевает сместиться. Образующаяся твердая фаза (температура плавления около 110° С) содержит серу двух типов — растворимую S_A и нерастворимую S_B в сероуглероде. S_B содержит похожую по тягучести на резину коричневую «пластическую» серу, которую получают выливанием нагретого выше 300° С расплава в холодную воду. При хранении пластическая сера быстро твердеет, но полностью переходит в S_A очень медленно.

Кристаллы ромбической модификации серы в обычных условиях стойкие на воздухе и не растворяются в воде. Они плохо растворяются в спирте и эфире, легче в углеводородах (бензоле, нефти), а лучше всего в сероуглероде. Хорошо растворяется сера и в скипидаре.

§ 2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНОГО ЦЕМЕНТА

Серный цемент прост в изготовлении и применении. Получают его, расплавляя товарные сорта серы (ГОСТ 127—64) с добавлением мелкодисперсного кислотостойкого наполнителя (в соотношении 60 : 40)

и пластификатора (1,5—4%). В качестве наполнителей применяют кварцевый песок, базальт, диабаз, андезит, трепел, шамот, асбест и другие, в качестве пластификатора — тиокол, термопрен и др. В табл. 85 приведены некоторые составы серного цемента.

Таблица 85

Некоторые составы серного цемента, %

Компоненты	Состав			
	1	2	3	4
Сера	50	60	70	58
Кислотоупорный цемент	—	36	23	—
Битум	15	—	—	—
Термопрен	—	4	—	—
Кварцевая мука	32	—	—	40
Нафталин	3	4	—	—
Графит	—	—	5	—
Тиокол	—	—	—	1,2

Серу расплавляют и при перемешивании вводят сначала наполнитель, а затем пластификатор. Составы с серным цементом перед употреблением следует нагревать до 145—155° С (с повышением температуры вязкость увеличивается) и жидкую массу быстро использовать. Серный цемент можно получить используя серосодержащую породу. Прочностные характеристики серного цемента приведены в табл. 86.

Таблица 86

Прочностные характеристики серного цемента

Серный цемент обычно содержит некоторые добавки, без которых он плохо сопротивляется удару и резким изменениям температуры. При подобранном гранулометрическом составе наполнителей уменьшение объема серного цемента при твердении достигает примерно 4% вместо обычных 12%. Имея высокий коэффициент теплового расширения ($\beta = 0,00005962$) при переходе ромбической серы в моноклинную (95,6° С), эти цементы могут применяться только при сравнительно низких температурах (ниже 90° С), так как точка плавления серы 112,8° С.

Состав серного цемента	Предел прочности, кгс/см ²	
	при изгибе	при сжатии
Сера	34	180
Сера — песок кварцевый	80	427
Сера — стекло (молотое)	120	540
Порода—сера—песок кварцевый	100	473

Серные цементы быстро схватываются при низких температурах и обладают высокой стойкостью ко многим химическим веществам. Свойства серных цементов улучшают, вводя в их состав тонкую газовую сажу и растворимые в сере полисульфиды (тиокол и др.). Добавление газовой сажи способствует удалению воздуха из расплава, уменьшает пористость и повышает пластичность и предел прочности

при растяжении. Серные цементы имеют хорошую адгезию к металлам, особенно к меди ($2,1\text{--}2,6 \text{ кгс/см}^2$). Прочность при растяжении смеси серы (40%) с кварцевым песком может достигать $50\text{--}60 \text{ кгс/см}^2$. Получены оптимальные составы с пределом прочности: при сжатии — $400\text{--}500 \text{ кгс/см}^2$, при растяжении — $30\text{--}40 \text{ кгс/см}^2$.

Бетоны на основе серного цемента и тяжелого заполнителя имеют объемную массу $2300\text{--}2400 \text{ кг/м}^3$ и предел прочности при сжатии $300\text{--}350 \text{ кгс/см}^2$. Особенно эффективно их применять в строительстве химических предприятий, дорожном и гидротехническом строительстве, где требуется конструкционный, быстротвердеющий бетон с повышенной коррозионной стойкостью.

Серный цемент применяют для скрепления плиток, кирпичей и разделки швов, футеровки полов, аппаратуры и защиты строительных конструкций от действия органических и неорганических кислот (кроме плавиковой). Он обладает высокой прочностью, морозостойкостью, водонепроницаемостью, атмосферостойкостью.

Г л а в а XIX

ФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Фосфатное твердение обусловлено поликонденсацией фосфорнокислых соединений, образующихся в результате взаимодействия различных измельченных оксидов или специальных составов с ортофосфорной кислотой.

Т а б л и ц а 87

Влияние валентности катионов
оксидов и их ионных радиусов
на сроки схватывания фосфатных
вяжущих при комнатной температуре

Катионы	Ионные радиусы, Å	Время схватывания, мин
Mn ²⁺	0,91	Бурная реакция
Mn ³⁺	0,70	Твердеет
Mn ⁴⁺	0,52	Не твердеет
Fe ²⁺	0,83	2
Fe ³⁺	0,67	2880
Sn ²⁺	1,02	180
Sn ⁴⁺	0,67	Не твердеет
Cu ⁺	0,98	3
Cu ²⁺	0,80	180

По способности к взаимодействию с ортофосфорной кислотой оксиды условно можно разделить на три группы: высокоосновные, реагирующие с кислотой так бурно, что практически прочная структура не образуется; слабоосновные и амфотерные, с которыми ортофосфорная кислота образует прочные структуры; кислые или химически инертные, не образующие с ортофосфорной кислотой твердеющих композиций. При твердении фосфатных вяжущих очень важно, чтобы скорость реакции химического взаимодействия между компонентами соответствовала скорости структурообразования.

По температурным условиям, необходимым для твердения композиций на основе слабоосновных и амфотерных оксидов, их можно разделить на три группы:

1) вяжущие свойства проявляются только при нагревании до $100\text{--}400^\circ \text{C}$ (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Co_2O_3 , SnO_2 , PbO_2);

2) вяжущие свойства проявляются при комнатной температуре: а) необожженные (CuO , FeO , NiO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5); б) предварительно обожженные при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ (CdO , ZnO , MgO , La_2O_3 , Nb_2O_5);

3) образование твердеющих структур невозможно из-за очень бурной реакции оксида с ортофосфорной кислотой (CaO , SrO , BeO , MnO).

В табл. 87 приведены данные о влиянии валентности катионов оксидов и их ионных радиусов на сроки схватывания фосфатных вяжущих при комнатной температуре.

Исследования, проведенные С. Л. Голышко-Вольфсон и Л. Г. Су-дакасом, дали возможность выявить ряд закономерностей, определяющих характер твердения и техни-

ческие свойства фосфатных цементов. Они определили зависимость вяжущих свойств системы оксид—ортофосфорная кислота от ион-

Таблица 89

Вяжущие свойства в композициях фосфат — ортофосфорная кислота при комнатной температуре

Катионы	Трехзамещенный фосфат — H_3PO_4		Двухзамещенный фосфат — H_2PO_4	
	Время схватывания, мин	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²	Время схватывания, мин	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²
Mg^{2+}	4	200	12	320
Ca^{2+}	4	300	11	220
Sr^{2+}	1	50	4	35
Ba^{2+}	—	—	4	50

влия между кислотой и оксидами, заменив оксиды гидроксидами или фосфатами (табл. 88, 89). Двухзамещенные фосфаты замедляют твердение более эффективно, чем трехзамещенные.

§ 1. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ ФОСФОРА И ФОСФОРНОКИСЛЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Фосфор образует несколько различных кислот. Свойства некоторых из них приведены в табл. 90. Все кислоты фосфора обладают низкой температурой плавления (менее 100°C) и при нагревании разлагаются. Наибольшее применение имеет ортофосфорная кислота, которую обычно выпускают в виде 85%-ного водного раствора, приблизи-

Таблица 88

Вяжущие свойства в композициях гидроксид—ортофосфорная кислота при комнатной температуре

Катионы	Время схватывания, мин	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²
Ti^{4+}	180	150
Zr^{4+}	40	120
Al^{3+}	240	320
Fe^{3+}	25	230

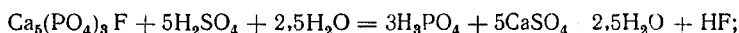
ного потенциала катиона, входящего в оксид (ионный потенциал катиона представляет собой отношение заряда иона к его эффективному радиусу). С уменьшением ионного потенциала катиона в группах элементов с подобной электронной структурой ускоряется процесс схватывания и твердения, с увеличением ионного потенциала — замедляется. Можно изменить скорость взаимодействия

Свойства некоторых кислот фосфора

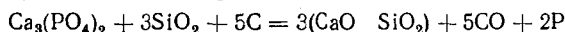
Кислота	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	T _{пл.} °C	T _{кип.} °C
Ортофосфорная	98,00	1	42,35	213 (разложения)
Пирофосфорная	177,97	—	61,0	—
Метафосфорная	79,99	2,20—2,50	40,0	800 (разложения)

тельно отвечающего составу $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Промышленность выпускает два вида ортофосфорных кислот: термическую (техническая I и II сорта, пищевая ГОСТ 10678—63) и экстракционную (ТУ МХП 592—41). Получают ортофосфорную кислоту двумя способами:

1) экстракционным (сернокислотным) способом при производстве суперфосфатов. Апатит с серной кислотой взаимодействуют по реакции:



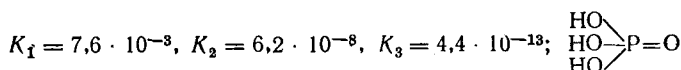
2) термическим способом. Смесь апатита или фосфорита с песком и коксом нагревают в электропечах до температуры 1300—1530° C:



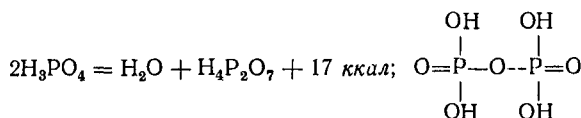
Фосфор сжигают до получения P_2O_5 и гидратируют:



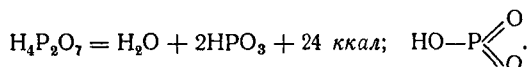
Ортофосфорная кислота хорошо растворяется в воде, образуя сиропообразные растворы. В чистой кислоте и в ее растворах проявляются водородные связи $\text{P}-\text{OH} \dots \text{O}=\text{P}$, это вызывает повышенную вязкость, а также малую диссоциацию кислоты:



При нагревании до 225° C ортофосфорная кислота частично теряет воду, переходя в пирофосфорную кислоту:



$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — стеклообразная мягкая масса, хорошо растворяется в воде, водные растворы ее имеют высокую кислотность. При нагревании до 270—300° C $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ переходит в метафосфорную кислоту:

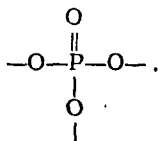


При низких концентрациях фосфорного ангидрида системы $\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 69) представляют собой смесь орто-

фосфорной кислоты и воды. В области высоких концентраций P_2O_5 имеет место смесь различных полифосфорных кислот. В жидкой 100%-ной ортофосфорной кислоте 12,7% P_2O_5 связано в виде пирофосфорной кислоты. Свойство орто-, мета- и пирофосфорной кислот сравнительно легко взаимопревращаться дает им возможность находиться одновременно в растворах.

Высокий заряд ортофосфат-иона обуславливает плохую растворимость многих солей, а также повышенную способность его к комплексообразованию (особенно при нагревании). Нагретая до 100—150°С ортофосфорная кислота очень агрессивна. Она взаимодействует даже с золотом и платиной (при наличии кислорода воздуха).

Все фосфорнокислые соединения содержат в упорядоченных или неупорядоченных комбинациях фосфорнокислородные тетраэдры как простейшие структурные единицы. С точки зрения формальной валентности ион PO_4^{3-} имеет структуру



В результате процессов поликонденсации фосфорнокислые соединения, как и кремнекислые, могут образовывать следующие структуры:

1. Линейные полифосфаты, анионы которых представляют собой ряд тетраэдров PO_4^{3-} , соединенных в неразветвленные цепи. Их общая формула $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$, где Me — эквивалент катиона, n — степень поликонденсации. Известны полифосфаты с $n = 1 \div 10^6$.

2. Кольцевые фосфаты или метафосфаты с общей формулой $(MePO_3)_n$. Степень конденсации аниона не превышает шести. Наиболее устойчивы из них три- и тетраметафосфаты с анионами, представляющими собой трех- и четырехчленные кольца:

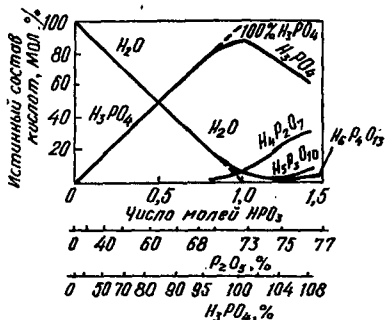
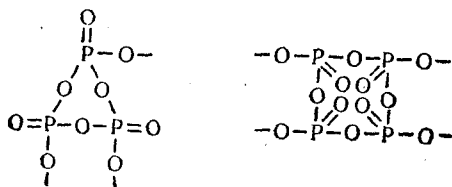
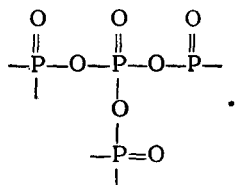
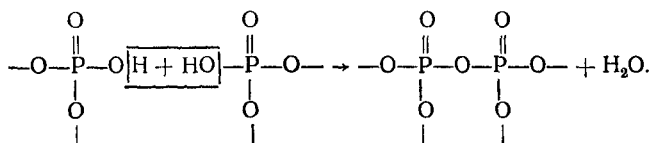


Рис. 69. Равновесный состав растворов фосфорных кислот, содержащих от 0 до 77% P_2O_5 .

3. Ячеистые фосфаты, имеющие в своей структуре в том или ином месте точки разветвления:

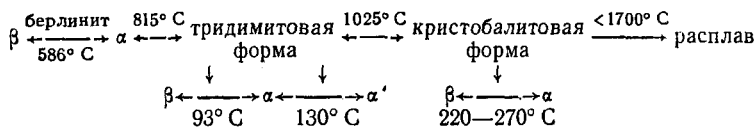


Полимеризованные фосфорнокислые соединения образуются в процессе поликонденсации (усложнения анионов за счет межмолекулярного выделения воды) при нагревании водородсодержащих соединений. Этот процесс можно изобразить следующей схемой:



Состав и свойства продуктов поликонденсации зависят от природы катиона, способа нагревания, парциального давления пара.

Структуры фосфатов много общего имеют со структурами силикатов, что объясняется идентичностью основных структурных элементов SiO_4^{4-} и PO_4^{3-} . Эти тетраэдры близки по размерам: среднее расстояние $\text{Si}-\text{O} - 1,62 \text{ \AA}$; $\text{P}-\text{O} - 1,55 \text{ \AA}$. Аналогичен и характер связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, определяющийся близостью электронных конфигураций атомов фосфора и кремния и близостью размеров ионных радиусов этих элементов ($\text{Si}^{4+} - 0,39 \text{ \AA}$; $\text{P}^{5+} - 0,34 \text{ \AA}$). На практике такая аналогия кристаллохимических параметров групп PO_4^{3-} и SiO_4^{4-} выражается близостью структур кристаллических фосфатов и силикатов. Схемы полиморфизма SiO_2 и AlPO_4 служат доказательством того, что AlPO_4 является кристаллохимическим аналогом SiO_2 :



Такое полное структурное соответствие становится понятным, если сравнить сумму радиусов P^{5+} и Al^{3+} в AlPO_4 ($0,84 \text{ \AA}$) с суммой радиусов 2Si^{4+} ($0,84 \text{ \AA}$).

Способность к поликонденсационному твердению, хорошие адгезионные свойства обуславливают применение фосфатных соединений в качестве вяжущих, а такие их свойства, как огнеупорность, термостойкость, повышенная сопротивляемость истиранию, дали возможность использовать фосфаты для получения огнеупорных бетонов и термостойких покрытий.

§ 2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Впервые вяжущие материалы фосфатного твердения нашли практическое применение в зубоврачебной практике. Выпускаемые промышленностью фосфатные зубные цементы делятся на два вида: цинкофосфатные (фосфатцемент) и силикатные (силикатцемент). Каждый из этих цемента выпускается в комплекте, состоящем из цементного порошка и жидкости для затворения.

Цинкофосфатный цемент получают обжигом до спекания при $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ шихты, состоящей из ZnO (75—90%), MgCO_3 (8—13%), кварца (2—5%) и других добавок (до 4%). Продукт обжига дробят и размалывают. Тонина помола должна быть высокой (до получения остатка на сите 10000 *отв/см*² не более 0,5%). В клинкере ZnO частично растворяется в MgO , образуя твердый раствор, частично ZnO вступает во взаимодействие с кремнеземом, образуя ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 . Основная масса ZnO остается в свободном состоянии, в процессе обжига лишь происходит укрупнение частиц ZnO , что улучшает технические свойства цемента и замедляет сроки его схватывания.

Жидкость для затворения цинкофосфатного цемента представляет собой частично нейтрализованную ортофосфорную кислоту. В качестве нейтрализатора обычно применяют $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ZnO . Плотность жидкости регулируется количеством воды и колеблется в пределах 1,70—1,78 *г/см*³. При частичной нейтрализации кислоты значительно улучшается качество цементного теста — повышается его пластичность и удлиняются сроки схватывания.

Схватывание и твердение цинкофосфатного цемента обусловлено образованием труднорастворимых фосфатов цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Сроки схватывания: начало не ранее 2—4 *мин*, конец не позднее 6—10 *мин*. Предел прочности при сжатии от 700 до 1500 *кгс/см*². Истираемость (в течение 15 *мин*) в воде не более 0,012 *г/см*². Твердение сопровождается незначительной усадкой ~ 0,22%. Наибольшая усадка наблюдается в первые часы твердения. Рассасываемость за семь суток равна не более 0,6%.

К зубным цементам предъявляют жесткие требования: удобство замешивания; пластичность и липкость теста; сроки схватывания; механическая прочность при сжатии, изгибе и ударе; сопротивление истиранию; постоянный объем при твердении; стойкость к действию слюны и пищевых продуктов.

Силикатный цемент. Порошок этого цемента представляет собой тонкоизмельченное стекло, получаемое плавлением шихты, состоящей из кварца, глинозема, плавикового шпата и других компонентов. Жидкость затворения готовят так же, как и для цинкофосфатного цемента. Схватывание и твердение силикатного цемента обусловлено образованием и уплотнением гелей кремнекислоты и фосфата алюминия.

Силикатный цемент выгодно отличается от цинкофосфатного тем, что при затвердении приобретает сходство с эмалью естественных зубов. Недостатком его является неблагоприятное воздействие на пульпу зуба присутствующей свободной ортофосфорной кислоты.

В зубоврачебной практике находит применение и силикофосфатный цемент (эркодонт) — смесь силикатного и цинкофосфатного цемента. По свойствам он занимает промежуточное положение между ними.

Д р у г и е ф о с ф а т н ы е ц е м е н т ы . В настоящее время применяются титан-, медь-, цинк-, магний-, ферри-, ферро-, алюмофосфатные цементы, а также цементы на основе стеклообразных материалов и различных видов природного сырья. Фосфатные вяжущие широко используются для изготовления ряда технических материалов: бетонов (жароупорных и огнеупорных), текстолитов (декоративных и огнеупорных), пен (минеральных, фосфатно-органических, огнеупорных), фосфатных красок, масс для набивки линейных форм, мертелей для склеивания отдельных огнеупорных кирпичей в блоки, огнеупорного гранулированного заполнителя, безобжиговых огнеупоров, совмещенных вяжущих (фосфатно-цементных и фосфатно-органических) и др.

Применение фосфатных цемента дает возможность получать наиболее качественные огнеупорные бетоны, обладающие высокими антикоррозионными свойствами и термостойкостью. Такие бетоны испытаны в различных элементах металлургических печей и тепловых агрегатах, аппаратах нефте- и углеперерабатывающей промышленности, литейных формах и покрытиях.

Фосфатными связками в огнеупорных бетонах служат ортофосфорная кислота или ортофосфаты различной степени замещения. Часто применяют ортофосфаты, катионы которых образуют оксиды с высокой температурой плавления. В затвердевших огнеупорных бетонах при нагревании происходят сложные структурно-минералогические изменения, протекающие в фосфатных связках и на поверхности их соприкосновения с огнеупорными материалами. При нагревании фосфатных связок от 100 до 800° С, из них постепенно удаляется вода. Степень нейтрализации ортофосфорной кислоты при этом увеличивается — однозамещенные фосфаты переходят в двухзамещенные, а затем в трехзамещенные. Нагретые до 350—450° С фосфатные связки способны регидратироваться, после нагрева выше этой температуры регидратация прекращается. Нагревание способствует превращению аморфных фосфатов в кристаллические, образованию на основе связок новых химических соединений, что повышает прочность бетонов. Прочность огнеупорных бетонов на основе фосфатных связок до температуры 1000° С практически не снижается. В табл. 91 приведены состав и свойства высокоглиноземистых бетонов на основе связок из ортофосфорной кислоты.

В основе сложного механизма твердения огнеупорных бетонов на фосфатных связках лежат процессы образования новых, более замещенных фосфатов, полимеризации, поликонденсации фосфатных связок и адгезионного склеивания огнеупорных материалов. Преобладание одного из этих процессов определяется многими факторами: расположением катионов оксидов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, температурой, степенью активности связок и цемента, временем их взаимодействия, давлением прессования и др. Использование фосфатных связок позволяет обеспечить получение

Таблица 91

**Состав и свойства высокоглиноземистых бетонов на связке
из ортофосфорной кислоты**

Состав бетона, %				Свойства бетона						
Вид заполнителя	Количество заполнителя	Часовая норма глина	H_2PO_4 (плот- ность 1,25 г/см ³) + 6% воды	Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , после обжига при температуре, °С					Открытая по- ристость пос- ле обжига при 400° С, %	Огнеупор- ность, °С
				после сушки	400	800	1500	1700		
Корундовый шамот	100	—	7,5	145	687	—	902	1020	20,4	—
	95	5	7,5	308	646	703	640	1354	20,6	1890
	80	20	7,5	456	880	916	849	1390	12,7	1840

высококачественных бетонов до температур их спекания и при высоких температурах сохранить постоянно объема без увеличения количества жидкой фазы, повысить стойкость огнеупорных бетонов в процессе их эксплуатации, изменять и регулировать свойства, выбирая оптимальные составы в зависимости от назначения.

Глава XX

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В последние годы широко ведутся работы по улучшению свойств бетона и железобетона с помощью полимерных материалов, разрабатываются и внедряются в строительную практику новые высокопрочные и химически стойкие материалы — полимерцементные бетоны и пластбетоны.

Полимерцементные бетоны — материалы, изготавливаемые из минерального вяжущего, полимера и заполнителей. Их получают: 1) введением в состав бетона при смешивании водных дисперсий полимеров (поливинилацетата, натурального и синтетического каучуков и т. п.); 2) добавлением в воду затворения мономеров и полимеров (фурилового спирта, карбамидных смол, поливинилового спирта, специальных видов фенолформальдегидных и эпоксидных смол) с последующим переводом их в твердое нерастворимое состояние в бетоне нагревом или с помощью отвердителей.

В обычных бетонах количество модифицирующей добавки (ССБ, ГКЖ и другие) невелико и не оказывает существенного влияния на твердение и структуру цементного камня. Полимерная составляющая полимерцементных бетонов относительно велика и служит связующим материалом в дополнение к минеральным вяжущим. При этом образуются материалы сложной органо-минеральной структуры со специфическими свойствами. Количеством и видом полимера можно регулировать технологические свойства смеси и конечные характеристики материала.

П л а с т б е т о н ы — это материалы на основе органического полимерного связующего и заполнителей. Связующими служат термореактивные смолы (фенолформальдегидные, фурановые, полиэфирные, эпоксидные и другие), которые при добавлении отвердителя переходят в твердое состояние. Заполнители подбирают в зависимости от назначения пластбетона.

При введении в состав полимерцементного бетона и пластбетона стальной или неметаллической арматуры в виде стержней или волокнистого материала можно получить армополимерцементные бетоны и армопластбетоны высокой прочности.

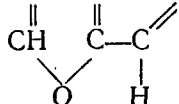
Полимерцементные бетоны и пластбетоны наиболее целесообразно применять при строительстве химических, горнометаллургических, нефтеперерабатывающих, пищевых и других предприятий, где конструкции подвергаются постоянному агрессивному воздействию и где обычный бетон и сталь не могут быть эффективно использованы. Высокие показатели статической и динамической прочности, износостойкости и химической стойкости пластбетонов дают возможность использовать их при устройстве химически стойких полов, емкостей и трубопроводов для хранения и транспортировки агрессивных и биологически активных жидкостей, при строительстве канализационных систем, в противокоррозионных работах и т. п.

§ 1. ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Фенолформальдегидные смолы представляют собой многочисленную группу доступных и широко распространенных полимеров. Они образуются при взаимодействии фенолов (фенол C_6H_5OH , крезол $CH_3C_6H_4OH$, ксиленол $(CH_3)_2C_6H_3OH$, резорцин $C_6H_4(OH)_2$) с альде-

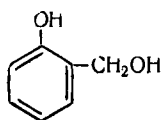
гидами (формальдегид $H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, ацетальдегид $CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, фурфурол

$CH=CH-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ и др.) в присутствии кислых и щелочных катализаторов.

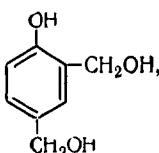


В зависимости от соотношения исходных реагентов и условий поликонденсации можно получить смолы с различными свойствами. Так, при эквимолекулярных количествах реагентов или избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора образуются смолы резольного типа, при избытке фенола в кислой среде — новолачные. Реакции, ведущие к образованию термореактивных (резольных) и термопластичных (новолачных) смол, сложны и до сих пор полностью не изучены.

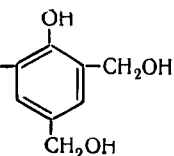
Механизм образования резольных смол может быть представлен следующим образом. На первой стадии реакции одновременно выделяются изомеры оксibenзильного спирта (фенолоспирты), а также ди- и триметилольные производные фенола:



оксипениловый спирт

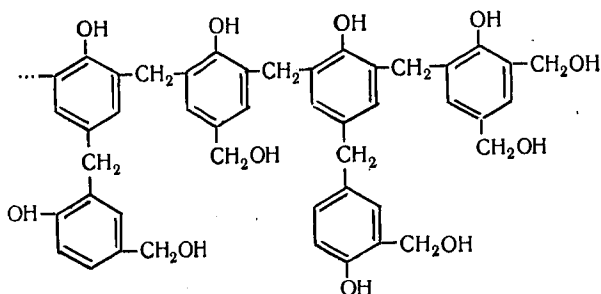


диметиллолфенол

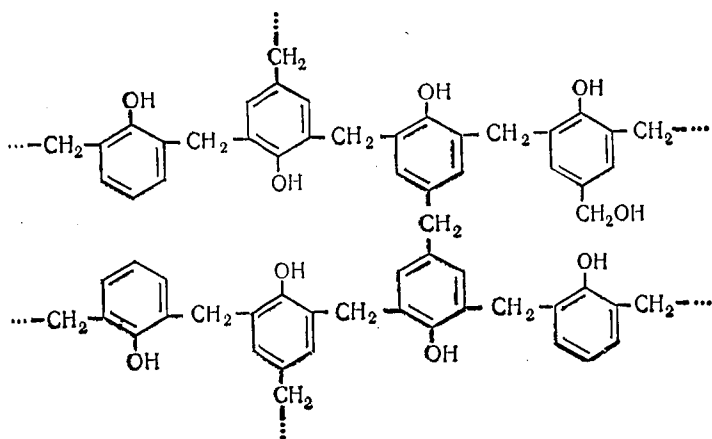


триметиллолфенол

Производные фенола взаимодействуют между собой с образованием макромолекул резольной смолы (резолы):



Особенностью таких макромолекул является наличие в их структуре метилольных групп, благодаря чему они могут вступать друг с другом в реакцию поликонденсации, образуя полимер пространственной структуры — резит:



В отвержденной смоле остается определенная часть свободных метилольных групп, которые при дополнительном длительном нагревании до высокой температуры реагируют друг с другом, образуя новые химические связи. Процесс отверждения, то есть превращения в резит, происходит в нормальных условиях медленно (от шести месяцев до одного года). При повышенных температурах скорость отверждения резко возрастает. В присутствии отвердителей — кислотных

катализаторов — резольные смолы отверждаются с большой скоростью и при нормальной температуре.

В качестве отвердителей широко применяют серную кислоту, керосиновый контакт Петрова, сульфокислоты (бензолсульфокислота, толуолсульфокислота, *n*-хлорбензолсульфокислота, *n*-толуолсульфохлорид, *n*-фенилуретилансульфохлорид). Реже используют фосфорную, соляную и органические кислоты, так как после отверждения образуется менее прочный полимер. Необходимое количество отвердителя определяется видом и количественным соотношением наполнителя и смолы, температурой и влажностью окружающей среды, технологическими требованиями к смеси. Ниже приведены примерные количества некоторых отвердителей (% от веса смолы): керосиновый контакт Петрова — 15—30, *n*-толуолсульфокислота — 10—20, *n*-хлорбензолсульфокислота — 10—20, *n*-фенилуретилансульфохлорид — 15—25, *n*-толуолсульфохлорид — 10—20.

При увеличении дозы отвердителя ускоряется процесс твердения. Так, фенолформальдегидная смола СП-2 при введении керосинового контакта Петрова в количестве 30% сохраняет свою жизнеспособность в течение 3 ч, а при 70%-ной дозировке отвердителя смола загустевает в течение 60—80 мин. В табл. 92 приведены свойства некоторых резольных фенолформальдегидных смол отечественного производства. Фенолформальдегидным резинам присуща хрупкость. Для повышения упругоэластических и динамических характеристик резольные смолы совмещают с каучуками, поливинилацетатами, полиамидами,

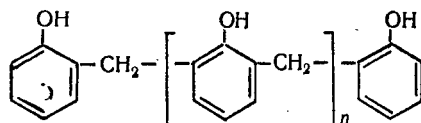
Таблица 92

Свойства некоторых фенолформальдегидных смол

Марка смолы	Вязкость, <i>спз</i>	Содержание, %			Сухой остаток, %, не менее
		свободно-го фенола, не более	свободно-го формальдегида, не более	воды, не более	
СП-2	6—40*	4	—	—	50
Б	150—300	5	4	28	60
ВИАМ-Б	500—1000	21	—	20	—
ИСМ-11	6—10	7	—	—	—

* По Форду—Энглеру.

Новолачные смолы образуются при избытке фенола в кислой среде:



(*n* в зависимости от количества избыточного фенола может изменяться достигая 10—12). В отличие от резолла молекулы новолачной смолы

не содержат метилольных групп и поэтому не способны вступать в реакцию поликонденсации между собой и не образуют пространственных структур. Новолачные смолы переводят в неплавкое и нерастворимое состояние, обрабатывая формальдегидом, параформом, гексаметилентетрамином. Отверждение новолачных смол чаще производят с помощью гексаметилентетрамина при повышенных температурах.

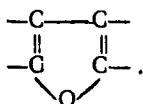
Новолачные (плотность $1,2—1,22 \text{ г/см}^3$) и резольные (плотность $1,25—1,27 \text{ г/см}^3$) смолы при нормальной температуре представляют собой прозрачную, твердую и очень хрупкую массу, при $60—100^\circ \text{C}$ переходят в вязкотекучее состояние. Они хорошо растворяются в спирте, ацетоне, бензоле и других органических растворителях.

Смолы в стадии резита не плавятся, не растворяются и обладают довольно высокой теплостойкостью. При температурах до $250—280^\circ \text{C}$ такие смолы сохраняют высокую твердость, прочность и стекловидное состояние, выше 280°C они начинают постепенно разрушаться. Отвержденные фенолформальдегидные смолы имеют удельную ударную вязкость $2,5—7,5 \text{ кгс} \cdot \text{см/см}^2$, предел прочности при изгибе — $350—1000 \text{ кгс/см}^2$.

В качестве связующего материала в пластбетонах используют резольные смолы, хотя известны примеры получения легких пластбетонных и на основе новолачных смол с добавкой отвердителя. Несмотря на доступность фенолформальдегидных смол, опыт использования их в качестве связующих пластбетонных относительно невелик. Применяют замазки холодного отверждения, давно известные в противокоррозионной технике под названием «арзамит», «асплит», «хабенит», «хавег» и др. Изучались также рациональные рецептуры и свойства композиций на основе смолы СП-2 с целью использования их в химически стойких покрытиях полов.

§ 2. ФУРАНОВЫЕ СМОЛЫ

Понятие «фураны» распространяется на группу соединений, в молекулярной структуре которых присутствует «фурановое кольцо», содержащее четыре атома углерода и один атом кислорода:

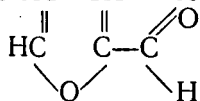


На практике к фурановым смолам обычно относят продукты конденсации фурфурола и фурилового спирта с фенолами и кетонами. Термин «фуриловые смолы» имеет более узкое значение и означает, что полимер получен на основе фурилового спирта.

Фурфурол, фуриловый спирт или их смеси, а также фурфурол с ацетоном под действием кислот в условиях нормальной или повышенной температуры образуют смолы. Кроме сильных минеральных кислот (серной, соляной и фосфорной), которые добавляют в реакционную смесь в количестве $0,1—4\%$, процесс конденсации катализируют

галогениды металлов (хлорид железа, хлорид алюминия, активированный оксид алюминия и др.). Обычно смолы образуются при нагревании и имеют различную вязкость. С увеличением времени конденсации вязкость смол повышается (так как увеличивается количество фурановых колец в молекулах) и может достигать больших значений. Реакцию прекращают, нейтрализуя реакционную смесь до $\text{pH} = 7-8$. Нейтрализованные смолы отличаются большой стабильностью, они могут храниться в течение нескольких лет при $15-20^\circ \text{C}$ без заметного изменения.

✓ Фурфурол $\text{HC}-\text{CH} -$ бесцветная жидкость с характерным запа-



хом. Плотность при 20°C — $1,16 \text{ г/см}^3$, температура кипения 162°C . Он хорошо растворяется в спирте, ацетоне, эфире. В воде растворяется хуже, при 20°C в раствор переходит 8,2% фурфурола. Сам фурфурол является хорошим растворителем многих органических веществ, в том числе и синтетических смол. При хранении фурфурол за счет кислорода воздуха медленно окисляется, приобретая темно-коричневую окраску.

Как самостоятельное связующее фурфурол не получил широкого применения, хотя мастики на его основе, наполненные графитом, известны давно. В качестве модифицирующей добавки фурфурол применяют в других фурановых смолах. Он ускоряет полимеризацию и пластифицирует составы. Отличная смачивающая способность фурфурола обеспечивает лучшее перемешивание смеси и повышение степени наполнения. Фурфурол как высококипящий растворитель, способный к химическим превращениям и совместному отверждению с составляющими смол, добавляют в вязкие смолы для их разжижения.



Фуриловый спирт $\text{HC}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ — жидкость янтарного цвета,



под воздействием кислорода воздуха в результате самоокисления он постепенно приобретает темную окраску. Плотность при 20°C — $1,35 \text{ г/см}^3$, температура кипения 170°C . При нормальной температуре фуриловый спирт превращается в твердый неплавкий полимер, если в него добавить сильные минеральные кислоты (серную, соляную, фосфорную), органические сульфокислоты и их соли (β -нафталинсульфокислоту, бензосульфокислоту, *n*-толуолсульфокислоту, *n*-толуолсульфохлорид и другие), хлориды металлов (ZnCl_2 , FeCl_2 , AlCl_3), солянокислый анилин, нитрат мочевины и некоторые другие.

✓ Фуриловый спирт применяют как связующий материал при получении пластбетонов. В качестве модификатора и ускорителя твердения используют фурфурол. Так, при 40 и 60 %-ной добавках фурфурола пластбетон приобретает значительную прочность уже в первые два дня. В последующем прочность нарастает менее интенсивно.

✓ Мономер ФА при нормальной температуре — жидкость желто-вато-коричневого цвета. Плотность при 20° С — 1,08—1,12 г/см³, температура кипения 160—240° С. Вязкость мономера ФА в зависимости от назначения может быть различной. Он не растворяется в воде, но растворяется в кетонах, сложных эфирах и эфирах этиленгликоля. Мономер ФА длительное время сохраняется даже при отрицательных температурах, не изменяя связующую способность и физические свойства. Он состоит из моно- и дифурфурилиденацетона (количественно преобладает первый компонент), а также воды (3%).

Наиболее полное отверждение мономера ФА с переходом в высокопрочный пластик протекает в присутствии кислых катализаторов, лучшими из которых являются сульфокислоты, в частности бензосульфокислота. После введения кислых катализаторов мономер ФА полимеризуется при комнатной температуре или при нагревании. Отверждение в присутствии 3%-ной бензосульфокислоты при 170—180° С длится 30—110 с. Хорошие результаты дает применение серной кислоты, керосинового контакта Петрова или их сочетания. Как и многие продукты на основе фурановых смол, получаемый полимер имеет черный цвет. Мономер ФА применяют с добавкой фурфурола, который повышает смачиваемость наполнителя. В результате твердения мономера ФА образуется прочный, но хрупкий продукт. Пластифицируют фурфуролацетоновое связующее, вводя в его состав полиамидную смолу, каучуки и битумы.

✓ Для получения пластбетонов и мастик высокой химической стойкости используют фуриловые смолы, чаще смолу ФЛ-2. Для холодного отверждения фуриловых смол лучше всего использовать сульфокислоты и их производные, в частности *n*-толуолсульфохлорид (15—25% от веса смолы). Использование контакта Петрова и солянокислого анилина дает к месячному возрасту менее прочный полимер. В табл. 93 приведены свойства некоторых фурановых связующих.

Прочностные характеристики фурановых смол несколько ниже, чем у полиэфирных и эпоксидных смол. Однако они обладают высокой

Таблица 93

Свойства некоторых фурановых связующих

Фурановые связующие	Плотность, г/см ³	Вязкость	Применяемые отвердители
Фурфурол	1,16	1,5 <i>спз</i> при 25° С	Минеральные кислоты и сульфокислоты
Фуриловый спирт . .	1,14	—	Сульфокислоты, солянокислый анитин, нитрат мочевины
Фурфуролацетоновый мономер (мономер ФА)	1,12	—	Серная кислота, бензолсульфокислота
Фуриловая смола марки ФЛ-2	—	350 с*	Контакт Петрова, <i>n</i> -толуолсульфохлорид, солянокислый анитин

* Условная вязкость по ВЗ-4.

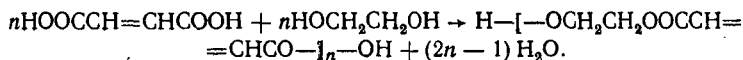
поверхностной твердостью, незначительным водопоглощением и хорошей теплостойкостью (200° С и выше). Основным преимуществом фурановых смол является химическая стойкость к действию большинства кислот, щелочей и солей.

§ 3. ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

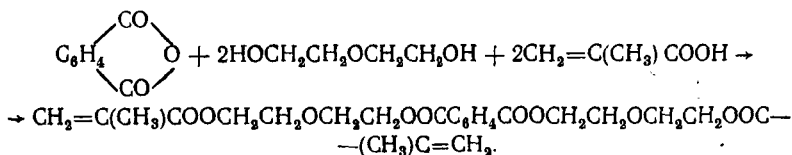
В качестве связующих при получении пластбетонов используют ненасыщенные полиэфиры, цепи которых имеют двойные связи. В результате раскрытия в определенных условиях этих связей линейные молекулы полиэфира соединяются друг с другом или с молекулами ненасыщенных мономеров, образуя трехмерную структуру. Ненасыщенные полиэфиры отверждаются при малых давлениях или без давления при нагревании или при комнатной температуре. Компонентов, из которых можно получить полиэфиры, много, но практическое применение нашли лишь некоторые из них.

Ненасыщенные полиэфирные смолы получают конденсацией непредельных кислот (малеиновой, фумаровой или метакриловой) с гликолями (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, дипропиленгликоль) или конденсацией смесей непредельных и насыщенных кислот (фталевой, адипиновой или себадиновой) с гликолями. Присутствия одних непредельных кислот в реакционной смеси недостаточно, так как получаемая при этом смола после отверждения хрупкая, поэтому в смесь вводят насыщенные кислоты. Это обеспечивает разрыв реакции двойных связей в структуре полиэфира и приводит к пластификации конечного продукта. Полигликоли также оказывают пластифицирующее действие на смолу.

В зависимости от исходного сырья различают два типа ненасыщенных полиэфиров — полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты. Реакция образования полиэфирмалеинатов, например полиэтиленгликоль-малеината, протекает по следующей схеме:



При взаимодействии фталевого ангидрида с диэтиленгликолем и метакриловой кислотой образуются полиэфиракрилаты следующего строения:



Ненасыщенные полиэфиры применяют в смеси с каким-либо мономером (чаще со стиролом) и инициатором (обычно перекисного типа). На холоду или при нагревании они становятся неплавкими и нерастворимыми. Полиэфиры должны содержать ненасыщенные группы типа —CH=CH— , $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—}$, $\text{CH}_2=\text{CH—}$, $\text{CH}_2=\text{C=}$ или

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, за счет которых протекает реакция полимеризации с введенным мономером. Ненасыщенные полиэфирсы могут быть вязкими или твердыми в зависимости от природы исходных компонентов и условий изготовления, но после перемешивания с мономером они должны представлять собой однородную жидкость.

Смеси ненасыщенного полиэфирсы с мономерами не могут храниться длительное время, так как они полимеризуются даже при комнатной температуре. Вводя в реакционную смесь ингибиторы, можно предотвратить самопроизвольную сополимеризацию. В качестве ингибиторов (0,01% от веса полиэфирсы) используют гидрохинон, ди- и тригидроксibenзолы, фенолформальдегидные смолы, ароматические амины и другие соединения. Свойства ненасыщенных полиэфирных смол отечественного производства приведены в табл. 94, а в табл. 95 приведены свойства мономеров-растворителей ненасыщенных полиэфирных смол.

Таблица 94

Свойства некоторых полиэфирных смол

Марка смолы	Плотность, г/см ³	Вязкость, спз	Кислотное число, мг KOH/г смолы
Полиэфирмалеинаты			
ПН-1	1,12—1,18	20—60 с*	35—40
ПН-2	—	12 с*	—
Полиэфиракрилаты			
МГФ-9	1,13—1,22	100—350	Не более 5
ТГФ-3	1,06—1,12	10—40	»
ТГМФ-11	1,14—1,20	300—2500	»

* Условная вязкость по ВЗ-4.

Таблица 95

Свойства некоторых мономеров-растворителей полиэфирных смол

Мономеры	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Цель введения в полиэфирную смолу
Стирол	104	145	В качестве растворителя и сшивающего реагента в смолах общего назначения
Метилметакрилат	100	100	Повышение атмосферостойкости
Дихлорстирол	170	—	Повышение стойкости к огню и нагреву
Винилтолуол	118	172	В качестве малолетучего сшивающего реагента
Дивинилбензол	180	199	В качестве сшивающего реагента
Диаллилфталат	246	290	В качестве малолетучего сшивающего реагента
Триаллилцианурат	244	161	Повышение теплостойкости

✓ Тверждение полиэфирных смол представляет собой сополимеризацию линейных полиэфиров с мономерами в сочетании с гомополимеризацией компонентов смолы. Реакция протекает по радикальному механизму и инициируется перекисными соединениями в сочетании с ускорителями (нафтенатами кобальта и марганца, третичными аминами, меркаптанами и др.). Перекиси-катализаторы распадаются в смоле и образуют активные центры полимеризации. В табл. 96 приведены свойства перекисей, широко применяемых при отверждении полиэфиров.

Т а б л и ц а 96

Свойства некоторых перекисей

Перекись	Содержание активного кислорода, %	Применяется в виде
Бензоила	6,5	50—65%-ной пасты в диметилфталате или дибутилфталате
Циклогексанона	11	50%-ной пасты в дибутилфталате
Метилэтилкетона	11	60%-ного раствора в диметилфталате
Гидроперекись изопропилбензола (кумола)	9,3	70%-ного раствора

Скорость полимеризации при комнатной температуре определяется количеством внесенной перекиси. Обычно дозировка перекиси циклогексанона не превышает 1—2% от веса смолы. Гипериз (гидроперекись изопропилбензола) применяют в количестве около 4%. На дозировку перекиси влияет содержание в смоле ингибитора. Особенно эффективно применение перекисей в паре с определенными ускорителями: перекись бензоила — диметиланилин, перекись циклогексанона — нафтенат кобальта, гипериз — нафтенат кобальта. Необходимое количество последнего зависит от вида перекиси и составляет 0,1—0,5% (при ускорении инициирования перекисью циклогексанона) или 6—8% (при использовании в сочетании с гиперизом).

Свойства отвержденных ненасыщенных полиэфиров следующие:

Плотность, г/см ³	1,10—1,26
Предел прочности, кгс/см ² , при	
растяжении	420—700
сжатии	910—1000
изгибе	600—900
Относительное удлинение, %	0,5—5
Модуль упругости при растяжении, кгс/см ²	21 000—45 000
Водопоглощение, %	0,15—0,60
Коэффициент линейного расширения	$(5 \div 10) \times 10^{-5}$
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м ч град)	0,14
Температура деформации, °С	60—205

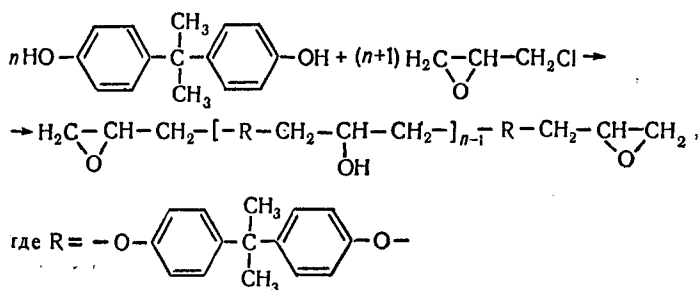
✓ Модификация ненасыщенных полиэфирных смол улучшает термомеханические свойства и химическую стойкость. Повышенной термостойкостью характеризуются хлорсодержащие полиэфиры.

§ 4. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Эпоксидные смолы представляют собой линейные полимеры, содержащие эпоксигруппы $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$. В результате взаимодействия

с различными отвердителями линейные эпоксидные полимеры приобретают трехмерную структуру. В отличие от фенольных, фурановых и других конденсационных смол эпоксидные твердеют без выделения побочных продуктов.

Большинство эпоксидных смол получают из эпихлоргидрина и дифенилпропана. В зависимости от соотношения исходных реагентов они имеют молекулярную массу 400—4500. Реакция получения смолы протекает по следующей схеме:



Эпоксидные неотвержденные смолы термопластичны; имеют цвет от желтого до бронзового и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества; хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, хлорбензоле, метилэтилкетоне, метилциклогексаноне. Низкомолекулярные смолы растворяются в спирте и ароматических углеводородах, а высокомолекулярные не растворяются. Растворы и расплавы смол при длительном хранении не изменяются.

В качестве связующих материалов при получении пластбетонов используют жидкие эпоксидные смолы. В табл. 97 приведены свойства

Таблица 97

Свойства некоторых эпоксидных смол

Марка смолы	Молекулярная масса	Эпоксидное число	Температура плавления, °С*
ЭД-5	450	25—27	Жидкая
ЭД-6	500	20—22	»
Э-40	600	17—21	»
Э-41	1000	9—12	72—82
Э-33	1000	9—11	70—80
ЭД-13	1500	8—10	50—55**
ЭД-15	2200	5—7	60—70**

* По методу кольца и шара.

** В капилляре.

некоторых эпоксидных смол. Применять твердые смолы при обычных температурах очень трудно, а растворители отрицательно влияют на плотность материала.

Эпоксидная смола имеет два типа функциональных групп (эпоксидные и гидроксильные), поэтому ее можно отверждать различными веществами, способными взаимодействовать не только с эпоксидными, но и с гидроксильными группами. Отвердителями могут быть амины, амиды, карбоновые кислоты и их ангидриды, изоцианаты, различные смолы и некоторые другие соединения. При повышенных температурах эпоксидные смолы отверждаются ангидридами кислот: фталевым, малеиновым, пиромеллитовым и другими с образованием сложноэфирных связей в полимере. Для холодного отверждения используют полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин.

Оптимальное количество отвердителя зависит от конкретных условий: температуры среды, количества и влажности наполнителя и др. Вид отвердителя влияет на свойства отвержденных композиций, жизнеспособность, температуру и скорость отверждения, механическую прочность, теплостойкость. Например, при 100° С для отверждения композиции с малеиновым ангидридом требуется 20—25 ч, а повышение температуры до 200° С дает возможность сократить продолжительность отверждения до 1 ч. Ангидриды кислот способствуют повышению механической прочности и твердости отвержденных эпоксидных полимеров по сравнению с композициями, отвержденными полиаминами.

Свойства отвержденных эпоксидных смол следующие:

Плотность, г/см ³	1,2—1,25
Предел прочности, кгс/см ² , при:	
растяжении	560—800
сжатии	1000—1500
изгибе	800—1200
Удельная ударная вязкость, кгс см/см ²	10—20
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	11,5—18,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С	100—120
Коэффициент линейного расширения	(4,5—6,5) × 10 ⁻⁵
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·град)	0,17
Температура разложения, °С	340—350

Затвердевшие эпоксидные смолы обладают высокими механической прочностью и модулем упругости, но являются довольно хрупкими материалами. Для устранения этого недостатка вводят различные пластификаторы. Введение классических пластификаторов, например дибутилфталата, является простейшим решением проблемы низкой деформативной способности, тем более, что при этом достигается желаемое разжижение смолы. Однако добавка дибутилфталата становится действенной при величине 15% и более от веса смолы. Увеличение количества дибутилфталата с 25 до 30% и больше уменьшает разрывную прочность твердой смолы почти в два раза с одновременным понижением теплостойкости.

Лучше использовать пластифицирующие вещества, которые химически взаимодействуют со смолой. Такими пластификаторами эпо-

кисидных смол могут быть низкомолекулярные тиоколы и полиамиды. Количество тиокола в композициях колеблется от 20 до 80% от веса смолы, хотя оптимальное количество по условиям сохранения прочностных свойств составляет 30—40%. При такой дозировке сопротивление удару возрастает в пять раз, удлинение при разрыве в 5—10 раз. Тиоколовая добавка способствует лучшему сохранению упруго-эластических свойств эпоксидных композиций при низких температурах. Из отечественных марок жидких полисульфидных материалов для пластификации эпоксидных смол используют тиокол НВ и НВТ-1, герметик У-30М.

Эпоксидные смолы редко применяют в чистом виде. Чаще используют их комбинации с фенольными, фурановыми, полиэфирными, карбамидными смолами, термопластами, асфальтами, битумно-дегтевыми и другими материалами, а также минеральными и другими наполнителями.

§ 5. ПЛАСТБЕТОНЫ

Свойства и области применения пластбетонов определяются связующим, а также видом, качеством и количеством наполнителя. Использование наполнителей, наряду со снижением расхода связующих, придает пластбетонам требуемую прочность, деформативность, повышает химическую стойкость. Для наполнения используют природные и искусственные материалы.

В фенолформальдегидных и фурановых пластбетонах, отвержденных кислотными катализаторами, наполнители (известняки, доломиты и т. п.), реагирующие с кислотами, понижают прочность пластбетонов, такие смеси могут вообще не затвердеть. Хорошими наполнителями для пластбетонов кислотного отверждения являются кварцевые пески и изверженные горные породы (андезиты, диабазы и др.). Для пластбетонов на полиэфирных и эпоксидных смолах природа наполнителя не имеет решающего значения. Выбор наполнителей весьма широк и включает как перечисленные выше, так и карбонатные породы, асбест, тальк, бариты, сажу, керамзит, перлит и многие другие. Легкие наполнители дают возможность получать теплоизоляционные пластбетоны с малой объемной массой.

Небольшое количество наполнителя нарушает однородность смолы, и механическая прочность часто падает. С увеличением количества наполнителя прочность нарастает и при определенном содержании достигает максимума, превышающего показатели прочности чистой смолы. Оптимальное по прочности количество наполнителя (около 75—90%) для многих смол соответствует переводу смолы в состояние тонких ориентированных пленок. Прочность таких материалов определяется силами прилипания смол к поверхности наполнителя в большей степени, чем когезионными силами сцепления самой смолы. При избыточном количестве наполнителя смолы в смеси становится недостаточно для смачивания и связывания его отдельных частиц и механические показатели резко снижаются. Максимальные значения прочности песчаного пластбетона на мономере ФА соответствуют 12—14% содержания смолы, на немодифицированных эпоксидных

смолах — 14—18%. Оптимальное количество смолы в смеси зависит от ее вязкости и может быть снижено нагревом, прессованием и другими технологическими приемами.

От влажности наполнителя в большой степени зависят скорость полимеризации, конечные свойства пластбетонов, особенно отвержденных кислотами. При 2% влажности песка прочность при сжатии пластбетона на фуриловом спирте (при температуре 60° С) снижается на 30% по сравнению с пластбетоном на сухом песке, а при влажности 5—6% его вообще нельзя получить. Этот же состав при температуре 20° С не твердеет при влажности песка 2%. Для пластбетонов на полиэфирных смолах увеличение влажности песка до 3—4% приводит к пятикратному снижению прочности при сжатии.

Твердение пластбетонов на связующих с кислотным отверждением, особенно фурановых, является высокоэкзотермичным процессом, поэтому во избежание преждевременного схватывания массы в результате разогрева ограничивают разовый объем замесов. Приготовленную смесь сразу укладывают в формы или хранят в емкостях, обеспечивающих быстрый отвод тепла.

Кинетика твердения пластбетонов определяется их видом, составом и тепловлажностными условиями окружающей среды. Твердение пластбетонов легко регулировать и высокую прочность можно достигнуть в течение нескольких дней. При длительном хранении прочность постепенно нарастает с замедлением темпа. Так, прочность при сжатии эпоксидно-полиамидного пластбетона через пять месяцев твердения при нормальной температуре превышает прочность 28-суточного возраста примерно на 30%. Полимеризация резко ускоряется с повышением температуры, а время твердения сокращается до нескольких часов. Однако температуру нельзя повышать выше определенных значений во избежание термодеструкции полимера. К тому же ускоренная полимеризация сопровождается повышенной усадкой пластбетонов.

На процесс твердения и прочность пластбетона влияет влажность окружающей среды. Высокой чувствительностью к влажности воздуха при твердении обладают пластбетоны на основе фурилового спирта, фурфуролацетонового мономера и полиэфирных смол. Прочность эпоксидных составов при твердении меньше зависит от влажности воздуха.

Твердение пластбетонов сопровождается усадкой, вызванной перегруппировкой и уплотнением молекулярной структуры в процессе образования пространственных полимеров. Усадочные деформации затухают с окончанием твердения смолы. Для фенольных и фурановых смол усадочные явления обуславливаются также выделением воды в процессе твердения. Объемная усадка песчаного пластбетона на мономере ФА составляет 0,1—0,2%. Ненаполненные полиэфирмалеинаты (растворы в стироле) при отверждении дают усадку до 7—9%, однако после введения наполнителей она снижается до 0,3—0,5%. Эпоксидные составы при соответствующих наполнителях имеют усадочные деформации до 0,05—0,1%. Повышению усадки способствует совмещение эпоксидных смол с другими смолами.

Таблица 98

Влияние природы наполнителя на свойства пластбетона

Наполнитель	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²	Удельная ударная вязкость, кгс · см/см ²	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²
Пылевидный кварц	834	4,5	22,5
Стальной порошок	777	4,2	16,1
Кокс	694	3,3	11,0
Сажа	828	3,2	16,5
Тальк	426	2,7	12,8
Лёсс	445	2,5	9,7
Каолин	605	2,5	15,8
Алюминиевый порошок	350	4,0	9,0

Данные табл. 98 показывают влияние природы наполнителя на прочность композиций на эпоксидной смоле ЭД-6, пластифицированной дибутилфталатом и отвержденной полиэтиленполиамином. Высокую прочность имеют композиции с песком, стальным порошком. Менее эффективно применять наполнители, имеющие низкую прочность.

Волокнистые наполнители (стеклянное волокно, асбест, синтетическое волокно и др.), введенные в пластбетон, оказывают упрочняющее действие. Полученный материал — армопластбетон приобретает повышенные механические свойства. В табл. 99 приведены свойства полиэфирных композиций, наполненных порошкообразными и волокнистыми материалами.

Таблица 99

Влияние вида наполнителя на свойства пластбетона

Показатели	Порошкообразный минеральный	Рубленое стекловолокно	Асбест	Стеклоткань	Синтетическое волокно
Объемная масса, кг/м ³	1600—2250	1350—2000	1650	1500—2100	1240—1400
Предел прочности, кгс/см ² , при:					
сжатии	1260—1750	1050—2100	1550	1750—3500	1400—2100
изгибе	525—700	700—2800	560—700	2800—5600	700—840
растяжении	210—385	700—1750	315—490	2100—3500	315—420
Модуль упругости, кг/см ² · 10 ⁵	0,35—1,75	0,56—1,4	—	1,05—3,15	—
Удлинение, %	—	0,5—5	—	0,5—2	—
Коэффициент линейного расширения × 10 ⁻⁶	3,5—5	2—5	—	1,5—3	—

Плотная структура обеспечивает высокую морозостойкость пластбетонов. После 100 и 200 циклов замораживания и оттаивания пласт-

бетона на основе фурфуролацетонового мономера снижения веса не наблюдалось, а прочность понижалась в тех же пределах, что и при обычном выдерживании в воде.

Пластбетоны хорошо сопротивляются износу. Истираемость полиэфирного пластбетона равна $0,03\text{--}0,039 \text{ г/см}^2$, пластбетона на мономере ФА — $0,18 \text{ г/см}^2$. Наполнители с большой прочностью и твердостью (корунд, диабаз и т. п.) повышают стойкость пластбетона к истиранию.

Основным преимуществом пластбетонов по сравнению с цементными бетонами является высокое сопротивление действию различных химических реагентов (табл. 100). Химическая стойкость пластбетонов зависит от полноты отверждения связующего. Повышенную химическую стойкость придают пластбетонам графит и родственные ему материалы.

Т а б л и ц а 100

Химическая стойкость пластбетона

Материалы	Ориентировочная оценка (по 10-балльной шкале) химической стойкости к действию:					
	кислот	окислителей	щелочей	солей	растворителей	масел и нефтепродуктов
Пластбетоны на связующих:						
фенольных	9—10	3—4	5—7	10	7	8
фурановых	10	2	9	10	8	8
полиэфирных	8—9	6—7	3—4	8—10	4—5	7—9
эпоксидных	9	3	8	10	6—7	9
Бетон на портландцементе	1	1	9	5	5—7	5—6

Полиэфирные составы, армированные стекловолокном, применяют для изоляции емкостей под нефтепродукты. Железобетонные трубы с фенольной облицовкой по грунтованным поверхностям используют для транспортировки жидкостей (спиртов, серной кислоты с концентрацией до 50% и других реагентов) на химических предприятиях. Бетонные трубы, облицованные полиэфирными составами, применяют при устройстве канализационных коллекторов в гальваническом производстве; на красильных и целлюлозных предприятиях.

Широкое использование в строительстве сборного железобетона связано с необходимостью замоноличивания большого количества стыков различной конфигурации и сложности. Цементы не обеспечивают равнопрочности соединения и в настоящее время применяют конструкционные клеи (наполненные композиции на основе термоактивных смол). Наилучшей адгезионной способностью и совместимостью с бетоном обладают эпоксидные составы. Эпоксидные клеи холодного отверждения для соединения бетона пластифицируются

добавкой дибутилфталата (20—100% веса смолы) и отверждаются полиэтиленполиамином (10—15%). Для наполнения используют портландцемент или молотый песок в количестве до 200—300%. Прочность соединений бетонных элементов эпоксидными составами даже после 500 циклов попеременного замораживания и оттаивания превышает разрывную прочность самого бетона.

Глава XXI

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В последнее время получили развитие исследования в области элементоорганических соединений. Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны) — первые представители элементоорганических соединений, которые завоевали признание в различных областях промышленности благодаря ценному сочетанию комплекса свойств.

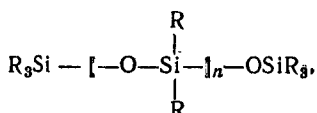
Мономерные кремнийорганические соединения, молекулы которых наряду с другими элементами содержат связанные между собой углерод и кремний, были впервые синтезированы в конце первой половины XIX в., но практического значения эти соединения не имели до конца 30-х годов XX в. Новая отрасль химии начала бурно развиваться, лишь когда работами советских ученых впервые были найдены пути получения технически ценных полимерных кремнийорганических продуктов.

Важным этапом в развитии химии высокомолекулярных кремнийорганических соединений явилось открытие нового класса полимеров — полиорганометаллсилоксанов, цепи молекул которых построены подобно цепям молекул неорганических силикатов из чередующихся атомов кремния, кислорода и металлов, а остальные валентности атомов кремния замещены полностью или частично органическими радикалами.

Полиорганосилоксаны по химическому составу и структуре занимают промежуточное место между органическими полимерами и силикатами. Кремнийорганические полимерные соединения могут быть линейными и пространственными. На концах цепей полимеров находятся триалкил (триарил)силоксановые группы. В общем виде структура кремнийорганических полимеров может быть представлена следующим образом.

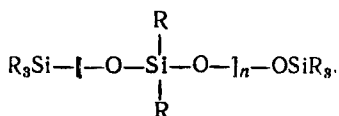
Линейная структура:

а) низкомолекулярные полиорганосилоксаны:



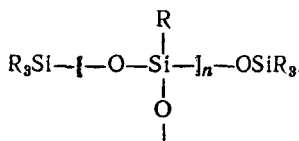
где n — небольшое число (2—10);

б) высокомолекулярные полиорганосилоксаны:



где n — большое число.

Пространственная структура:



Низкомолекулярные полиорганосилоксаны — это прозрачные жидкости, химически инертные, стойкие к окислению и нагреванию. Свойства их зависят от величины молекулярного веса и типа органического радикала, входящего в состав молекулы полимера. Гидролиз смесей ди-, моно- или трифункциональных алкиларилхлорсиланов или алкилэтоксисиланов дает жидкие полиорганосилоксаны.

Высокомолекулярные полиорганосилоксаны линейной структуры получают гидролизом или конденсацией дифункциональных соединений. Присутствие монофункциональных соединений резко сокращает длину цепи полимера, а наличие трифункциональных веществ приводит к образованию полимеров разветвленной структуры.

Высокомолекулярные пространственные кремнийорганические полимеры получают из смеси алкил(арил)хлорсиланов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты, то есть из смеси ди- и трифункциональных соединений. Метод получения кремнийорганических полимеров заключается в гидролизе и конденсации алкил(арил)хлорсиланов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты (первая стадия) и в отверждении полученных продуктов при нагревании (вторая стадия). Первоначальные продукты гидролиза и конденсации алкил(арил)хлорсиланов и замещенных эфиров ортокремневой кислоты с соотношением $\text{R}:\text{Si} < 1,5$ являются растворимыми вязкими жидкостями или твердыми веществами, пригодными для изготовления лаков и пропиточных составов.

Свойства полиорганосилоксанов зависят от химической структуры, формы и объема молекул. Силоксановая связь, содержащая $-\text{O}-$, характеризуется увеличенной гибкостью по сравнению со связями, содержащими $-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, потому что у атома кислорода нет никаких заместителей, препятствующих свободному вращению структурных единиц вокруг связи $\text{Si}-\text{O}$. Боковые группы также влияют на свойства полимеров. Увеличение размеров алифатического радикала повышает эластичность и растворимость в неполярных растворителях, снижает твердость и теплостойкость.

Термическая стабильность и стойкость к окислению кремнийорганических полимеров зависит от типа органического радикала, связанного с атомом кремния. Этильные, метильные и другие группы алифа-

тического ряда способны окисляться. Присутствие фенильной группы в макромолекуле заметно повышает ее устойчивость. На термоокислительную деструкцию полиорганосилоксанов, которая сопровождается окислением и отрывом органических групп, влияет введение добавок полиэлементоорганосилоксанов. Металл (алюминий, титан, олово) повышает стойкость к окислению при нагревании алифатических групп и снижает термостойкость полиорганосилоксанов с фенильными и винильными группами.

Полиорганосилоксаны используются в качестве масел, смазок, гидрофобизаторов, лаков, клеев, каучуков и термореактивных смол.

§ 1. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СМОЛЫ

Кремнийорганические (силиконовые или полиорганосилоксановые) смолы отличаются от других синтетических смол тем, что основная цепь макромолекул у них составлена не из атомов углерода, а из атомов кремния и кислорода. Связь между кремнием и кислородом (силоксановая связь) термически устойчивее, чем связь между атомами углерода. Поэтому кремнийорганические смолы обладают более высокой теплостойкостью, а органические радикалы придают им эластичность.

Отверждение кремнийорганических термореактивных смол происходит при нагревании. Катализаторы ускоряют этот процесс. В качестве катализаторов используют растворимые соли металлов (чаще всего нафтенаты), которые делятся на более активные (соли свинца, алюминия) и менее активные (соли железа, цинка, кобальта, марганца, титана); смеси солей активных и малоактивных металлов (с преобладанием последнего). Например, сиккатив может быть составлен из нафтенатов свинца (0,1 %) и цинка (2 %).

Кремнийорганические смолы отличаются относительно высокой термо- и химической стойкостью. Подобно кремнийорганическим маслам и жидкостям, смолы могут вступать при определенных условиях в реакции двойного обмена с органическими соединениями, имеющими активные функциональные группы. Кремнийорганические смолы водостойки (даже при нагревании).

Под действием концентрированной серной кислоты кремнийорганические смолы, особенно арилзамещенные, отщепляют углеводородные радикалы. При этом соотношение $R : Si$ значительно уменьшается. Олеум окисляет кремнийорганические смолы до SiO_2 . Сильные щелочи при нагревании постепенно разрушают кремнийорганические смолы. Легче разлагаются арилполисилоксаны.

Кремнийорганические смолы не окисляются кислородом воздуха даже при нагревании до 200—250° С. Дальнейшее нагревание приводит к термической деполимеризации кремнийорганических смол, сопровождающейся перегруппировкой полисилоксанов в соединения простейшего строения. Окисление кислородом при высоких температурах приводит к образованию SiO_2 и CO_2 .

Промышленность выпускает кремнийорганические лаки (К, КО, ЭФ и другие), компаунды, связующие, смолы. Кремнийорганические

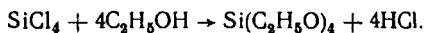
термореактивные смолы применяются с наполнителями и без них для изготовления изоляционных материалов — пресс-порошков, волокнитов и слоистых пластиков, лаков, эмалей, красок, пропиточных составов. Наиболее распространены полиметилфенил- и полиэтилфенилсилоксановые смолы. Они хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, в частности в толуоле, ксилоле, бензине и их смесях. Благодаря хорошей совместимости кремнийорганических смол с другими типами смол (фенолформальдегидными, полиэфирными и т. п.) широко используют также их модификации.

§ 2. ГИДРОЛИЗАТЫ ЭТИЛСИЛИКАТА

Гидролизаты этилсиликата — это кремнийорганические жидкости, представляющие собой смесь этилового эфира ортокремневой кислоты и продуктов его гидролиза различной степени конденсации. При взаимодействии этилсиликата с водой происходит гидролиз и гидролитическая поликонденсация, приводящая к образованию полиалкоксилосанов, которые обладают связующими свойствами.

Этилсиликат (тетраэтоксисилан) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, или этиловый эфир ортокремневой кислоты, бесцветная, легкоподвижная жидкость со слабым эфирным запахом, плотность — $0,9334 \text{ г/см}^3$, температура кипения при давлении 760 мм 168,3° С, легко перегоняется, со спиртом и эфиром смешивается в любых соотношениях, растворяется во многих органических растворителях. Этиловый эфир ортокремневой кислоты применяется для различных технических целей, служит для получения других кремнийорганических соединений.

Эфиры кремневой кислоты получают, главным образом, взаимодействием SiCl_4 или SiS_2 со спиртами, фенолами, оксидом этилена или алкилнитритами и переэтерификацией низших тетраэфиров высшими спиртами или фенолами, а также взаимодействием кремния или силицида магния со спиртами или фенолами. При взаимодействии четыреххлористого кремния с избытком этилового спирта образуется этилсиликат:

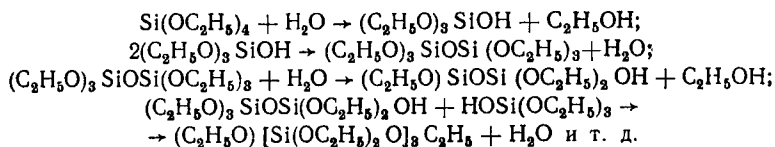


В зависимости от количества воды в этиловом спирте получается смесь алкоксилосанов различной степени конденсации, с различным содержанием кремния, силоксанового кислорода ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и этоксильных групп (табл. 101). С повышением количества кислорода содержание тетраэтоксисилана резко уменьшается: в этилсиликате-32 содержится около 70% тетраэтоксисилана, в этилсиликате-40 — не больше 15% (остальное — смесь полимерных алкоксилосанов), а в этилсиликате-50 тетраэтоксисилан отсутствует. Полимерные алкоксилосаны, содержащиеся в этилсиликате-32 и этилсиликате-40, имеют линейное строение, поэтому указанные этилсиликаты могут быть использованы в качестве вяжущих материалов только после дополнительного гидролиза и гидролитической конденсации, когда образуются разветвленные и сшитые молекулы.

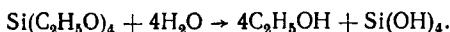
Состав этилсиликатов

Мольное соотношение Si : O : C ₂ H ₅	Содержание, вес. %			
	Si	Si в пересчете на SiO ₂	Этоксильных групп	Силоксанового кислорода
1 : 0,25 : 3,5	14,77	Этилсиликат-32 32,0	83,12	2,12
1 : 0,678 : 2,644	17,73	Этилсиликат-40 38,0	75,4	6,87
1 : 0,73 : 2,54	18,20	39,0	74,2	7,60
1 : 0,78 : 2,44	18,66	40,0	73,1	8,30
1 : 0,83 : 2,34	19,12	41,0	71,83	9,06
1 : 0,88 : 2,24	19,60	42,0	70,55	9,90

Химические свойства эфиров ортокремневой кислоты зависят от реакционноспособных связей Si—OR, они могут отщеплять алкоксильную группу под действием воды. Так, прибавление нескольких капель спирто-водной смеси к тетраэтоксисилану вызывает следующие реакции:



Реакция гидролиза сопровождается дальнейшей конденсацией образовавшихся силанов с образованием полиалкоксисилоксанов или, в конечном итоге, кремнекислоты:



В случае недостаточного количества воды в результате гидролиза тетраэтоксисилана образуются простейшие продукты гидролиза-конденсации — линейные полимеры. Так, например, при введении 0,5 моля воды на 1 моль тетраэтоксисилана основным продуктом реакции является гексаэтоксидисилоксан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{Si}_2\text{O}$, при введении 0,75 моля воды — декаэтоксидтетрасилоксан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{10}\text{Si}_4\text{O}_3$, а при введении 0,82 моля воды — тетрадекаэтоксисилоксан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{14}\text{Si}_6\text{O}_5$. В дальнейшем, вероятно, происходит гидролиз боковых алкоксигрупп с образованием разветвленных молекул.

Из рис. 70 видно изменение скорости гидролиза тетраэтоксисилана при температуре 65—70° С (4 моля воды на 1 моль тетраэтоксисилана). После гидролиза 94% этоксильных групп процесс гидролиза значительно замедляется.

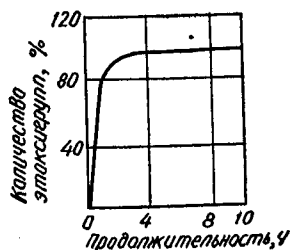


Рис. 70. Зависимость степени гидролиза тетраэтоксисилана от продолжительности гидролиза.

При постепенном добавлении воды к тетраэтоксисилану рост молекул происходит за счет удлинения или разветвления силоксанной цепи, а также сшивания молекул силоксановыми мостиками и образования полимера пространственной структуры. С уменьшением числа этоксильных групп вероятность эффективного столкновения с молекулами воды уменьшается, все больше остается воды, не вступившей в реакцию гидролиза.

Изменение вязкости тетраэтоксисилана в зависимости от количества прибавленной воды показано на рис. 71. При введении 2 молей воды на 1 моль тетраэтоксисилана смесь сохраняет постоянную вязкость в течение многих месяцев. При введении 4 молей воды вязкость смеси медленно увеличивается и лишь при введении 8 молей воды на 1 моль тетраэтоксисилана она возрастает довольно быстро. В конечном итоге гидролиз приводит к желатинизации вследствие образования пространственного высокомолекулярного полисилоксана, имеющего некоторое количество гидроксильных и этоксильных групп и прочно адсорбирующего воду и спирт.

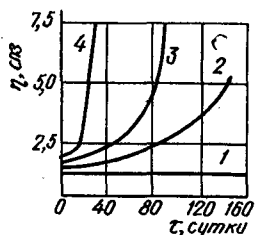
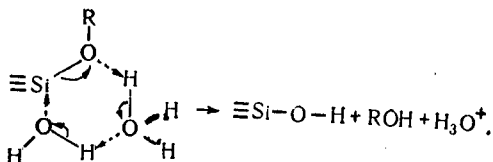


Рис. 71. Зависимость вязкости гидролизованного тетраэтоксисилана от количества воды и продолжительности гидролиза:

1—2 моля воды на 1 моль эфира; 2—4 моля воды на 1 моль эфира; 3—4,8 моля воды на 1 моль эфира; 4—8 молей воды на 1 моль эфира.

При действии дистиллированной воды на тетраэтоксисилан гидролиз протекает медленно. Кислоты и щелочи значительно ускоряют этот процесс.

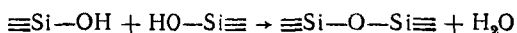
Кинетика и механизм процесса гидролиза тетраэтоксисилана, а также структура и свойства конечных продуктов реакции определяются величиной рН среды. В кислых растворах скорость реакции пропорциональна концентрации тетраэтоксисилана, кислоты и воды. Энергия активации процесса гидролиза равна 6,8 ккал/моль. Механизм гидролиза в кислой среде связывают с образованием промежуточного переходного комплекса, включающего ион гидроксония:



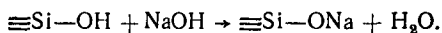
При изучении кинетики гидролиза тетраэтоксисилана установлено, что скорость процесса конденсации в кислой среде значительно превосходит скорость гидролиза, поэтому из смеси не удастся выделить гидроксилсодержащие продукты гидролиза. При снижении кислотности скорость гидролиза уменьшается.

Процесс гидролиза тетраэтоксисилана в щелочной среде отличается от гидролиза, протекающего в кислой среде. Скорость реакции пропорциональна концентрации только щелочи и тетраэтоксисилана,

но не воды. Гидролиз в щелочной среде является реакцией первого порядка при концентрации тетраэтоксисилана 0,936 *моль/л*. При концентрации 1,25 *моль/л* сразу же выпадает осадок, который отличается по структуре от кремнеполимера, образующегося при кислотном гидролизе. Параллельно с реакцией межмолекулярной конденсации



происходит и образование силанольных групп:



Способность тетраэтоксисиланов легко гидролизоваться с образованием поликремниевых эфиров или кислот и кремнезема, которые создают защитные поверхностные пленки или закупоривают поры материалов, защищая их тем самым от проникновения воды и других жидкостей, и обусловила широкое практическое их применение. Наиболее широко используют технический этилсиликат — сложную смесь этилового эфира ортокремниевой кислоты и продуктов его гидролиза с различной степенью конденсации.

Скорость гидролиза технического, частично гидролизованного этилсиликата, состоящего из смеси полиэтоксисилоксанов, отличается от скорости гидролиза чистого тетраэтоксисилана. Зависимость скорости гидролиза этоксигрупп в линейных полиэтоксисилоксанах от длины силоксановой цепи выражается следующим соотношением:

$$\begin{aligned} &[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}] : [(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{Si}_2\text{O}] : [(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_8\text{Si}_3\text{O}_2] : \\ &: [(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{n-1}] = 5 : 2 : 1 : 0,5. \end{aligned}$$

Наиболее технологичные растворы продуктов частичного гидролиза тетраэтоксисилана, отлагающие при испарении растворителя кремнезем, получают, вводя меньшее количество воды, чем теоретически требуется для этой реакции. Часть этилсиликата превращается в конденсированный полимерный материал, который способствует адгезии и сохраняет эластичность пленки кремнезема после улетучивания растворителя. Дополнительное количество воды, необходимое для завершения гидролиза, впоследствии поглощается из атмосферы. В ходе гидролиза в тонком слое интенсивно протекают процессы поликонденсации силанольных групп в новые силоксановые связи с образованием поликремневых кислот с трехмерной пространственной структурой.

В качестве растворителей для получения частично гидролизованного тетраэтоксисилана лучше применять этиловый спирт или ацетон, а в качестве катализатора — неорганические кислоты, например HCl. Однако свежеприготовленные растворы не пригодны для использования. Только после некоторого времени «созревания» гидролизатов тетраэтоксисилана происходит более глубокий гидролиз и конденсация с образованием высокомолекулярных поликремниевых эфиров. Скорость «созревания» в основном зависит от содержания в растворе воды и катализатора, а также от температуры, при которой готовится и хранится гидролизат. Наиболее удобными по времени «созревания» и по технологическим свойствам являются растворы, содержащие

2—3 моля воды на 1 моль тетраэтоксисилана. Влияние различных катализаторов на время созревания растворов тетраэтоксисилана в 98%-ном этиловом спирте, содержащих 2—4 моля воды на 1 моль тетраэтоксисилана, показано в табл. 102. Концентрация используемого раствора гидролизованного тетраэтоксисилана может колебаться от 2 до 50%.

Таблица 102

**Влияние различных катализаторов на время «созревания»
растворов тетраэтоксисилана**

Катализаторы	Время созревания раствора
Без катализатора	2 месяца
Анилин	20 суток
<i>n</i> -Фенилендиамин	11 суток
Пиридин	5 суток
Концентрированные неорганические кислоты (HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄)	
0,15 мл на 100 мл раствора	18—20 ч
0,6 мл на 100 мл раствора	1—3 ч

Отечественная промышленность выпускает этилсиликат двух марок — этилсиликат-32 (МРТУ-02-415—67) и этилсиликат-40 (МРТУ-02-482—68), отличающихся содержанием тетраэтоксисилана и этосильных групп. Основные свойства их следующие:

	Этилсиликат-32	Этилсиликат-40
Плотность при 20° С, г/см ³	1,0	1,04—1,07
Вязкость при 20° С, сст	1,6	3,5—6,0
Содержание, вес. %		
SiO ₂	30—34	40±2
HCl, не более	0,1	0,1
тетраэтоксисилан . .	50—65	8,0—15,0

Этилсиликат указанных марок применяют, главным образом, в качестве связующего при изготовлении литейных форм для точного литья, в производстве чугуновых и стальных отливок — как компонент противопригарных красок и как связующее для изготовления стержней, подвергающихся действию высокой температуры. В последнее время внимание литейщиков привлекает этилсиликат-50 с содержанием кремния 50—54% в пересчете на SiO₂.

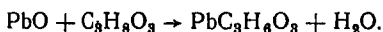
Этилсиликат используют в текстильной промышленности для безусадочной отделки шерстяных тканей, уменьшения усадки ковровых изделий и придания им стойкости к гниению и действию пыли, а также в строительстве для создания гидрофобных строительных материалов, обработки окрашенных поверхностей зданий, пропитки бетона с целью уменьшения его пористости, в качестве связки для высокоогнеупорных материалов (карбида кремния, корунда, муллита, силлиманита, силиката циркония) и в производстве синтетических алмазов для увеличения срока их службы.

Этилсиликат применяется в стекольной и керамической промышленности для просветления оптических стекол (достигается высокая прочность и чистота поверхности), нанесения светорассеивающего слоя на баллоны электроламп накаливания, в качестве связующего для изготовления керамических масс, стойких к сильно агрессивным средам и обладающих повышенной механической прочностью, термостойкостью и высокими диэлектрическими показателями. Пленки на основе этилсиликата защищают от коррозии детали из различных металлов и сплавов.

§ 3. ГЛЕТГЛИЦЕРИНОВЫЙ ЦЕМЕНТ

Глетглицериновый цемент готовят смешиванием тонкоизмельченного свинцового глета (ГОСТ 5539—50) с техническим глицерином до консистенции густого теста, которое схватывается в течение 30—40 мин, а через несколько часов затвердевает, достигая предела прочности при сжатии до 400 кгс/см^2 . Изменение оптимальной консистенции теста (Ж/Т) сильно сказывается на прочности, например, увеличение Ж/Т с 20 до 25% снижает семидневную прочность образцов глетглицеринового цемента с 360 до 100 кгс/см^2 . При одночасовой термообработке при 150°C цемент приобретает максимальную прочность.

Разбавление глицерина водой позволяет значительно ускорить процессы схватывания и твердения и уже через сутки после затворения достичь 75% от максимальной прочности (рис. 72). Сроки схватывания глетглицеринового цемента связаны с вязкостью затворителя — глицерина, то есть с изменением условий, в которых происходит реакция твердения вяжущего. По-видимому, именно высокой вязкостью глицерина можно объяснить тот факт, что, будучи химически активным, 100%-ный глицерин медленнее взаимодействует с PbO . Максимальную прочность имеет глетглицериновый цемент, затворенный глицерином примерно 85%-ной концентрации (рис. 72). Установлено, что при взаимодействии свинцового глета и глицерина образуется глицерат свинца $\text{PbC}_8\text{H}_6\text{O}_8$:



При нагревании глицерат свинца разлагается в два этапа (250 и 295°C) с выделением тепла и образованием металлического свинца

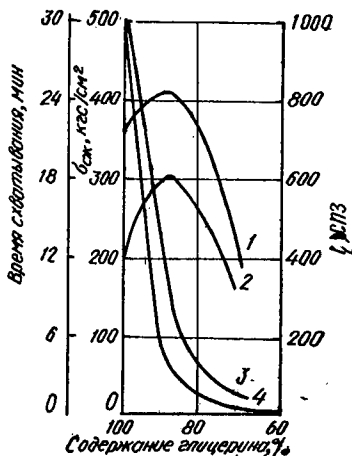


Рис. 72. Зависимость физико-механических характеристик глетглицеринового цементного камня от содержания глицерина в затворителе:

1 — прочность при сжатии в возрасте 7 суток; 2 — прочность при сжатии в возрасте 1 суток; 3 — время схватывания; 4 — вязкость водоглицеринового затворителя.

и углерода, при 330° С образовавшийся свинец плавится, а при 360—420° С выгорает углерод. Далее свинец окисляется до глета.

Использование глетглицеринового цемента связано с хорошей адгезией его к металлу. Так, адгезия глетглицеринового цемента к ст. 3 составляет 35 кгс/см² по прочности склеенных им цилиндрических оправок. Глетглицериновый цемент является быстротвердеющим вяжущим, которое используют для склеивания металлических и фарфоровых материалов, в качестве замазки, для футеровки различных аппаратов, работающих при повышенных температурах (до 250° С) в условиях воздействия воды, соляной кислоты любой концентрации и разбавленной серной кислоты.

ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Несмотря на разнообразие состава и назначения вяжущих материалов важнейшим среди них остается портландцемент.

За счет увеличения мощности предприятий, ускорения научно-технического прогресса планируется значительно увеличить выпуск цемента. Ассортимент цемента должен быть рассчитан на удовлетворение запросов различных отраслей народного хозяйства. При этом развитие отрасли направлено на увеличение выпуска бездобавочных цементов высоких марок, специфические свойства которых определяются минералогическим составом, вводом небольших количеств легирующих добавок при обжиге и модифицирующих при помоле. Среди цементов, имеющих добавки, особое место занимает быстротвердеющий шлакопортландцемент.

Научно-техническая революция требует более широкого внедрения в цементную промышленность наиболее прогрессивных и экономичных технологических процессов подготовки сырья, обжига клинкера и помола цемента, применения средств автоматизации, вычислительной техники, современных способов управления производством.

Решение этой задачи сводится к разработке следующих основных проблем:

- созданию принципиально новых способов обжига и помола клинкера, интенсификации этих процессов;
- внедрению комплекса оборудования для пылеулавливания и возврата пыли в печные агрегаты;
- разработке и внедрению помольных агрегатов производительностью 200—250 $m^3/ч$;
- расширению сырьевой базы цементной промышленности, главным образом за счет использования отходов и попутных продуктов других производств, природных материалов типа базальтов и др.;
- внедрению сухого способа производства при широком использовании весового метода дозировки сырья и совершенных способов корректирования сырьевой смеси;
- усовершенствованию технологии производства высокопрочных и других видов специальных цементов;
- внедрению в практику промышленности автоматизированных систем управления цементным производством (АСУ).

Среди теоретических проблем, имеющих первостепенное значение для дальнейшего развития технологии производства портландцемента, следует в первую очередь назвать вопросы дальнейшего изучения фазового состава клинкера и процессов твердения портландцемента. Особое значение имеет изучение структуры трехкальциевого силиката, его тонких превращений при нагреве и охлаждении и твердых растворов на его основе.

В последнее время внимание исследователей было сосредоточено на вопросах механизма твердения вяжущих материалов. Хотя значение этого вопроса, как и значение раскрытия любого закона природы, трудно переоценить, все же следует отметить, что еще не решены технические проблемы направленного «синтеза прочности» цементного камня в процессе твердения, получения изделий с заданными свойствами. Мало работ ведется по устранению основного недостатка портландцементного камня — значительного расхождения между прочностью при сжатии и разрыве. В связи с этим первостепенное значение приобретает армирование цементного камня различными волокнистыми наполнителями (например, стекловолокном соответствующего состава), разработка добавок, способствующих развитию в цементном камне волокнистых форм гидросиликатов кальция, образованию сростков и т. д.

Большое значение имеет разработка новых составов декоративных цементов, особенно цветных. Необходимо создать вяжущие материалы ярких цветов, не дающие высолов при твердении.

Актуальными остаются проблемы охлаждения и использования в цементном производстве доменных шлаков. В производстве воздушной извести и строительного гипса основное место должны занимать расширение масштабов выпуска, коренное улучшение качества продукции, снижение себестоимости.

В частности, необходимо заменить периодически действующие обжиговые агрегаты на непрерывнодействующие. На известковых заводах целесообразно использовать печи с кипящим слоем, вращающиеся печи, а также шахтные печи для обжига мелочи. В ряде случаев на одном заводе могут быть использованы печи различных конструкций для пофракционного обжига известняков. Наряду с гашением необходимо шире использовать тонкий помол извести с небольшими добавками замедлителей гашения типа органических ПАВ или гипса.

Для производства строительного гипса надо шире применять варочные котлы непрерывного действия, работающие под некоторым избыточным давлением, с тем, чтобы в составе готовой продукции была как β -, так и α -модификация полуводного гипса, что дало бы возможность сочетать положительные свойства обеих модификаций: повышенную прочность α -формы и способность сохранять форму под нагрузкой β -модификации.

Перспективным классом вяжущих материалов являются фосфаты. Этим соединениям, используемым в различных отраслях техники, уделяется в последнее время значительное внимание. Интенсивно развиваются исследования полимерных фосфатов, получаемых при

низких температурах, но затем работающих при 1500° С и выше. Однако механизм твердения фосфатных систем еще не разработан. Неясным остается вопрос зависимости прочностных характеристик систем от состава полифосфатов. Нет рекомендаций по получению материалов на основе смесей оксидов и ортофосфатной кислоты, дифференцированной технологии получения фосфатных связок различного назначения.

Весьма перспективным для техники является вяжущий материал из серии гидролизатов тетраэтоксисилана (этилсиликата), состоящий из растворимого стекла и этилсиликата, взятых в различной пропорции. Этот вяжущий материал условно назван В. А. Матвеевым «кремнийорганическим силикатом». Материал растворяется в воде и содержит значительно больше SiO_2 по сравнению с обычными марками жидкого стекла, и поэтому может быть основой высококислотоупорных материалов. Однако о составе, свойствах и областях применения этого вяжущего материала накоплен лишь незначительный материал. Не обоснованы пропорции в смесях жидкого стекла и этилсиликата, гидролиз последнего в вязкой среде с высоким рН. Нет рекомендаций по составу кислотоупорных наполненных композиций на основе кремнийорганического силиката, кладочных растворов для стеклянных блоков и др.

Очень важно изучить долговечность, морозостойкость, прочность бетонов и растворов на органических вяжущих. Не исследованы приконтактные взаимодействия органических полимеров с заполнителями и влияние различного рода модифицирующих добавок на их свойства. Следует подробнее изучить полимерцементные композиции, их физико-химические и технико-экономические характеристики.

Необходимо отметить перспективность использования шлакощелочных вяжущих материалов для получения высокопрочных бетонов (марки 800—1000), стойких в морской воде.

Вполне определенный интерес представляет изучение серы в качестве вяжущего материала. Это вяжущее может быть широко использовано при устройстве полов в цехах молочных заводов, а также для других целей.

Что же касается вопросов общей теории вяжущих материалов, то необходимо шире использовать для их изучения методы химической кинетики, моделирования, расчеты на ЭВМ, математическую статистику, современные физико-химические методы исследования. Одной из важнейших задач в научной и производственной работе в области вяжущих материалов является тесная связь разрабатываемых технологических схем, агрегатов и способов производства с вопросами охраны окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959.
- Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., «Наука», 1968.
- Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М., Госхимиздат, 1955.
- Архипов И. И. Механизированное производство и применение самана в сельском строительстве. М., Госстройиздат, 1963.
- Астреева О. М. Петрография вяжущих материалов. М., Госстройиздат, 1959.
- Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., «Высшая школа», 1969.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedlov-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1972.
- Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960.
- Балалаев Г. А., Медведев В. М., Мощанский Н. А. Защита строительных конструкций от коррозии. М., Стройиздат, 1966.
- Батитон У. Химия и технология извести. М., Стройиздат, 1972.
- Бленкс Р., Кеннеди Г. Технология цемента и бетона. М., Промстройиздат, 1957.
- Бобров Б. С., Горбатов Ю. Е., Кондрашенков А. А., Эцельбаум М. Б. Плавленные клинкера, получаемые в электродуговых печах, и цементы на их основе. Стройиздат, 1966.
- Боженое П. И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. М.-Л., Госстройиздат, 1963.
- Боженое П. И., Кавалерова В. И., Сальникова В. С., Суворова Г. Ф., Холопова Л. И. Цементы автоклавного твердения и изделия на их основе. М.-Л., Госстройиздат, 1963.
- Боженое П. И., Холопова Л. И. Цветные цементы и их применение в строительстве. Л., Стройиздат, 1968.
- Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевич Э. Я. Кремнеэлементоорганические соединения. М., «Химия», 1966.
- Брусиловский Г. В. Производство извести. М., Госхимиздат, 1954.
- Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакция в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
- Будников П. П. Химия и технология строительных материалов и керамики. Л., Стройиздат, 1965.
- Будников П. П. Химия и технология силикатов. Киев, «Наукова думка», 1964.
- Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М., «Металлургия», 1971.
- Бутт Ю. М., Окорочков С. Д., Сычев М. М., Тимашев В. В. Технология вяжущих веществ. М., «Высшая школа», 1965.
- Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М., Стройиздат, 1965.
- Бутт Ю. М., Куатбаев К. К. Долговечность автоклавных силикатных бетонов. М., Стройиздат, 1966.
- Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М., «Высшая школа», 1973.
- Ведь Е. И., Бакланов Г. М., Жаров Е. Ф. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов. Киев, «Будівельник», 1966.
- Виноградов Б. П. Сырье для производства автоклавных силикатных бетонов. М., Стройиздат, 1966.
- Волженский А. В., Стамбулко В. И., Ферронская А. В. Гипсоцементопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. М., Стройиздат, 1971.
- Волженский А. В., Буров Ю. С., Виноградов Б. Н., Гладких К. В. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. М., Стройиздат, 1969.

- Волженский А. В., Ферронская А. В. Гипсовые вяжущие и изделия. М., Стройиздат, 1974.
- Волконский Б. В., Макишев С. Д., Штейерт Н. П. Технические, физико-механические и физико-химические исследования цементных материалов. Л., Стройиздат, 1972.
- Волконский Б. В., Коновалов П. Ф., Макашев С. Д. Минерализаторы в цементной промышленности. Л., Стройиздат, 1964.
- Волконский Б. В., Лойко Л. М., Лингузов К. Б., Морозов М. П. Производство цемента по сухому способу. М., Стройиздат, 1971.
- Волков М. И., Борщ И. М., Королев И. В. Дорожно-строительные материалы. М., «Транспорт», 1965.
- Галабутская Е. А. Система глина—вода. Львов (Львов. политехн. ин-т). 1962.
- Гезенцевей Л. Б. Асфальтовый бетон. М., Стройиздат, 1964.
- Голынок-Вольфсон С. Л., Сычев М. М., Судакас Л. Г., Скобло Л. И. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. М.—Л., «Химия», 1968.
- Горшков В. С., Тимашев В. В. Физико-химические методы исследования вяжущих веществ. М.—Л., «Высшая школа», 1964.
- Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло. М., Промстройиздат, 1956.
- Грим Р. Э. Минералогия и практическое использование глин. М., «Мир», 1967.
- Данюшевский С. И., Егоров Г. Б., Белов Л. В., Никифоров Ю. В. Основы приготовления портландцементных сырьевых смесей. М., Стройиздат, 1971.
- Денйсов Н. Я. Инженерная геология. М., Госстройиздат, 1960.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. М., Metallurgizdat, 1962.
- Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
- Журавлев В. Ф. Силикаты, стапнаты и германаты, их состав и вяжущие свойства. Труды сессии ВНИИТО о достижениях науки в области силикатов. М.—Л., Промстройиздат, 1946.
- Зевин А. С., Хейкер М. В. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. М., Стройиздат, 1965.
- Кардашев Д. А. Синтетические клеи. М., «Химия», 1968.
- Кинд В. В. Коррозия цемента и бетона в гидротехнических сооружениях. М., Госэнергоиздат, 1955.
- Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. М., Физматгиз, 1959.
- Кравченко И. В. Расширяющиеся цементы. М., Госстройиздат, 1962.
- Кравченко И. В., Власова М. Т., Юдович Ю. Э. Высокопрочные и особобыстротвердеющие портландцементы. М., Стройиздат, 1971.
- Кравченко И. В. Глиноземистый цемент. М., Госстройиздат, 1961.
- Крешков А. П. Кремнийорганические соединения в технике. М., Госхимиздат, 1956.
- Куатбаев К. К., Пужанов Г. Т. Строительные материалы на жидком стекле. Алма-Ата, «Казахстан», 1968.
- Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1968.
- Кузнецов А. М. Технология вяжущих веществ и изделий из них. М., «Высшая школа», 1963.
- Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966.
- Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. М., Госстройиздат, 1961.
- Лысихина А. И. Дорожные покрытия и основания с применением битумов и дегтей. М., Автотрансиздат, 1962.
- Лясс А. М. Быстротвердеющие формовочные смеси. М., «Машиностроение», 1965.
- Мак И. Л., Ратинов В. Б., Силенок С. Г. Производство гипса и гипсовых изделий. М., Госстройиздат, 1961.
- Манжурнет В. В. Виробництво місцевих в'язучих матеріалів. К., Держтехвидав УРСР, 1954.

- Мельник М. Т., Берхоер И. Д., Ковалев Ю. С. Расчеты сырьевых смесей и материального баланса цементного завода. Киев, «Вища школа», 1972.
- Матвеев М. А., Смирнова К. А. Пористые силикатные изделия. М., Гостройиздат, 1956.
- IV Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1964.
- V Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1973.
- Миронов С. А., Малинина Л. А. Ускорение твердения бетона. М., Стройиздат, 1964.
- Монастырев А. В. Производство извести. М., Стройиздат, 1972.
- Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов. М., Стройиздат, 1971.
- Некрасов К. Д. Жароупорный бетон. М., Промстройиздат, 1957.
- Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М., «Химия», 1966.
- Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев, «Наукова думка», 1968.
- Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
- Окороков С. Д. Вяжущие свойства титанатов и марганитов 2-й группы периодической системы. Сб.: Химия и практическое применение силикатов. М., 1960.
- Пашенко А. А., Воронков М. Г. Кремнеорганические защитные покрытия. Киев, «Техніка», 1969.
- Печуро С. С. Производство гипсовых и гипсобетонных изделий и конструкций. М., «Высшая школа», 1971.
- Рыбьев И. А. Технология гидроизоляционных материалов. М., «Высшая школа», 1964.
- Рояк С. М., Рояк С. Г. Специальные цементы. М., Стройиздат, 1969.
- Руденская И. М., Руденский А. В. Реологические свойства битумов. М., «Высшая школа», 1967.
- Сатарин В. И., Сыркин Я. М., Френкель М. Б. Быстротвердеющий шлакопортландцемент. М., Стройиздат, 1970.
- Сатарин В. И. Современные цементные заводы. М., Стройиздат, 1967.
- Сычев М. М., Корнеев М. М., Федоров Н. Ф. Алит и бедит в портландцементном клинкере. М., Стройиздат, 1965.
- Скупин Л. Полимерные растворы и пластбетоны. М., Стройиздат, 1967.
- Соломатов В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны. М., Стройиздат, 1967.
- Справочник по производству цемента. М., Гостройиздат, 1963.
- Справочник по производству гипса. М., Гостройиздат, 1963.
- Субботкин М. И., Курицына Ю. С. Кислотоупорные бетоны и растворы. М., Стройиздат, 1967.
- Татевский В. М. Квантовая механика и теория строения молекул. М., Изд-во МГУ, 1965.
- Тейлор Х. Ф. Химия цементов. М., Стройиздат, 1969.
- Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М., «Наука», 1967.
- Торопов Н. А. Химия цементов. М., Промстройиздат, 1956.
- Торопов Н. А., Булак Л. Н. Кристаллография и минералогия. М., Стройиздат, 1972.
- Ульянов А. А., Тихонов В. А., Ведь Е. И., Литвинов Э. С. Формовочный гипс. Киев, «Будівельник», 1970.
- Хигерович М. И. Гидрофобный цемент. М., Промстройиздат, 1957.
- Шестоперов С. В. Дорожно-строительные материалы. М., «Высшая школа», 1969.
- Шестоперов С. В. Долговечность бетона. М., «Транспорт», 1969.
- Шпынова Л. Г. Микроструктура и прочность цементного камня. Львов, Изд-во Львовского университета, 1966.
- Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
- Юнг В. В. Основы технологии вяжущих веществ. М., Промстройиздат, 1961.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Раздел I. Общие сведения	5
Глава I. История развития производства и применения вяжущих материалов	5
Глава II. Методы исследования в технологии вяжущих материалов	14
Глава III. Строение вещества и природа вяжущих свойств	26
Раздел II. Гидратационные вяжущие материалы	72
Глава IV. Гипсовые вяжущие вещества	72
Глава V. Воздушная известь	112
Глава VI. Магнезиальные вяжущие вещества	139
Глава VII. Гидравлическая известь	148
Глава VIII. Романцемент	153
Глава IX. Портландцемент	156
Глава X. Пуццолановые цементы	299
Глава XI. Шлаки и шлаковые цементы	310
Глава XII. Глиноземистый цемент	333
Глава XIII. Расширяющиеся цементы	343
Глава XIV. Автоклавные материалы	346
Раздел III. Коагуляционные вяжущие материалы	356
Глава XV. Глины	356
Глава XVI. Битумные и дегтевые вяжущие	372
Раздел IV. Поликонденсационные (полимеризационные) вяжущие материалы	391
Глава XVII. Растворимое стекло и вяжущие на его основе	391
Глава XVIII. Серный цемент	399
Глава XIX. Фосфатные цементы	404
Глава XX. Органические вяжущие материалы	411
Глава XXI. Элементоорганические вяжущие материалы	427
Пути дальнейшего развития производства и исследования вяжущих материалов	427
Литература	440

Пашенко Александр Александрович,
Сербин Владимир Петрович,
Старчевская Елена Александровна

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Под общей редакцией проф. А. А. Пашенко

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования УССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических институтов и факультетов

Издательское объединение «Вища школа»
Главное издательство

Редакторы М. П. Гумен, Н. А. Микитюк
Литредактор В. П. Левчук
Переплет художника Г. И. Линева
Художественный редактор Е. Н. Прокофьев
Технический редактор И. И. Каткова
Корректоры С. Е. Шапиро, Т. В. Ковтун

Сдано в набор 2. 01. 1975 г. Подписано к печати 24.07.1975 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 3. Печ. л. 27,75.
Уч.-изд. л. 32,87. Тираж 10 000. Изд. № 1994. БФ 08131.
Цена 1 р. 12 к. Зак. № 5-51.

Главное издательство издательского объединения «Вища школа»,
252054, Киев, 54, ул. Гоголевская, 7.

Книжная фабрика им. М. В. Фрунзе Республиканского производственного объединения «Полиграфнига» Госкомиздата УССР.
Харьков, Донец-Захаржевская, 6/8.